

Vergleich unterschiedlicher Messmethoden zur Beurteilung der Potenz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel

Dissertation zur Erlangung des natur-
wissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität
Würzburg



vorgelegt von
Joanna Ruppel

Würzburg 2007

Eingereicht bei der Fakultät für
Chemie und Pharmazie am:

1. Gutachter der Dissertation:

2. Gutachter der Dissertation:

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Datum der Aushändigung der Doktorurkunde:

Meiner Familie

Die Dinge sind nie so, wie sie sind.

Sie sind immer das, was man aus ihnen macht.

Jean Anouilh

Danksagung

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

Danken möchte ich allen, die mich während der Zeit am Lehrstuhl fachlich und privat unterstützen und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders danken möchte ich:



meinem Doktorvater Herrn Prof. Zimmermann für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die überlassene Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit. Dank der von ihm geschaffenen hervorragenden Rahmenbedingungen bei der Arbeit sowie seiner korrekten und verlässlichen Art konnte ich Promotion und Familienplanung gut vereinbaren.



meinen lieben Kollegen, die für ein tolles und produktives Arbeitsklima gesorgt haben, davon insbesondere

- ☺ Anne-Kathrin Müller für die vertrauensvolle, harmonische Zusammenarbeit, den offenen Wissensaustausch und ihre Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit.
- ☺ Christian Pabel, der mir vom ersten Semester an bis zum Ende der Promotion ein treuer und kompetenter Weggefährte war auf den ich mich stets verlassen konnte.
- ☺ Stefanie Weber für die lustigen Gespräche während langer Zugspannungsmessungen sowie die Übernahme von Aufgaben bei der Kooperation mit der Firma Degussa.
- ☺ Dirk Leutner für den unermüdlichen Einsatz bei gemeinschaftlichen Aufgaben, das Vermessen meiner Proben mit der Ringscherzelle sowie die vielen Süßigkeiten in der Kaffeerrunde.
- ☺ Wehad Ibrahim für ihre einfühlsame Art und viele guten Tipps im privaten Bereich.
- ☺ Dr. Margit Jaser, Dr. Georg Althaus und Dr. Sabine Dünisch für die Einweisung in diverse Messgeräte und die fachliche Unterstützung am Anfang der Promotion.



den festen Mitarbeitern des Lehrstuhls Christine Schneider, Doris Moret und Dr. Sascha Zügner für die stets gute Zusammenarbeit sowie „materielle“, fachliche und persönliche Unterstützung.



den Mitarbeitern der Werkstatt für die schnelle Hilfe bei technischen Problemen.



Frau Elisabeth Meyer-Natus und Herrn Prof. Georg Krohne vom Theodor-Boveri-Institut der Universität Würzburg für die Unterstützung am REM.



der Firma Evonik Degussa GmbH für die finanzielle Unterstützung.



Herrn Dr. Claus-Peter Drexel für den Wissensaustausch und das Korrekturlesen diverser Manuskripte sowie die sehr nette Zusammenarbeit.



Der Firma Cerestar für das Bereitstellen von Maisstärke.



Frau Richter von der Firma Zeppelin für das Ermöglichen des Messtages an der Ringscherzelle.



Silke Heydt, Stefanie Weber, Dirk Leutner und Herrn Dr. Drexel für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit und zahlreiche Verbesserungsvorschläge.

Im privaten Bereich möchte ich vor allem meinen Eltern für die uneingeschränkte Unterstützung meiner Studien sowie meinem Mann Manuel für seine Zuversicht und seinen Optimismus danken.

Abkürzungen und Symbole

a	Abstand [m]
a_0	Kontaktabstand [m]
A_{AA}	Hamakerkonstante zwischen Adsorbat und Adsorbat [J]
A_{AT}	Hamakerkonstanten zwischen einem Adsorbat und einem Trägerpartikel [J]
AFM	Atomic Force Microscope
A_H	Hamakerkonstante [J]
A_M	Fläche des Messkörpers [m ²]
a_r^2	Kontaktfläche zwischen zwei Rauigkeiten [m]
A_{TT}	Hamakerkonstante zwischen zwei Trägerpartikeln [J]
AUC	area under the curve = Fläche unter der Kurve
b	Abstand zwischen der Oberfläche eines dem 3-Punkte-Kontakt benachbarten Adsorbates und der Oberfläche des gegenüber liegenden Trägerpartikels [m]
D	Durchmesser [m]
DEM	Discrete Element Method
E	Young-Modulus [Pa]
E_i	Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Zugspannungsmessung [cm]
EtOH	Ethanol
F_{ad}	Adhäsionskraft [N]
F_{AT}	Haftkraft zwischen Adsorbat und Träger [N]
f_c	Schüttgutfestigkeit [Pa]
ff_c	Fließfähigkeit [-]
FRM	Fließregulierungsmittel
F_{TT}	Van-der-Waals-Kraft zwischen zwei Trägerpartikeln [N]
F_{vdW}	Van-der-Waals-Kraft [N]
F_{yAT}	Haftkraftkomponente der Haftkraft zwischen Adsorbat und Träger in y-Richtung [m]
g	Erdbeschleunigung [m/s ²]
H	Härte [Pa]
HF	Hausner-Faktor [-]
h_z	Höhe des Messzylinders bei der Zugspannungsmessung [cm]
I-M	Integral des Drehmomentes [Nms/g]
k	Koordinationszahl
m	Masse [g]
MAIC	Magnetically assisted impaction coater

MAX	Maximalwert der Zugspannung
n	Anzahl
N_A	Anzahl der Adsorbate auf der Trägeroberfläche
P_{St}	standardisiert eingebrachte Leistung [J/(s·g)]
R	Partikelradius [m]
r	Radius einer Rauigkeit bzw. eines Adsorbates bzw. des Schüttgutkegels bei der Messung des Böschungswinkels [m]
REM	Raserelektronenmikroskop
rh	Relative Feuchte
rms	root mean square
RSA	Random Sequential Adsorption
s	Abstand zwischen der Oberfläche und der Oberfläche eines gegenüber liegenden Trägerpartikels im Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell [m]
S_A	Fläche auf der sich ein Adsorbat befindet [m ²]
S_{AF}	Fläche des Auszählfeldes bei der Bildanalyse der REM-Bilder [m ²]
S_D	Fläche des Dreiecks, das von 3 Adsorbaten aufgespannt wird [m ²]
SPT	Sevilla Powder Tester
t	Zeit [s]
t_b	Brückenzerstörungszeit [s]
t_m	Massenausflusszeit [s]
TCP	Tricalciumphosphat
v	Drehzahl des Rührers [U/min]
$V_{Schütt}$	Schüttvolumen [cm ³]
V_{Stampf}	Stampfvolumen [cm ³]
V_z	Volumen des Messzylinder-Aufsatzes [cm ³]
w	Adhäsionsarbeit [N/m]
w^*	Brucharbeit [N/m]
x	halber Abstand zwischen zwei Adsorbatmittelpunkten [m]
x_0	Strecke der Seitenhalbierenden von der Adsorbatoberfläche bis zum Schnittpunkt der Seitenhalbierenden im 3-Punkte-Modell [m]
x_1	halber Abstand zwischen zwei Adsorbatoberflächen [m]
y	Abstand zwischen zwei Trägerpartikeln [m]
z	Abstand zwischen dem Mittelpunkt eines Nachbaradsorbates 2ter Ordnung und dem Mittelpunkt des 3-Punkte-Kontaktes [m]
α	halber Innenwinkel des gleichseitigen Dreiecks im 3-Punkte-Modell [°]
α_B	Böschungswinkel [°]
α_i	„intrinsische Adhäsivität“ [N/m ²]

$\gamma_{1,2}$	Grenzflächenenergie [N/m]
$\Delta\gamma$	effektive Grenzflächenenergie [N/m]
ε	Porosität [-]
ε_1	Porosität der Pulverprobe nach dem Einsieben in den Messzylinder vor der Zugspannungsmessung [-]
ε_2	Porosität der Pulverprobe nach dem Eintauchvorgang des Messkörpers bei der Zugspannungsmessung [-]
λ	Verhältnis des Aggregat-Radius zum Partikel-Radius [-]
λ_p	Horizontallastverhältnis [-]
ρ	Oberflächenbelegung eines Trägerpartikels durch Adsorbate [-]
ρ_n	Stampfdichte nach n Stampfbewegungen [kg/m ³]
ρ_s	Feststoffdichte [kg/m ³]
ρ_{sch}	Schüttdichte [kg/m ³]
ρ_{Stampf}	Stampfdichte [kg/m ³]
ρ_{∞}	Dichte nach unendlich vielen Stampfbewegungen [kg/m ³]
σ	Zugspannung [Pa]
σ_1	Verfestigungsspannung [Pa]
σ_h	Horizontalspannung [Pa]
σ_v	Vertikalspannung [Pa]
u	Poisson-Verhältnis [-]
φ	Feststoffanteil [-]
φ_w	Wandreibungswinkel

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand	2
2.1	Fließeigenschaften von Schüttgütern: Einflussnehmende Faktoren	2
2.1.1	Interpartikuläre Haftkräfte in Schüttgütern.....	3
2.1.1.1	Van-der-Waals-Kräfte zwischen nichtdeformierbaren Partikeln	5
2.1.1.2	Kräfte zwischen deformierbaren Partikeln.....	6
2.1.2	Oberflächenstruktur.....	7
2.1.2.1	Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf die Haftkräfte.....	7
2.1.2.2	Modelle zur Beschreibung des Einflusses von Rauigkeiten auf die van-der-Waals-Kräfte.....	8
2.1.2.2.1	Modell nach Rumpf	8
2.1.2.2.2	Modifiziertes Rauigkeitsmodell nach Rumpf.....	9
2.1.2.2.3	Sandwich-Modell	10
2.1.2.2.4	3-Punkte-Modell nach Meyer	11
2.1.2.2.5	Modelle mit mehreren Rauigkeiten im Kontaktbereich	14
2.1.2.2.6	Modelle die eine Kontaktdeformation berücksichtigen	16
2.2	Methoden zur Bestimmung der Fliesseigenschaften von Schüttgütern	18
2.2.1	Überblick über diverse Messmethoden	18
2.2.2	Schüttdichte und Hausner-Faktor	19
2.2.3	Der modifizierte Auslauftrichter	20
2.2.3.1	Spannungszustände in Rohren und Trichtern	20
2.2.3.2	Schüttgutbrücken.....	22
2.2.3.3	Entwicklung des modifizierten Auslauftrichters	22
2.2.3.4	Messparameter des Auslauftrichters	24
2.2.4	Der Zugspannungstester.....	26
2.2.4.1	Bestimmung der Zugspannung zur Beurteilung der Kohäsionskräfte in Schüttgütern	26
2.2.4.2	Zusammenhang zwischen interpartikulären Haftkräften und der Zugspannung	27
2.2.4.2.1	Einfluss der Porosität	27
2.2.4.2.2	Einfluss der Partikelgröße	29
2.2.4.3	Einsatz von Zugspannungstestern	32

2.2.4.4	Entwicklung des Zugspannungstesters nach Schweiger	33
2.2.4.5	Messparameter des Zugspannungstesters nach Schweiger.....	34
2.3	Fließregulierungsmittel	34
2.3.1	Wirkmechanismus nanostrukturierter Fließregulierungsmittel	34
2.3.1.1	Misch- und Mahlprozess.....	35
2.3.1.2	Adsorption an Trägerpartikel	36
2.3.2	Mischzeitabhängiger Verlauf der Zugspannung	37
2.3.3	Potenz von Fließregulierungsmitteln	38
3	Aufgabenstellung	40
4	Materialien und Methoden	41
4.1	Materialien	41
4.1.1	Produktinformationen.....	41
4.1.1.1	Kohäsive Schüttgüter	41
4.1.1.1.1	Maisstärke.....	41
4.1.1.1.2	Weitere Materialien	41
4.1.1.2	Fließregulierungsmittel	42
4.1.2	Weitere Charakterisierung der Materialien	44
4.1.2.1	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen	44
4.1.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	45
4.1.2.3	Partikelgrößenverteilung mittels optischer Verfahren.....	46
4.1.2.4	Agglomeratgrößenverteilung mittels Laserstreuung.....	46
4.2	Methoden.....	47
4.2.1	Herstellung der binären Mischungen.....	47
4.2.2	Zugspannungstester.....	47
4.2.2.1	Aufbau der Messapparatur und Funktionsprinzip.....	47
4.2.2.2	Durchführung der Messungen	48
4.2.2.2.1	Standardmessverfahren.....	48
4.2.2.2.2	Messungen mit veränderter Messapparatur oder verändertem Messablauf	50
4.2.2.2.2.1	<i>Versuche mit konstanter Eintauchtiefe.....</i>	<i>50</i>
4.2.2.2.2.2	<i>Versuche mit unterschiedlichen Messzylindern.....</i>	<i>51</i>
4.2.2.2.2.3	<i>Probenvorbereitung mit Sieben unterschiedlicher Maschenweite</i>	<i>51</i>
4.2.2.3	Berechnung der Zugspannung	51
4.2.2.4	Bestimmung der Eintauchtiefe.....	51

4.2.2.5	Bestimmung der Abreißgeschwindigkeit und der Fläche unter der Abreißkurve	52
4.2.3	Modifizierter Auslauftrichter	53
4.2.3.1	Aufbau des modifizierten Auslauftrichters	53
4.2.3.2	Durchführung der Messungen	54
4.2.3.3	Bestimmung des Integrals des Drehmomentes, der Massenausflusszeit, der Drehmomentmaxima und der Brückenzerstörungszeit	55
4.2.4	Ringschergerät.....	56
4.2.5	Partikelgrößenanalyse mittels Laserstreuung	57
4.2.6	Rasterelektronenmikroskopie.....	57
4.2.7	Transmissionselektronenmikroskopie	57
4.2.8	Bestimmung der Porosität	58
4.2.9	Bestimmung des Hausner-Faktors.....	58
5	Ergebnisse	60
5.1	Messungen am Zugspannungstester	60
5.1.1	Definition von Messparametern des Zugspannungstesters	60
5.1.2	Vermessung von Maisstärke-FRM-Mischungen mit der Standardmethode und der Standardapparatur	64
5.1.2.1	Zugspannungsergebnisse	65
5.1.2.2	Eintauchtiefen.....	66
5.1.2.3	Steigungen der Abreißkurven.....	68
5.1.2.4	Flächen unter den Abreißkurven (AUC)	70
5.1.3	Ergebnisse mit veränderter Messmethode oder veränderter Messapparatur	72
5.1.3.1	Messungen mit konstanter Eintauchtiefe.....	72
5.1.3.2	Messungen mit dem Minizylinder	72
5.1.3.3	Messungen mit unterschiedlich tiefen Zylindern.....	73
5.1.3.4	Messung mit veränderter Probenvorbereitung (unterschiedliches Sieben).....	74
5.1.4	Eintauchtiefen und Steigungen der Abreißkurve bei Mischungen mit Kartoffelstärke versus Maisstärke als Trägermaterial.....	75
5.1.5	Eintauchtiefen und Steigungen der Abreißkurve bei Mischungen mit Laktose als Träger	78
5.2	Messungen am modifizierten Auslauftrichter	78
5.2.1	Binäre Mischungen mit Maisstärke	78
5.2.1.1	Integral des Drehmomentes	79

5.2.1.2	Drehmomentmaxima	81
5.2.1.3	Brückenzerstörungszeiten	83
5.2.1.4	Massenausflusszeit	84
5.2.2	Kohäsives Schüttgut DATEM.....	86
5.3	Ermittlung der Oberflächenstruktur mittels Rasterelektronenmikroskop	87
5.3.1	Binäre Mischungen von FRM mit Maisstärke	87
5.3.2	Binäre Mischungen von FRM mit dem kohäsiven Schüttgut DATEM	90
5.4	Versuche zum Adsorptionsverhalten nanostrukturierter FRM	91
5.4.1	Versuche zur Mehrfachbelegung des Trägers mit Nanopartikeln	91
5.4.2	Versuche zur reversiblen Adsorption	94
5.5	Schüttdichten und Hausner-Faktoren	95
5.6	Porositäten der Pulverproben im Probenbehälter des Zugspannungstesters	98
5.7	Messungen mit dem Ringschergerät.....	99
5.8	Haftkraftberechnung auf der Grundlage von Modellen.....	99
5.8.1	Haftkraftberechnungen mit dem 3-Punkte-Modell	100
5.8.2	Erweiterung des 3-Punkte-Modells um Nachbaradsorbate	104
5.8.2.1	Nachbaradsorbate 2ter Ordnung	105
5.8.2.2	Nachbaradsorbate 3ter Ordnung	106
5.8.2.3	Berechnung von Haftkräften unter Berücksichtigung von Nachbaradsorbaten	107
5.8.2.4	Berechnung der Haftkräfte für reale Maisstärke-FRM-Mischungen auf der Grundlage des erweiterten 3-Punkte-Modells	109
5.8.3	Modelle zur Beschreibung von Adsorbat-Adsorbat-Kontakten.....	112
5.8.3.1	Adsorbat-Adsorbat-Pyramiden-Modell	112
5.8.3.2	Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell	118
5.8.4	Vergleich aller theoretischen Modelle.....	120
6	Diskussion	122
6.1	Kritische Beurteilung des Zugspannungstesters.....	122

6.1.1	Beurteilung der Messparameter des Zugspannungstesters	122
6.1.1.1	Beurteilung der Messparameter Steigung der Abreißkurve und Fläche unter der Abreißkurve	122
6.1.1.1.1	Mögliche physikalische Bedeutung der Steigung der Abreißkurve.....	122
6.1.1.1.1.1	<i>Abreißgeschwindigkeit als eine Funktion der Partikelform</i>	<i>124</i>
6.1.1.1.1.2	<i>Abreißgeschwindigkeit als eine Funktion der Varianz der effektiven Partikelradien</i>	<i>125</i>
6.1.1.1.1.3	<i>Abreißgeschwindigkeit als eine Funktion der Varianz der Haftkräfte zwischen den Partikeln</i>	<i>127</i>
6.1.1.1.2	Möglicher Einfluss der Geschwindigkeit des Abreißvorgangs auf die gemessene Zugspannung	129
6.1.1.1.3	Fläche unter der Abreißkurve als Maß für die Brucharbeit.....	131
6.1.1.2	Beurteilung des Messparameters Eintauchtiefe	131
6.1.1.2.1	Eintauchtiefe als Maß für die Fließfähigkeit.....	131
6.1.1.2.1.1	<i>Eintauchtiefe versus Zugspannung</i>	<i>133</i>
6.1.1.2.1.2	<i>Korrelation der Eintauchtiefe mit dem Auslauftrichter nach Kretzler¹²³</i>	<i>136</i>
6.1.1.2.1.3	<i>Korrelation der Eintauchtiefe mit dem Hausner-Faktor.....</i>	<i>139</i>
6.1.1.2.1.4	<i>Korrelation der Eintauchtiefe mit dem ff_c-Wert der Ringscherzelle</i>	<i>140</i>
6.1.1.2.2	Einfluss der Eintauchtiefe auf die gemessene Zugspannung.....	141
6.1.1.3	Beurteilung der Zugspannung als Maß für die Kohäsionskräfte in einem Schüttgut	143
6.1.2	Berechnung von Haftkräften aus den Zugspannungsergebnissen	145
6.1.2.1	Porosität der Pulverprobe beim Messvorgang am Zugspannungstester.....	145
6.1.2.2	Berechnung der Haftkraft oder der modifizierten Zugspannung aus der gemessenen Zugspannung	148
6.1.2.3	Berücksichtigung der Schüttdichte bei der Haftkraftberechnung.....	148
6.1.2.4	Berücksichtigung der Verdichtung durch den Messvorgang	151
6.1.2.4.1	Ermittlung der Partikelbewegung beim Messvorgang	151
6.1.2.4.2	Berechnung der Haftkräfte bei gleichmäßiger Verdichtung.....	153
6.1.2.4.3	Ermittlung der Verdichtungszone	154
6.1.2.5	Berechnung der Haftkräfte unter Berücksichtigung von Schüttdichte und Verdichtung durch den Messvorgang.....	158
6.1.2.6	Korrelation der berechneten Haftkräfte mit fließfähigkeitsbeurteilenden Parametern anderer Messgeräte.....	159
6.1.2.6.1	Korrelation der berechneten Haftkräfte mit dem Integral des Drehmomentes.....	159
6.1.2.6.2	Korrelation der berechneten Haftkräfte mit dem Hausner-Faktor.....	160
6.1.2.6.3	Korrelation der berechneten Haftkräfte mit der Ringscherzelle	160
6.1.3	Verbesserungsvorschläge für die Zugspannungsmessung.....	161
6.1.4	Weitere Faktoren, die die gemessene Zugspannung beeinflussen	163
6.1.4.1	Probenvorbereitung	163
6.1.4.1.1	Sieben	163
6.1.4.1.2	Aufklopfen des Probengefäßes	164

6.1.4.2	Agglomeration von Partikeln.....	165
6.2	Beurteilung der Messparameter des Auslauftrichters	166
6.2.1	Korrelation der Messparameter des Auslauftrichters untereinander	166
6.2.2	Aussagekraft der Messparameter im Vergleich	167
6.2.3	Korrelation des Integrals des Drehmomentes mit dem Hausner-Faktor	168
6.2.4	Grenzen des modifizierten Auslauftrichters.....	169
6.3	Plateauphase oder definiertes Haftkraftminimum.....	171
6.3.1.1	Interpretation von Modellrechnungen zur Plateauphase	172
6.3.1.2	Haftkraftbestimmende Faktoren während des Mischverlaufes.....	176
6.3.1.2.1	Abhängigkeit der Haftkraft vom Adsorbatradius	176
6.3.1.2.2	Abhängigkeit der Haftkraft von der Oberflächenbelegung.....	181
6.3.1.2.2.1	<i>Abhängigkeit der Haftkräfte von statistischen Aspekten der Oberflächenbelegung</i>	182
6.3.1.2.2.2	<i>Abhängigkeit der Haftkraft von der Oberflächenbelegung bei höheren Bedeckungsgraden</i>	185
6.4	Potenz der untersuchten Materialien.....	189
6.4.1	Potenzbestimmung aufgrund von Zugspannungsergebnissen	189
6.4.2	Potenz der untersuchten Materialien laut Auslauftrichter	190
6.4.3	Potenz der untersuchten Materialien laut Hausner-Faktor	192
6.4.4	Vergleich der mittels unterschiedlicher Messmethoden ermittelten Potenzen	193
6.4.5	Die optimale Oberflächenbelegung.....	195
6.4.6	Zusammenhang der Wirksamkeit der Materialien mit den Materialeigenschaften	196
6.5	Adsorption von Nanopartikeln an Maisstärke	197
6.5.1	Reversible und irreversible Adsorption.....	198
6.5.2	Kinetik der Agglomerat-Zerkleinerung.....	200
6.5.3	Adsorbatgröße und Zerkleinerung von Adsorbaten.....	206
6.5.4	Mehrfachbeschichtung eines Trägerpartikels.....	208
6.5.5	Der Adsorption nachgelagerte Prozesse.....	209
7	Zusammenfassung.....	211
8	Summary	216

9	Anhang	220
9.1	Mit dem Standardmessverfahren erzielte Ergebnisse am Zugspannungstester	220
9.1.1	Trägermaterialien	220
9.1.2	Binäre Mischungen der SIPERNAT [®] Typen 22LS, 383DS, 160, 120, 350, 320, D17 sowie TCP und AEROSIL [®] 200 mit Maisstärke	220
9.1.3	Binäre Mischungen der SIPERNAT [®] Typen 50S, 320DS und 500LS mit Maisstärke.....	224
9.1.4	Binäre Mischungen der SIPERNAT [®] Typen 50S, 320DS, 500LS und D10 sowie AEROSIL [®] 200 mit Kartoffelstärke.....	225
9.1.5	Binäre Mischung von AEROSIL [®] 200 mit Laktose	227
9.1.6	Flächen unter den Abreißkurven	228
9.2	Ergebnisse am Zugspannungstester, die nicht nach dem Standardmessverfahren gewonnen wurden	228
9.2.1	Versuche mit unterschiedlichen Messzylindern	228
9.2.2	Messungen mit konstanter Eintauchtiefe	229
9.2.3	Versuche mit unterschiedlicher Probenvorbereitung	229
9.3	Faktoren bei der Zugspannungsmessung	230
9.4	Ergebnisse am Auslaufrichter.....	230
9.5	Ergebnisse am Rasterelektronenmikroskop.....	232
9.6	Porosität	235
9.7	Schüttdichte und Hausner-Faktor.....	236
9.8	Potenz der Fließregulierungsmittel.....	237
9.9	Auswertungsmasken.....	239
9.9.1	Maske zur Ermittlung der Steigung der Abreißkurve	239
9.9.2	Maske zur Ermittlung der Messparameter des Auslaufrichters	240
10	Literaturverzeichnis	242

1 Einleitung

Der Umgang mit kleinen Partikeln (i.d.R. kleiner als 30 μm) stellt häufig ein Problem in der pharmazeutischen Industrie dar. Schüttgüter dieser Größenordnung haben meist aufgrund hoher Kohäsionskräfte eine schlechte Fließfähigkeit, die weitestgehend auf van-der-Waals-Kräfte zurückzuführen ist. Die Zugabe von Fließregulierungsmitteln stellt eine Möglichkeit dar, die Fließfähigkeit dieser Schüttgüter zu verbessern. Beispielsweise kann eine kleine Menge hochdisperser Silica durch Aufbringen auf die Oberfläche eines kohäsiven „Trägerpartikels“ dessen Fließeigenschaften verbessern. Da die meisten Fließregulierungsmittel aus sehr kleinen Partikeln bestehen, die eine hohe Tendenz zum Agglomerieren zeigen, ist eine gute Verteilung und Zerteilung dieser Agglomerate essentiell für den fließverbessernden Effekt. Beim Mischen eines kohäsiven Schüttgutes mit einem Fließregulierungsmittel können die Partikel des Schüttgutes gleichsam wie Mahlkugeln einer Kugelmühle zur Desagglomeration des Fließregulierungsmittels beitragen¹. Das Ausmaß der Fragmentierung hängt dabei von den Haftkräften zwischen den Partikeln des Fließregulierungsmittels, von der beim Mischprozess eingebrachten Energie und von der Mischdauer ab^{2, 3}. Bei gleich bleibendem Energieeintrag während des Mischvorganges kann so anhand der für eine bestimmte Fragmentierung des Fließregulierungsmittels bzw. Fließverbesserung des Schüttgutes erforderlichen Mischdauer auf die Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels geschlossen werden. Neben der Geschwindigkeit der Fragmentierung des Fließregulierungsmittels spielt die maximal erreichbare Verbesserung der Fließeigenschaften eines kohäsiven Schüttgutes eine wichtige Rolle. Eine industriell relevante Fragestellung hierbei ist, welches Fließregulierungsmittel bei welchem Schüttgut am besten wirksam ist. Durch die Auswahl eines optimalen Fließregulierungsmittels könnten technologische Probleme, die sich im Umgang mit kohäsiven Schüttgütern ergeben, gezielt behoben werden.

Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit stellt die Beurteilung diverser Fließregulierungsmittel hinsichtlich ihrer Potenz dar. Unterschiede in der Wirksamkeit sollen auf partikulärer Ebene erklärt werden. Dies soll einen systematischen Einsatz von Fließregulierungsmitteln bei unterschiedlichen technologischen Anforderungen erleichtern. Daneben werden zwei sich in Entwicklung befindliche Methoden zur Beurteilung der Fließeigenschaften analysiert und optimiert.

2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Fließeigenschaften von Schüttgütern: Einflussnehmende Faktoren

Schüttgüter nehmen hinsichtlich ihres physikalischen Verhaltens eine Sonderstellung zwischen einem Festkörper und einer Flüssigkeit ein. Auf der einen Seite können Schüttgüter wie ein Hookescher Festkörper Druck- und Schubspannungen übertragen⁴. Auf der anderen Seite können Pulver unter der Einwirkung von Schubspannungen fließen und verhalten sich somit ähnlich einer Flüssigkeit^{5, 6}.

Mit dem Begriff „gute Fließfähigkeit“ wird im Allgemeinen ausgedrückt, dass ein Schüttgut ohne mechanischen Zwang zum freien Fließen gebracht werden kann. Als „schlecht fließend“ werden Produkte bezeichnet, die zu Auslaufstörungen führen oder sich während Lagerung und Transport verfestigen⁷. Prescott und Barnum⁸ geben als Definition für Fließfähigkeit die Fähigkeit eines Pulvers an, in einer erwünschten Weise in eine oder aus einer technischen Vorrichtung zu fließen. Sie stellen somit einen Bezug zwischen dem Fließverhalten und den jeweiligen Anforderungen des Arbeitsprozesses her.

Im Gegensatz zu einer Flüssigkeit, deren Fließverhalten vorwiegend von ihrer chemischen Natur bestimmt wird, wird das Fließverhalten eines Schüttgutes durch eine Fülle von Größen beeinflusst⁹. Neben der Reibung und Anziehung zwischen den Partikeln⁶ hängt das Fließverhalten eines Schüttgutes unmittelbar davon ab, wie es zuvor beansprucht wurde¹⁰. Auch das Verhältnis der interpartikulären Haftkräfte zur Gewichtskraft der Partikel⁵ (Bond-Zahl⁸³) ist für das Fließen von Schüttgütern relevant. Für den Übergang von kohäsiven zu nicht-kohäsiven Schüttgütern wird eine Bond-Zahl von 1 angenommen, d.h. wenn die Gewichtskraft die Haftkraft von Partikeln überschreitet (Bond-Zahl < 1) beginnen die Pulver frei zu fließen⁸³. Da die Gewichtskraft eines Partikels mit der dritten Potenz des Partikelradius zunimmt, die Haftkraft jedoch nur linear, wird das Verhältnis zwischen Gewichtskraft und Haftkraft mit zunehmendem Partikelradius immer größer¹¹.

$$\text{Fließfähigkeit} \sim \frac{\text{Gewichtskraft der Partikel}}{\text{Haftkraft der Partikel}} \sim \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho}{\frac{A_H \cdot R}{12 \cdot a_0^2}}$$

R	Partikelradius [m]
ρ	Feststoffdichte [kg/m ³]
A_H	Hamakerkonstante [J]
a_0	Haftabstand [m]

Der Begriff Fließfähigkeit eines Schüttgutes im engeren Sinne wurde von Jenike^{50, 51} als das Verhältnis von Verfestigungsspannung σ_1 zu Schüttgutfestigkeit f_c definiert. Wird ein Schüttgut in einen Hohlzylinder eingebracht und mit der Verfestigungsspannung σ_1 in vertikaler Richtung belastet, kommt es zur Verdichtung und Verfestigung des Pulvers. Setzt man die verfestigte Pulverprobe nach Wegnahme des Hohlzylinders einer zunehmenden vertikalen Druckspannung aus, so wird es bei einer bestimmten Spannung zum Bruch der Probe kommen. Diese Spannung wird als Schüttgutfestigkeit f_c bezeichnet. Das Verhältnis aus Verfestigungsspannung σ_1 und Schüttgutfestigkeit f_c wird nach Jenike als Fließfähigkeit ff_c definiert.

$$\text{Gl. 1} \quad ff_c = \frac{\sigma_1}{f_c}$$

Je größer der ff_c -Wert, desto besser fließt ein Schüttgut. **Tab. 1** zeigt eine Einteilung zur Klassifizierung der Fließfähigkeit^{10, 51} mittels des ff_c -Wertes.

2.1.1 Interpartikuläre Haftkräfte in Schüttgütern

Das Verhältnis der interpartikulären Haftkräfte zur Gewichtskraft von Partikeln spielt für das Fließverhalten eines Pulvers eine maßgebliche Rolle. Neben van-der-Waals-Kräften, Festkörperbrücken und formschlüssigen Bindungen machen elektrostatische Wechselwirkungen und Kapillarkräfte die interpartikulären Haftkräfte aus^{11, 12}.

Abb. 2 zeigt den Verlauf unterschiedlicher Kraftarten in Abhängigkeit von der Partikelgröße für ein kugelförmiges Partikel das sich im Kontaktabstand a_0 von einer Platte befindet. Im Größenordnungsbereich kohäsiver Schüttgüter stellen Flüssigkeitsbrücken die stärksten interpartikulären Haftkräfte dar, gefolgt von den van-der-Waals-Kräften. Da die Gewichtskraft der Partikel in der dritten Potenz mit dem Radius ansteigt, die übrigen Kräfte (mit Ausnahme des elektrischen Isolators) jedoch nur linear mit dem Partikelradius ansteigen, nimmt die Fließfähigkeit eines Pulvers mit steigender Partikelgröße zu.

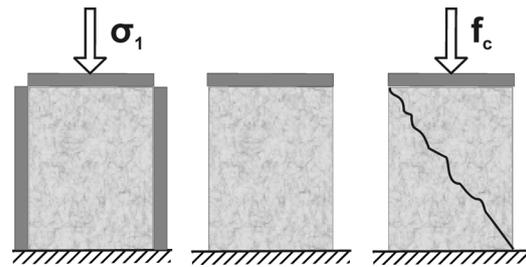


Abb. 1: Modellversuch zur Druckfestigkeit

Tab. 1: Klassifizierung des Fließverhaltens nach dem ff_c -Wert¹⁰

Fließfunktion ff_c	Bewertung des Schüttgutes
<1	nicht fließend
1 - 2	sehr kohäsiv
2 - 4	kohäsiv
4 - 10	leicht fließend
10 - 100	frei fließend

Neben der Partikelgröße sind die interpartikulären Haftkräfte auch vom Abstand zwischen den Partikeln abhängig. **Abb. 3** zeigt die Haftkraft als Funktion des Trennungsabstandes a für diverse Kraftarten.

Flüssigkeitsbrücken können in Schüttgütern die stärksten Kräfte ausmachen. Allerdings tritt bei trockenen Pulvern unter normalen Umgebungsbedingungen (relative Feuchte bis $rH=50\%$, siehe Kurve $rH=p/p_0=0.5$ in **Abb. 3**) lediglich Kapillarkondensation auf. Die so gebildeten Flüssigkeitsbrücken weisen kleine Brückenwinkel auf ($\sim 2.5^\circ$) und zeigen starke Abhängigkeit vom Partikelabstand¹¹. Bereits ein Trennungsabstand von über 1 nm führt zum Abreißen der Brücke¹¹⁸.

Elektrostatische Kräfte können sowohl anziehend als auch abstoßend wirken^{11, 12}. Durch Elektronenübergänge bei Reibung an der Gefäßwand oder Zerkleinerung können sich Pulverpartikel elektrostatisch aufladen. Dabei lädt sich, entsprechend der Regel von Cohen, das Partikel mit der höheren Dielektrizitätskonstante positiv auf¹³. Aus **Abb. 3** geht hervor, dass die elektrostatischen Kräfte bei Partikelabständen kleiner als 1 nm den van-der-Waals-Kräften weit unterlegen sind.

Dieser Vergleich der Haftkräfte zeigt, dass in trockenen Schüttgütern die Haftkräfte weitestgehend von van-der-Waals-Wechselwirkungen dominiert werden^{14, 15}.

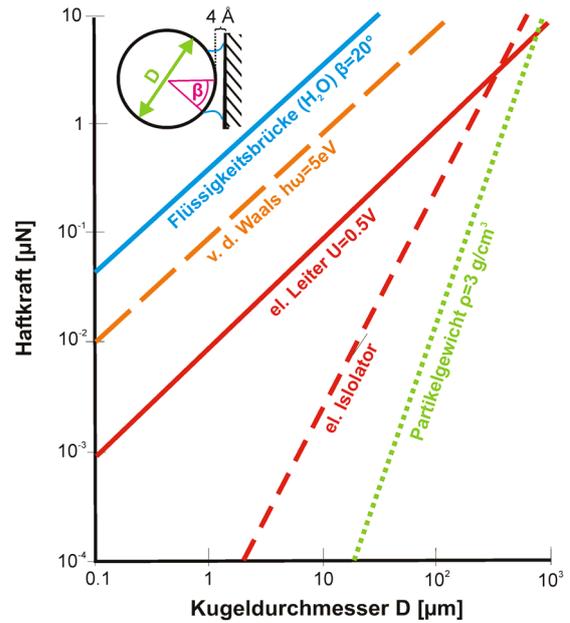


Abb. 2: Theoretische Haftkräfte verschiedener Bindungsmechanismen für ein Kugel-Platte-Modell in Abhängigkeit vom Kugeldurchmesser bei einem Kontaktabstand $a_0 = 0.4 \text{ nm}$ ^{11, 12}.

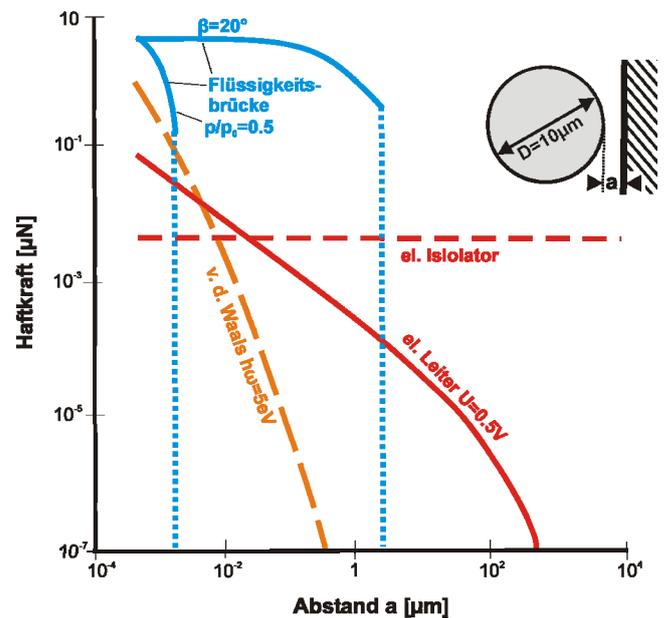


Abb. 3: Haftkräfte einiger Bindungsmechanismen zwischen einer Kugel mit dem Durchmesser $10 \mu\text{m}$ und einer Platte in Abhängigkeit vom Abstand a ^{11, 12}.

2.1.1.1 Van-der-Waals-Kräfte zwischen nichtdeformierbaren Partikeln

Van-der-Waals-Kräfte sind auf Dipolmomente von Atomen oder Molekülen zurückzuführen. Je nach Art des Dipols unterscheidet man zwischen Debye-Wechselwirkungen (permanenter und induzierter Dipol), Keesom-Wechselwirkungen (zwei permanente Dipole) und London-Kräften (zwei induzierte Dipole)⁴.

Das Gesamtwechselwirkungspotential zwischen zwei Molekülen setzt sich aus den abstoßenden und den anziehenden Kräften zusammen⁴. Aufgrund der Bornschen Abstoßung nähern sich zwei Partikel nur bis zu einem Haftabstand von etwa 0.4 nm an^{16, 17}.

Zur Berechnung der van-der-Waals-Kräfte zwischen makroskopischen Körpern existieren zwei Ansätze. Die mikroskopische Theorie nach Hamaker^{16, 18} geht von paarweisen Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen aus. Durch Aufsummierung aller molekularen Kraftanteile lässt sich so die Gesamtanziehung zwischen zwei makroskopischen Körpern berechnen. Die Materialeigenschaften werden durch die so genannte Hamakerkonstante A_H beschrieben. Je größer diese Konstante ist, desto stärker ist die Anziehung zwischen den Körpern. Bei Feststoffen liegt die Hamakerkonstante im Bereich 10^{-20} bis 10^{-18} Joule¹⁸. Für Silica werden in der Literatur Hamakerkonstanten von etwa $6 \cdot 10^{-20}$ J angegeben^{30, 33}.

Der mikroskopische Ansatz nach Lifshitz¹⁷ nutzt zur Bestimmung der Anziehung zwischen makroskopischen Körpern deren spektroskopische Eigenschaften. Dieser Ansatz ist zwar physikalisch genauer, jedoch mathematisch sehr aufwendig und auf reale Systeme schwer zu übertragen¹⁹. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit der Ansatz nach Hamaker bevorzugt. **Gl. 2** und **Gl. 3** zeigen, wie die Haftkräfte nach der Hamaker-Theorie für ein Kugel-Platte-Modell (siehe **Abb. 4** oben bzw. **Gl. 2**) und ein Kugel-Kugel-Modell (siehe **Abb. 4** unten bzw. **Gl. 3**) berechnet werden können¹⁴.

$$\text{Gl. 2} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_H \cdot R}{6 \cdot a_0^2}$$

$$\text{Gl. 3} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6 \cdot a_0^2} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$$

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

A_H Hamakerkonstante [J]

$R_{1,2}$ Radius des Partikels 1 bzw. 2 [m]

a_0 Trennungsabstand [m] (für alle folgenden Berechnungen wird

a_0 mit 0.4 nm angenommen)

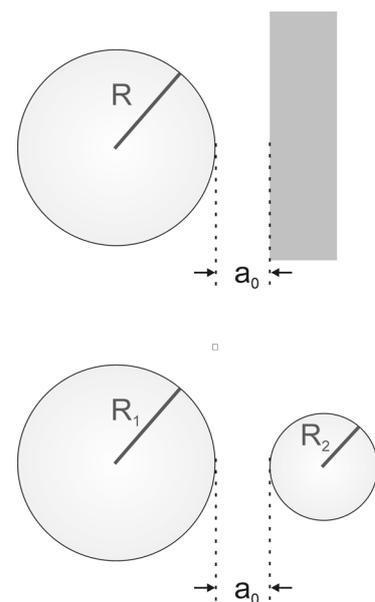


Abb. 4

oben: Kugel-Platte-Modell

unten: Kugel-Kugel-Modell

Da in den meisten Publikationen, auf die in der vorliegenden Arbeit verwiesen wird (z.B. ^{11, 12, 14, 17, 19, 20, 21, 25, 30, 31, 33, 138, 143}), anziehenden Haftkräften ein positives Vorzeichen gegeben wird, wurden im Folgenden alle anziehenden Haftkräfte als positive Werte dargestellt (vgl. **Gl. 2** oder **Gl. 3**), obwohl manche Autoren ^{18, 22, 127, 141} anziehenden Haftkräfte negative Vorzeichen geben.

Aus **Gl. 2** und **Gl. 3** wird ersichtlich, dass für die Anziehung zwischen zwei makroskopischen Körpern neben ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften, die mit der jeweiligen Hamakerkonstante erfasst werden, der Abstand und die Kontaktfläche zwischen den Körpern eine Rolle spielt. Große Körper mit einem großen Krümmungsradius R besitzen eine größere Kontaktfläche zueinander und erfahren damit eine stärkere Anziehungskraft.

2.1.1.2 Kräfte zwischen deformierbaren Partikeln

Die Theorie nach Hamaker zur Berechnung von van-der-Waals-Kräften gilt nur für nicht-deformierbare Körper. Eine mögliche Veränderung der Kontaktfläche zwischen den Körpern aufgrund von Haftkräften oder von außen angewandten Kräften wird bei der Berechnung der Haftkraft nicht berücksichtigt.

Modelle zur Berechnung von Adhäsionskräften unter Berücksichtigung von Kontaktdeformationen wurden von Johnson et al. ²² (Johnson-Kendall-Roberts → JKR-Modell siehe **Gl. 4**), Derjaguin et al. ²³ (Derjaguin-Muller-Toporov → DMT-Modell siehe **Gl. 5**), und Maugis und Pollock ²⁴ entwickelt. Diese Modelle ziehen die Grenzflächenenergie $\gamma_{1,2}$ zur Berechnung der Adhäsionskraft heran. Die Modelle sind nur für glatte Oberflächen gültig ³⁰. Eine Abhängigkeit der Adhäsionskraft von der Entfernung zweier Oberflächen kann mit diesen Formeln nicht berechnet werden ²⁵.

$$\text{Gl. 4} \quad F_{\text{JKR}} = 3\pi \cdot R \cdot \gamma_{1,2}$$

$$\text{Gl. 5} \quad F_{\text{DMT}} = 4\pi \cdot R \cdot \gamma_{1,2}$$

R	Partikelradius [m]
$\gamma_{1,2}$	Grenzflächenenergie [N/m]
F	Haftkraft [N]

Das JKR- und das DMT-Modell gehen von einem adhäsiven elastischen Kontakt aus. Die Unterschiede in der Haftkraftberechnung ergeben sich aus der Annahme unterschiedlicher Deformationsprofile. Die Modelle stellen Grenzfälle der allgemein gültigen Theorie nach Muller et al. ^{21, 26} (Muller-Yushchenko-Derjaguin → MYD-Theorie) dar. Das JKR-Modell kann bei großen, weichen Körpern mit hohen Grenzflächenenergien angewendet werden, während bei kleinen, harten Partikeln mit niedrigen Grenzflächenenergien das DMT-Modell Verwendung finden sollte.

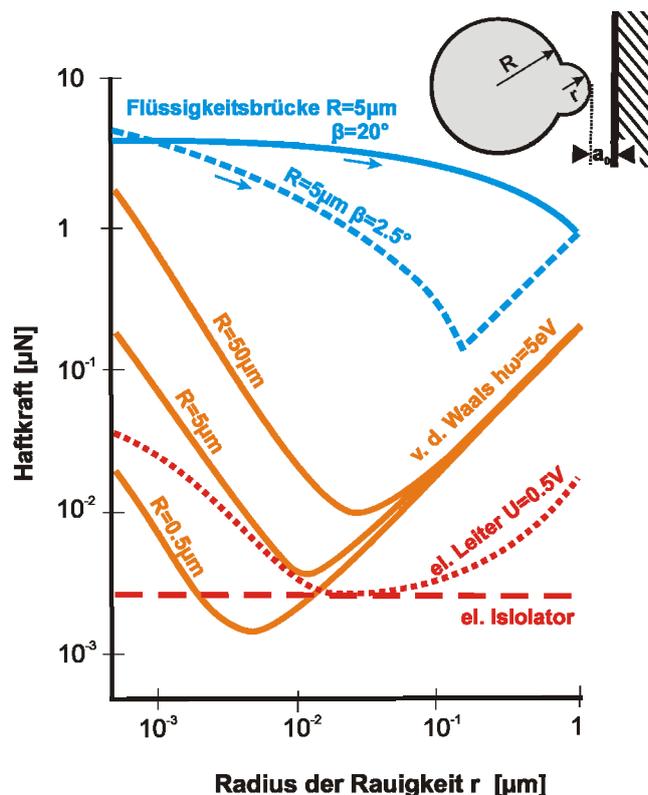
Bei plastisch deformierbaren Kontakten hängt die Haftkraft von der Kraft ab, mit der die Partikel aneinander gepresst wurden. Maugis und Pollock²⁴ entwickelten ausgehend von dem JKR-Modell eine Theorie, die Haftkräfte bei plastischen Kontakten beschreibt. Castellanos⁸³ gibt zur Berechnung der Haftkraft in einem plastisch deformierbaren Kontakt eine von Maugis und Pollock²⁴ abgeleitete Gleichung an:

$$\text{Gl. 6} \quad F = \left(\frac{9\pi}{4H^3} \right)^{1/2} \cdot w \cdot E \cdot \sqrt{P + 2\pi \cdot w \cdot R}$$

E	Young-Modulus [Pa]
R	Partikelradius [m]
P	Anpresskraft [N]
w	Adhäsionsarbeit [N/m]
H	Härte [Pa]

2.1.2 Oberflächenstruktur

2.1.2.1 Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf die Haftkräfte



In **Abb. 5** ist der Einfluss von Rauigkeiten auf verschiedene Kraftarten dargestellt. Man erkennt, dass Rauigkeiten vorwiegend einen Einfluss auf die van-der-Waals-Kraft und auf elektrostatische Kräfte zwischen Leitern haben, während Flüssigkeitsbrücken gegenüber Rauigkeiten weniger empfindlich sind.

Da in der vorliegenden Arbeit trockene, elektrostatisch nicht aufgeladene Pulver untersucht werden, bei denen vorwiegend van-der-Waals-Kräfte dominieren, soll im Folgenden nur der Einfluss von Rauigkeiten auf diese Haftkräfte näher erläutert werden.

Abb. 5: Einfluss von Rauigkeiten auf die Haftkraft F beim Kugel-Platte-Modell¹²

2.1.2.2 Modelle zur Beschreibung des Einflusses von Rauigkeiten auf die van-der-Waals-Kräfte

2.1.2.2.1 Modell nach Rumpf

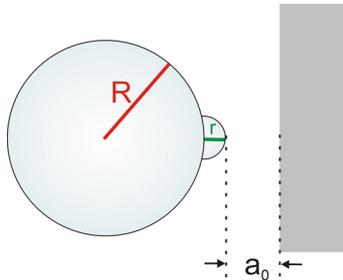


Abb. 6: Kugel-Platte-Modell mit Rauigkeit nach Rumpf¹²

Bei seinen Untersuchungen zu den wirksamen Haftkräften in Granulaten fand Rumpf experimentell stets geringere Haftkräfte, als theoretisch berechnet¹². Rumpf führte diese Diskrepanz auf die Existenz von Oberflächenrauigkeiten der realen Schüttgutpartikel zurück. Diese Rauigkeiten vergrößern den Abstand und verringern gleichzeitig die Kontaktfläche zwischen zwei wechselwirkenden Partikeln^{12, 14}.

Das von Rumpf eingeführte Rauigkeitsmodell zur Beschreibung von nanoskaligen Oberflächenrauigkeiten geht von einer halbkugelförmigen Erhebung aus, die sich auf der Oberfläche einer größeren Kugel befindet. In einem Kugel-Platte-Modell berechnet sich dann die Haftkraft aus den Wechselwirkungen zwischen Rauigkeit und Platte sowie den Wechselwirkungen zwischen Kugel und Platte (siehe **Gl. 7**).

$$\text{Gl. 7} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6} \left[\frac{R}{(a_0 + r)^2} + \frac{r}{a_0^2} \right]$$

F_{vdW}	van-der-Waals-Kraft [N]
A_H	Hamakerkonstante [J]
R	Radius der Kugel [m]
r	Radius der Rauigkeit [m]
a_0	Trennungsabstand [m]

In **Abb. 7** ist der Verlauf der Haftkraft für verschiedene Kugelgrößen R dargestellt (siehe auch **Abb. 5**). Mit steigendem Rauigkeitsradius r wird zunächst durch die Abstandsvergrößerung der großen Kugel von der Platte die Haftkraft zwischen der großen Kugel und Platte reduziert. Die Haftkraft nimmt in diesem Kurvenabschnitt etwa mit r^2 ab. Nach Durchlaufen eines Minimums, dominiert die Anziehung zwischen Rauigkeit und Platte die Gesamthaftkraft, die Haftkraft zwischen der

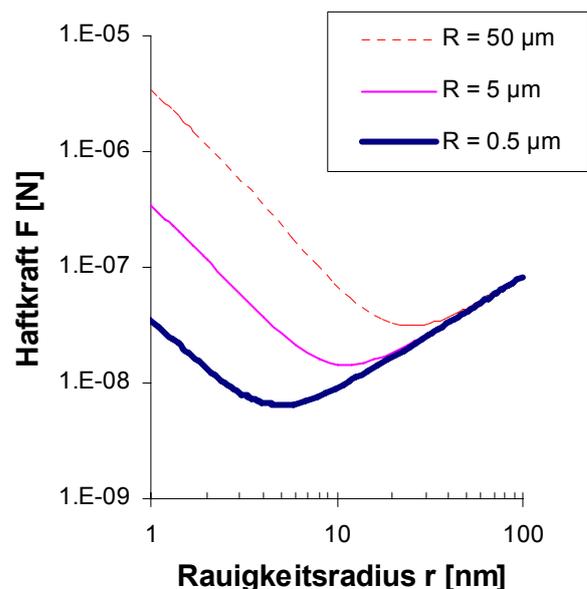


Abb. 7: Van-der-Waals-Kraft zwischen einer Kugel mit halbkugelförmiger Rauigkeit und einer Platte in Abhängigkeit vom Radius der Rauigkeit. Trennungsabstand $a_0 = 0.4 \text{ nm}$, Hamakerkonstante $A_H = 8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

großen Kugel und der Platte wird unbedeutend. Ab dem Minimum nimmt die Haftkraft nun mit steigendem Rauigkeitsradius linear zu¹².

Aus **Abb. 7** wird zudem ersichtlich, dass die Lage des Haftkraftminimums von der Größe der mit der Platte wechselwirkenden Kugel abhängt. Je größer die Kugel, desto größer ist der für die maximale Haftkraftreduktion optimale Rauigkeitsradius.

2.1.2.2.2 Modifiziertes Rauigkeitsmodell nach Rumpf

Das Rauigkeitsmodell nach Rumpf geht bei der Berechnung der van-der-Waals-Kräfte von einer halbkugelförmigen Rauigkeit auf der Oberfläche einer großen Kugel aus. Eber³ betrachtete die Adsorption nahezu kugelförmiger nanostrukturierter Fließregulierungsmittel an die Oberfläche der Schüttgutpartikel und modifizierte das Rauigkeitsmodell nach Rumpf derart, dass es dem real vorliegenden System aus Trägerpartikel und Adsorbat besser entsprach.

Gl. 8 ermöglicht die Berechnung der van-der-Waals-Kraft im modifizierten Rauigkeitsmodell nach Rumpf.

$$\text{Gl. 8} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6} \left[\frac{R}{(a_0 + 2r)^2} + \frac{r}{a_0^2} \right]$$

Um die Wechselwirkung exakt zu beschreiben, sollte noch der Kontaktabstand zwischen Adsorbat und Kugel berücksichtigt werden, was in der von Eber³ vorgeschlagenen Formel (**Gl. 8**) vernachlässigt wird (siehe **Abb. 9**).

Gl. 9 ermöglicht die exakte Berechnung der Haftkraft im Kugel-Adsorbat-Platte-Modell.

$$\text{Gl. 9} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6} \left[\frac{R}{(2a_0 + 2r)^2} + \frac{r}{a_0^2} \right]$$

Allerdings ist in real existierenden Systemen aus einem Schüttgut und einem nanostrukturierten FRM der Haftabstand a , der nach Krupp¹⁶ mit etwa 0.4 nm angegeben wird, vernachlässigbar klein gegenüber dem abstandsvergrößernden Einfluss des Adsorbates, dessen Größe mindestens einige Nanometer beträgt. Somit sollten sich bei der Berechnung von Haftkräften in realen Mischungen die mit **Gl. 8** errechneten Haftkräfte kaum von den mit **Gl. 9** berechneten Haftkräften unterscheiden.

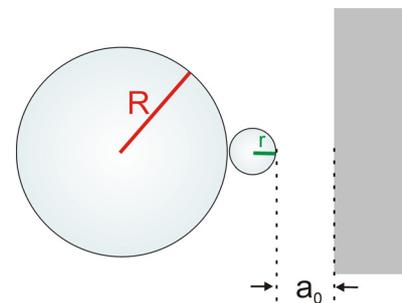


Abb. 8: Modifiziertes Rauigkeitsmodell nach Eber³ bzw. Rumpf¹²

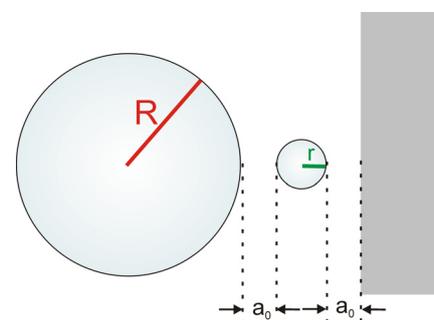


Abb. 9: Exaktes modifiziertes Rauigkeitsmodell für ein Kugel-Adsorbat-Platte-Modell

2.1.2.2.3 Sandwich-Modell

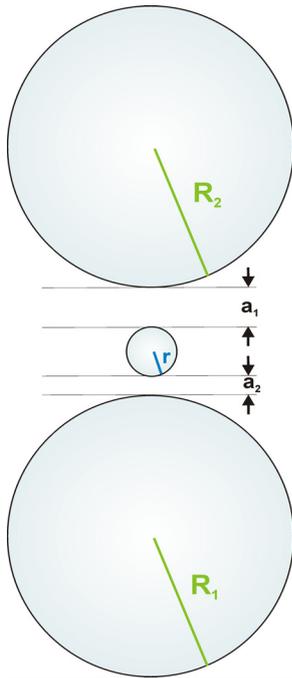


Abb. 10: Kugel-Kugel-Sandwich-Modell nach Zimmermann^{1, 125}

In den in dieser Arbeit untersuchten Mischungen aus Schüttgutpartikeln und adsorbierten Rauigkeiten spielt vorwiegend die Anziehung zwischen kugelförmigen Partikeln eine Rolle. Deshalb sind Modelle die Kugel-Kugel-Wechselwirkungen beschreiben, Kugel-Platte-Modellen vorzuziehen. Solche, im Folgenden als Sandwich-Modell bezeichneten Modelle sind von zahlreichen Autoren^{1, 19, 27, 125} herangezogen worden um die Anziehung zwischen rauigkeitsbehafteten Kugeln zu berechnen.

Zimmermann et al.¹²⁵ leiteten zur Berechnung der Haftkräfte für ein Kugel-Kugel-Sandwich-Modell (siehe **Abb. 10**) **Gl. 10** her:

$$\text{Gl. 10} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6} \left[\frac{R_1 \cdot r}{a_2^2 \cdot (R_1 + r)} + \frac{R_1 \cdot R_2}{(a_1 + a_2 + 2r)^2 \cdot (R_1 + R_2)} \right]$$

F_{vdW}	van-der-Waals-Kraft [N]
A_H	Hamakerkonstante [J]
$R_{1,2}$	Radien der großen Kugeln [m]
r	Radius der Rauigkeit [m]
a_1, a_2	Trennungsabstände [m]

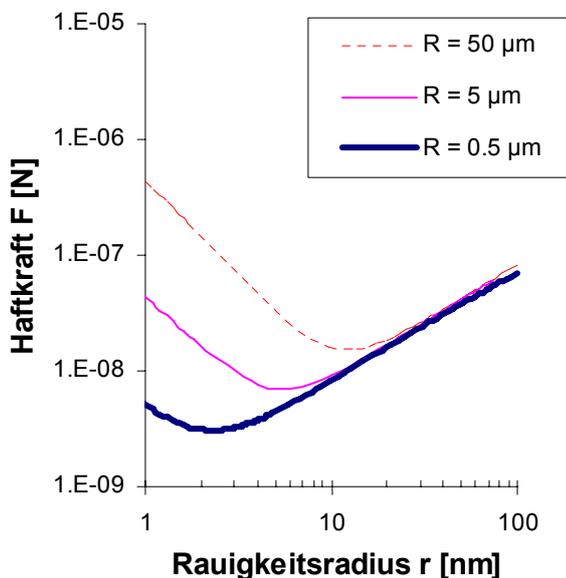


Abb. 11: Verlauf der Haftkraft im Sandwich-Modell mit dem Radius der Rauigkeit r bei unterschiedlichen Kugelgrößen R (Berechnung mit **Gl. 10**)

In **Abb. 11** ist der Verlauf der Haftkraft mit dem Radius der Rauigkeit analog dem Haftkraftverlauf in **Abb. 7** dargestellt. Auch im Sandwich-Modell gibt es für jede Kugelgröße einen Rauigkeitsradius, der zu einer maximalen Haftkrafterniedrigung führt. Nach Durchlaufen eines Haftkraftminimums nimmt die Haftkraft dann linear mit steigendem Rauigkeitsradius zu.

Zimmermann et al.¹²⁵ wählten eine von **Abb. 11** bzw. **Abb. 7** abweichende Darstellung der Haftkräfte im Sandwich-Modell (siehe **Abb. 200**, Kap. 6.3.1.1). Die aus **Abb. 200** von Zimmermann et al.¹²⁵ sowie Dünisch² gezogenen Schlussfolgerungen werden in Kap. 6.3.1.1 näher diskutiert.

2.1.2.2.4 3-Punkte-Modell nach Meyer

Da eine einzige mittig im Kontaktbereich angeordnete Rauigkeit (siehe Sandwich-Modell) weder den Verhältnissen in realen Schüttgütern entspricht, noch zu einem stabilen Kontakt führt, wurde von Meyer¹ ein Modell entwickelt, bei dem ein Schüttgutpartikel auf 3 Rauigkeiten zu liegen kommt. Dieses Modell sollte nicht nur realitätsgetreuer sein, sondern auch den Einfluss zunehmender Oberflächenbelegung durch Adsorbate auf die Haftkräfte berücksichtigen.

Aus der Größe der Rauigkeiten bzw. Adsorbate und dem Abstand zwischen den Adsorbaten lässt sich der Abstand zwischen den beiden Trägerpartikeln berechnen. Dazu werden einige einfache geometrische Überlegungen gemacht:

Zunächst betrachtet man die Schnittebene zwischen den beiden Trägerpartikeln, die von den Mittelpunkten der drei Adsorbate aufgespannt wird (siehe **Abb. 12**: Seitenansicht der Schnittebene und **Abb. 13**: Aufsicht auf die Schnittebene). Die Mittelpunkte der Adsorbate bilden ein gleichseitiges Dreieck mit der Kantenlänge $2r+2x_1$. Die Strecke der Seitenhalbierenden von der Ecke des Dreiecks bis zum Schnittpunkt der Seitenhalbierenden wird als x_0+r definiert (siehe **Abb. 13**). Um den Abstand zwischen den Trägerpartikeln zu ermitteln, betrachtet man das rechtwinklige Dreieck, das senkrecht auf der Schnittebene steht und die Strecke x_0+r als eine der Kanten aufweist (siehe **Abb. 14**). Der Abstand zwischen den Trägerpartikeln lässt sich dann anhand einfacher geometrischer Überlegungen aus **Abb. 14** mit **Gl. 11** berechnen:

$$\text{Gl. 11} \quad y = 2 \cdot \left[\sqrt{(R+r)^2 - (x_0+r)^2} - R \right]$$

R	Radius eines Trägerpartikels [m]
r	Radius eines Adsorbates [m]
y	Abstand zwischen den Trägerpartikeln [m]
x_0	Strecke der Seitenhalbierenden von der Adsorbatoberfläche bis zum Schnittpunkt der Seitenhalbierenden [m]

Die Umrechnung von x_0 in den halben Abstand zwischen den Adsorbatoberflächen x_1 erfolgt mit **Gl. 12** (siehe auch **Abb. 13**).

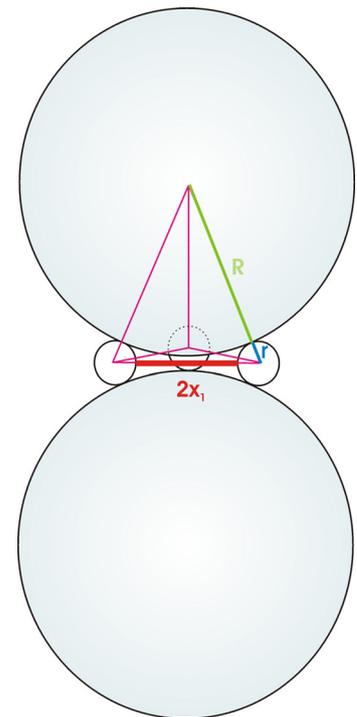


Abb. 12: Darstellung des 3-Punkte-Modells

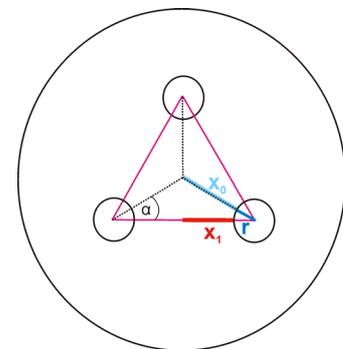


Abb. 13: Aufsicht auf die Schnittebene zwischen zwei Trägerpartikeln

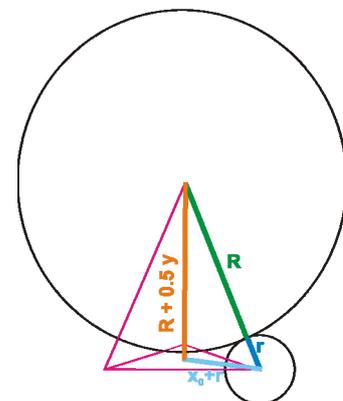


Abb. 14: Seitenansicht des 3-Punkte-Modells

$$\text{Gl. 12} \quad \cos \alpha = \frac{x_1 + r}{x_0 + r} \rightarrow x_0 = \frac{x_1 + r}{\cos \alpha} - r \text{ mit } \alpha = 30^\circ (\rightarrow \cos \alpha = \frac{1}{2} \sqrt{3}) \rightarrow x_0 = \frac{2(x_1 + r)}{\sqrt{3}} - r$$

α halber Innenwinkel des gleichseitigen Dreiecks [°]

x_1 halber Abstand zwischen zwei Adsorbatoberflächen [m]

Einsetzen von **Gl. 12** in **Gl. 11** führt zu **Gl. 13** mit der aus dem Adsorbatabstand der Abstand der Trägerpartikel berechnet werden kann.

$$\text{Gl. 13} \quad y = 2 \cdot \left[\sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2} - R \right]$$

In **Abb. 15** ist die Änderung des Abstandes zwischen den Trägerpartikeln y gegen den Abstand der Adsorbate aufgetragen. Man erkennt, dass der Abstand zwischen den Trägerpartikeln über einen langen Bereich der Oberflächenbelegung konstant bleibt und dort nur von der Größe der Adsorbate abhängt. Ab einem Abstand zwischen den Adsorbaten von etwa $0.1 - 1 \mu\text{m}$ nähern sich die Trägerpartikel merklich an, bis bei noch größeren Adsorbatabständen der Haftabstand zwischen den Trägerpartikeln von etwa 0.4 nm erreicht wird.

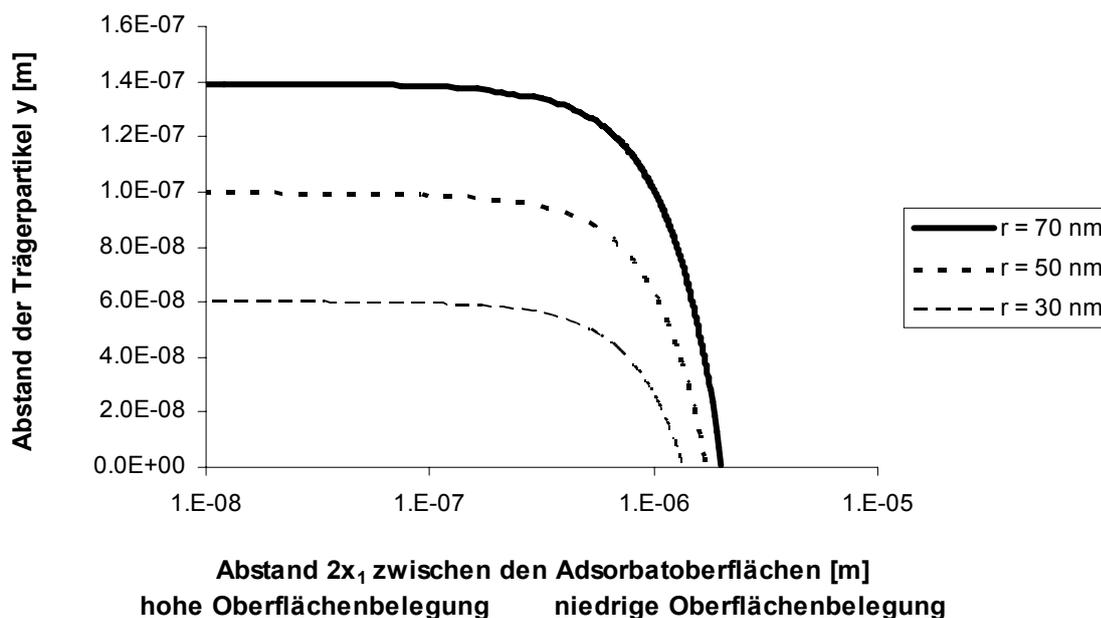


Abb. 15: Abhängigkeit des Abstandes y zwischen den Trägerpartikeln in Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Adsorbatoberflächen (Berechnung mit **Gl. 13**). Radius der Trägerpartikel $R = 11 \mu\text{m}$.

Wenn der Haftabstand zwischen den Trägerpartikeln abnimmt, steigt auch die van-der-Waals-Kraft sprunghaft an. In **Abb. 16** ist der Verlauf der Haftkraft mit dem Abstand der Adsorbate im 3-Punkte-Kontakt dargestellt (siehe auch Zimmermann et al.¹²⁵). Man erkennt, dass unterhalb $1 \mu\text{m}$ Adsorbatabstand die Haftkraft nur von der Größe der Adsorbate bestimmt wird. Je größer die Adsorbate, desto größer ist die Haftkraft im 3-Punkte-Kontakt.

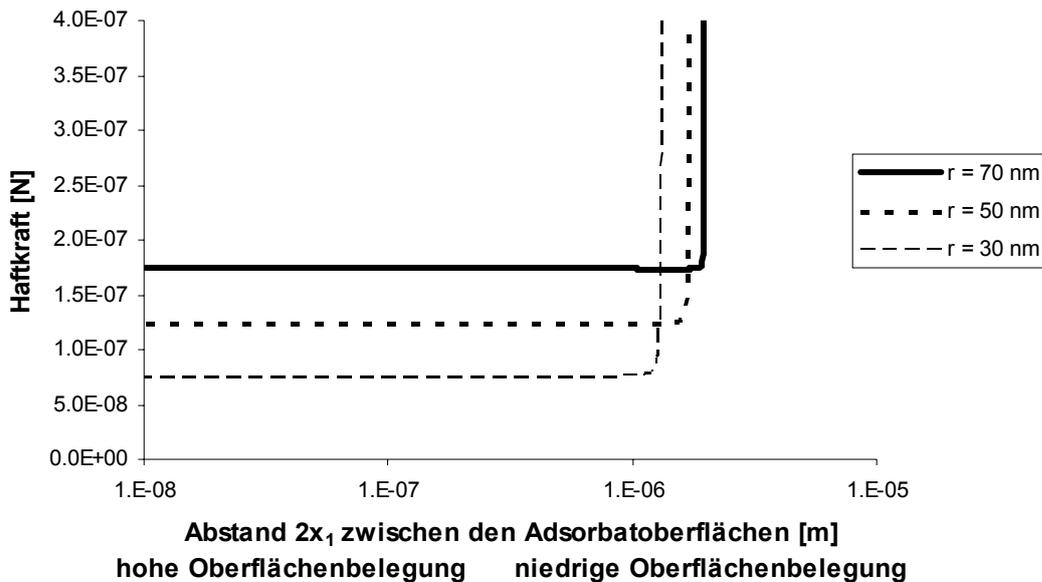


Abb. 16: Abhängigkeit der van-der-Waals-Kraft in 3-Punkte-Kontakt vom Abstand der Fließregulierungsmittel-Adsorbate mit unterschiedlichem Radius r . Radius der Trägerpartikel $R = 11 \mu\text{m}$, Hamakerkonstante zwischen allen Partikeln $A_H = 8 \cdot 10^{-19}$ J, Trennungsabstand $a_0 = 0.4$ nm. Berechnung der Haftkräfte mit Gl. 49).

Da in der Realität von einer randomisierten Verteilung der Adsorbate auf der Trägeroberfläche auszugehen ist (siehe **Abb. 17**), wurden von Kurfeß et al.¹⁴² die Haftkräfte für 3-Punkte-Kontakte unter Berücksichtigung einer statistischen Verteilung der Adsorbate berechnet (siehe **Abb. 18**).

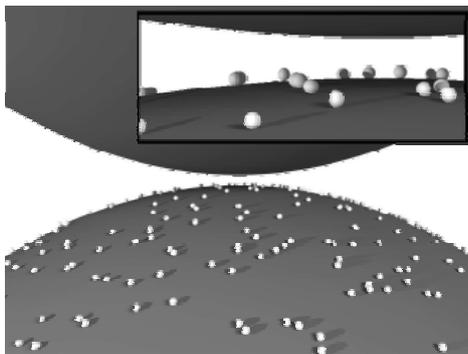


Abb. 17: Modell eines in zufälliger Anordnung durch Adsorbate belegten Trägerpartikels dem sich von oben ein unbelegtes Trägerpartikel nähert. Radius des Trägerpartikels $R = 11 \mu\text{m}$, Radius der Adsorbate $r = 50$ nm, Oberflächenbelegung 2%. Das kleine Fenster zeigt eine Vergrößerung der Trägeroberfläche¹⁴².

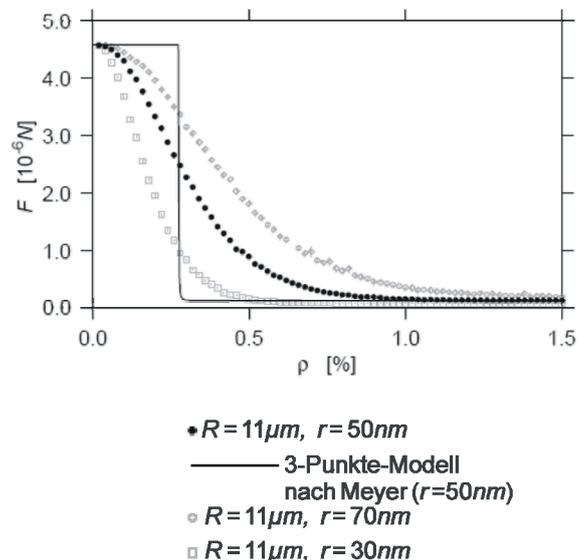


Abb. 18: Nach der Simulation einer zufälligen Oberflächenbelegung ρ berechnete Haftkraft F für verschiedene Adsorbatrien r im Vergleich zur Haftkraft im 3-Punkte-Modell nach Meyer¹ (Trägerradius $R = 11 \mu\text{m}$, Hamakerkonstante $A_H = 8 \cdot 10^{-19}$ J).

Es ergibt sich eine allmähliche Abnahme der Haftkräfte mit der Oberflächenbelegung, während ohne Berücksichtigung einer statistischen Verteilung (vgl. 3-Punkte-Modell nach Meyer¹) eine sehr abrupte Reduktion der Haftkräfte bei Überschreitung einer kritischen Oberflächenbelegung vorhergesagt wird.

Eine statistische Analyse der Haftkräfte bei unterschiedlicher Orientierung rauigkeitsbehafteter Systeme zueinander wurde auch von Götzing und Peukert²⁵ unternommen. Die Autoren konnten zeigen, dass die Haftkräfte bei gleich großen Rauigkeiten im Allgemeinen nach Weibull²⁸ verteilt sind, während bei unterschiedlich großen Rauigkeiten eine LN-Verteilungsfunktion (logarithmisch-normal) zu erwarten ist.

2.1.2.2.5 Modelle mit mehreren Rauigkeiten im Kontaktbereich

Li et al.^{29, 30} beobachteten bei der Messung mittels AFM eine hohe Varianz der Haftkräfte zwischen zwei rauigkeitsbehafteten Partikeln. Die Autoren führten dies auf die Tatsache zurück, dass kleine Positionänderungen des an der Cantilever-Spitze befestigten Partikels große Unterschiede in der Anzahl von kontaktierenden Rauigkeiten bewirken können, was sich direkt auf die Haftkraft zwischen den rauigkeitsbehafteten Oberflächen auswirkt (weitere Erläuterungen dieses Modells siehe Kap. 2.1.2.2.6).

$$\text{Gl. 14} \quad F = \alpha_i \cdot n \cdot \pi \cdot a_i^2$$

F Haftkraft [N]

α_i „intrinsische Adhäsivität“ (berechnet sich aus der Geometrie der Partikel, der Größe der Kontaktfläche und der Grenzflächenenergie der Partikel) [N/m²]

a_i^2 Kontaktfläche zwischen zwei Rauigkeiten [m²]

n Anzahl kontaktierender Rauigkeiten

Pahl und Wicke¹⁴ nehmen an, dass mehrere halbkugelförmige Rauigkeiten in der Kontaktzone zweier Partikel liegen können. Die van-der-Waals-Kraft berechnet sich dann aus der Anziehung zwischen

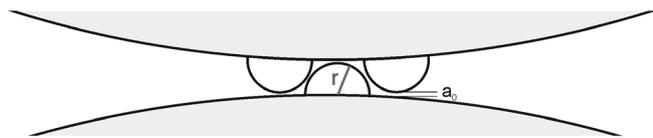


Abb. 19: Rauigkeitsmodell nach Pahl und Wicke¹⁴

den Trägerpartikeln plus der Summe aller Wechselwirkungen zwischen den Rauigkeiten und den Trägern nach dem in **Abb. 19** vorgestellten Modell¹⁴.

$$\text{Gl. 15} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{12} \cdot \left[\frac{R_1 \cdot R_2}{(a_0 + r_{\text{max}})^2 \cdot (R_1 + R_2)} + \sum_{i=1}^n \frac{2r_i \cdot R_i}{a_0^2 \cdot (2r_i + R_i)} \right]$$

$R_{1,2}$ Radius des Partikels 1 bzw. 2 [m]

r_{max} maximaler Rauigkeitsradius [m]

r_i Radius der verschiedenen Rauigkeiten in der Kontaktzone [m]

n Anzahl der möglichen Rauigkeiten in der Kontaktzone

Pahl und Wicke¹⁴ berechneten die Anzahl möglicher Rauigkeiten im Kontaktbereich zweier kugelförmiger Partikel unter der Annahme, dass durch unterschiedliche Rauigkeitsradien mehrere Kontakte zwischen Rauigkeiten und Träger zustande kommen können. Legt man fest, welche Höhe L_2 das Kugelsegment der Kontaktfläche (siehe **Abb. 20**) haben soll, kann mit **Gl. 16** die Anzahl möglicher kontaktierender Rauigkeiten berechnet werden.

$$\text{Gl. 16} \quad n = \frac{\left[\arccos\left(\frac{0.5D - L_2}{0.5D}\right) \cdot D \right]^2}{4r^2}$$

- n Anzahl möglicher Rauigkeiten in der Kontaktfläche mit dem Kreisbogen b
 D Durchmesser der großen Kugel [m]
 r Radius der Rauigkeiten [m]
 b Kreisbogen aus dem sich die Kontaktfläche berechnet [m]
 L_2 Höhe des Kugelsegmentes der Kontaktfläche [m]

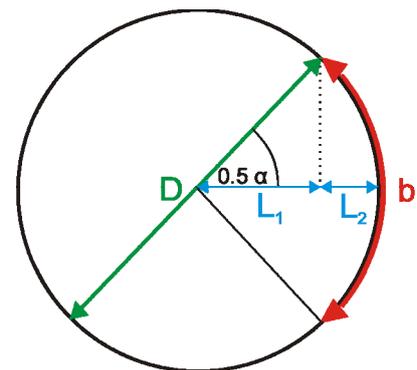


Abb. 20: Modell zur Ermittlung der Anzahl n der Rauigkeiten im Kontaktbereich zweier kugelförmiger Partikel¹⁴.

Pahl und Wicke¹⁴ berechneten außerdem die Haftkräfte für verschiedene Anordnungen der Rauigkeiten auf der Oberfläche der großen Kugeln (siehe **Abb. 21**). In dem in **Abb. 21** links außen dargestellten Modell existiert nur ein Rauigkeit-Rauigkeit-Kontakt. Hier ist die berechnete Haftkraft mit $0.7 \mu\text{N}$ am niedrigsten. Kommt es zu mehreren Kontakten oder zu einem Rauigkeit-Träger-Kontakt steigt die theoretische Haftkraft an. Aus **Abb. 21** wird ersichtlich, dass der Übergang von einem Rauigkeit-Träger-Kontakt zu einem Rauigkeit-Rauigkeit-Kontakt eine Haftkrafterniedrigung bewirkt.



Abb. 21: Van-der-Waals-Kraft zwischen rauigkeitsbehafteten Partikeln bei verschiedenen Anordnungen der Rauigkeiten¹⁴. Unter dem jeweiligen Modell ist die berechnete Haftkraft in 10^{-6} N angegeben. Der Radius der großen Kugel R beträgt $74 \mu\text{m}$, der Radius der Rauigkeiten $3 \mu\text{m}$.

Auch Castellanos⁸³ gibt als haftkraftbestimmenden Faktor die Art des Kontaktes an, d.h. ob es sich im Falle eines kohäsiven Schüttgutes mit Zusatz von FRM um Träger-Träger, Träger-Adsorbat-Träger oder um Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger Wechselwirkung handelt.

Im Falle nicht kugelförmiger Rauigkeiten lässt sich die Adhäsionskraft zwischen rauen Oberflächen nicht mehr mit dem Rauigkeitsradius beschreiben. Rabinovich et al.³¹ leiteten aus der Rumpfschen Gleichung für die Anziehung zwischen einer Kugel und einer Platte mit Rauigkeit **Gl. 17** her. Die Autoren ersetzen bei der Berechnung der Haftkräfte den Rauigkeitsradius mit dem rms-Wert („root-mean-square“; quadratisches Mittel zwischen den Streuungen der Höheninformationen und der mittleren Oberflächenebene^{32 in 3}, siehe **Gl. 18**).

Sie führten zudem einen zusätzlichen Parameter λ ein, der den Abstand zwischen den Rauigkeitsoberflächen beschreibt, sowie eine Proportionalitätskonstante k :

$$\text{Gl. 17} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_H \cdot R}{6a_0^2} \cdot \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{32 \cdot R \cdot k \cdot \text{rms}}{\lambda^2} \right)} + \frac{1}{\left(1 + \frac{k \cdot \text{rms}}{a_0} \right)^2} \right]$$

$$\text{Gl. 18} \quad \text{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2}$$

n Anzahl der Datenpunkte

Z mittlere Höhe bezogen auf die durchschnittliche Ebene der Oberfläche

Ein Nachteil der Verwendung des rms-Wertes ist die Abhängigkeit des rms-Wertes von der gewählten Größenordnung bei der Oberflächenanalyse. Für eine korrekte Bestimmung des für die Adhäsion relevanten rms-Wertes muss ein Ausschnitt der Oberfläche, der im gleichen Größenordnungsbereich wie die Kontaktzone zwischen den Partikeln liegt, untersucht werden³³.

2.1.2.2.6 Modelle die eine Kontaktdeformation berücksichtigen

Ranwei und Shang¹⁴¹ geben ausgehend vom JKR-Modell²² **Gl. 19** für die Berechnung der Haftkräfte bei deformierbaren Partikeln mit deformierbaren kugelförmigen Adsorbaten an:

$$\text{Gl. 19} \quad F = n \cdot \frac{3}{2} \cdot \pi \cdot \Delta\gamma \cdot r$$

F Haftkraft [N]

n Anzahl der Rauigkeiten im Kontakt (für einen stabilen Kontakt wird die Zahl 3 vorgeschlagen)

$\Delta\gamma$ effektive Grenzflächenenergie [N/m] (berechnet sich aus den Grenzflächenenergien der Trägerpartikel und der Adsorbate zu $\Delta\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2}$)

r Radius der Adsorbate [m]

Li et al.³⁰ kombinierten zur Ermittlung des Einflusses von Rauigkeiten auf die Adhäsionskraft deformierbarer Partikel die Charakterisierung der Oberflächenrauigkeit nach Rabinovich^{31, 34} (siehe **Gl. 17**) mit dem JKR²²-DMT²³-Modell der Adhäsionskraft. Dadurch berücksichtigt das Modell sowohl den Einfluss von Rauigkeiten als auch den Einfluss einer Kontaktdeformation. Dabei gehen die Autoren vereinfachend davon aus, dass Rauigkeiten „Kopf-an-Kopf“ auf Rauigkeiten des gegenüber liegenden Partikels zu liegen kommen. So setzt sich die Gesamthaftkraft aus der Summe aller Haftkraftbeiträge der Rauigkeiten zusammen.

$$\text{Gl. 14} \quad F = \alpha_i \cdot n \cdot \pi \cdot a_i^2$$

Die „intrinsische Adhäsivität“ α_i beinhaltet Informationen zu den Materialeigenschaften (Deformationsverhalten und Grenzflächenenergie) sowie zu der Oberflächenstruktur (Rauigkeitsradius) und berechnet sich nach dem DMT-Modell²³ zu:

$$\text{Gl. 20} \quad \alpha_i = \frac{4}{\sqrt[3]{9\pi^2 \cdot r \cdot (1-u)^2 / E^2}} \gamma^{1/3}$$

r	Radius der Rauigkeiten [m]
u	Poisson-Verhältnis [-]
E	Young-Modulus [Pa]
γ	Grenzflächenenergie [N/m]

Die Kontaktfläche zwischen zwei Rauigkeiten a_r^2 in **Gl. 14** lässt sich ebenfalls aus den Materialeigenschaften ermitteln und berechnet sich nach dem DMT-Modell²³ zu:

$$\text{Gl. 21} \quad a_r^2 = \left[\sqrt[3]{3\pi \cdot \gamma \cdot r^2 \cdot (1-u^2) / E} \right]^2$$

Die Autoren berechneten unter Annahme einer Kontaktzonendeformation die Anzahl möglicher Rauigkeits-Träger-Kontakte. Je größer die Rauigkeiten waren, desto stärker war zwar die Anziehung zwischen einer Rauigkeit und dem Träger, doch die Anzahl der möglichen Rauigkeits-Träger-Kontakte nahm ab. Die Autoren konnten somit eine experimentell ermittelte³⁵ Abnahme der Adhäsionskraft mit Zunahme der Rauigkeitsradien erklären.

Für Rauigkeitsradien kleiner als 10 nm gewinnt die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln zunehmend Bedeutung. Für diesen Fall kombinieren Li et al.³⁰ das DMT-Modell mit dem Modell nach Rumpf. Für die Anziehung zwischen einem Trägerpartikel mit kugelförmigen Rauigkeiten/Adsorbaten und einer Platte geben die Autoren **Gl. 22** zur Berechnung der Adhäsionskraft an.

$$\text{Gl. 22} \quad F = 4\pi \cdot r \cdot \Delta\gamma + \frac{A_H}{6} \cdot \frac{R}{(a_0 + r)^2}$$

r	Radius der Rauigkeit [m]
$\Delta\gamma$	Grenzflächenenergie beim Kontakt der Rauigkeit mit der Platte [N/m] ($\Delta\gamma = 0.5 \cdot (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2})$)
a_0	Haftabstand [m]
R	Radius des Trägerpartikel [m]
A_H	Hamakerkonstante [J]

Praktische Bedeutung haben Haftkraftmodelle, die eine Kontaktzonendeformation berücksichtigen bei der Berechnung der Haftkräfte zwischen Partikeln mit geringer Materialhärte unter externer Druckbelastung. Das Coaten solcher weicher Trägerpartikel mit einem Additiv das eine größere Härte aufweist, führt durch die Erhöhung der Kontakthärten zu einer Haftkraftverringerng. So spielt die Änderung der Kontakthärten bei der Adsorption nanostrukturi-

rierter Silica (Härte $H \approx 8.8$ GPa) an weiche Toner-Partikel ($H \approx 0.3$ GPa) eine wichtige Rolle bei der Haftkraftverringering⁸².

2.2 Methoden zur Bestimmung der Flieseigenschaften von Schüttgütern

2.2.1 Überblick über diverse Messmethoden

Aufgrund der Vielzahl von unterschiedlichen Methoden zur Beurteilung der Fließeigenschaften von Schüttgütern³⁶ kann in diesem Abschnitt nur eine kleine Auswahl an Untersuchungsmethoden vorgestellt werden. In Kap. 2.2.2 bis 2.2.4 werden dann diejenigen Methoden vorgestellt, die vorwiegend in dieser Arbeit Verwendung gefunden haben.

Das Arzneibuch^{37, 38} gibt zur groben, qualitativen Charakterisierung der Fließfähigkeit den Böschungswinkel oder die Auslaufgeschwindigkeit aus normierten Trichtern an. Der Böschungswinkel berechnet sich aus der Höhe und dem Radius eines Schüttgutkegels, der sich beim Auslaufen aus einem Trichter bildet^{39, 97}.

$$\text{Gl. 23} \quad \tan \alpha_B = \frac{h}{r}$$

h	Höhe des Schüttgutkegels [m]
r	Radius des Schüttgutkegels [m]
α_B	Böschungswinkel [°]

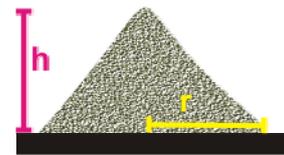


Abb. 22: Illustration der Parameter zur Berechnung des Böschungswinkels

Bei der Bildung des Schüttkegels spielt die lawinenartige Bewegung des Pulvers eine Rolle, die von der Fließfähigkeit des Pulvers beeinflusst wird. Die dynamische Lawinenbildung eines Schüttgutes kann auch mit einem „Aeroflow“ genannten Gerät⁴⁰ untersucht werden und zur Beurteilung der Fließfähigkeit eines Schüttgutes herangezogen werden^{41, 42, 151}.

Die Standardmessmethode der mechanischen Verfahrenstechnik zur Bestimmung der Fließfähigkeit ff_c von Schüttgütern stellt das Translationsschergerät nach Jenike dar. Bei dieser Messmethodik wird ein Pulverbett nach einer definierten Vorbehandlung unter verschiedenen Lasten in horizontaler Richtung geschert, d.h. es werden zwei Pulverschichten in einer horizontal geteilten Zelle gegeneinander verschoben. Die dazu erforderlichen Schubspannungen werden in Abhängigkeit von den aufgelegten Normalspannungen in einem so genannten Fließort dargestellt. Aus dem Fließort lassen sich diverse Parameter, wie z.B. Kohäsion, Zugfestigkeit, Schüttgutfestigkeit oder effektiver Reibungswinkel eines Schüttgutes ermitteln. Aus der Schüttgutfestigkeit bei der jeweiligen Verfestigungsspannung errechnet sich der ff_c -Wert, der ein Maß für die Fließfähigkeit darstellt (siehe **Tab. 1**, Kap. 2.1). Der

f_{fc} -Wert eines Schüttgutes ändert sich mit der Verfestigungsspannung. Zur Angabe eines f_{fc} -Wertes gehört also stets die Angabe der Verfestigungsspannung³⁶.

Eine ausführliche Beschreibung des Messverfahrens und der Auswertung der Scherkraft-Weg-Verläufe findet sich bei zahlreichen Autoren^{7, 36, 43}.

Eine Weiterentwicklung des Translationsschergerätes nach Jenike stellt das Ringschergerät dar, das automatisierte Messungen bei geringen Verfestigungsspannungen ermöglicht⁴⁴. Dabei befindet sich die Schüttgutprobe in einer ringförmigen Scherzelle und wird durch Rotation der Scherzelle gegen den Deckel der Scherzelle einer Scherverformung unterworfen (siehe **Abb. 23**).

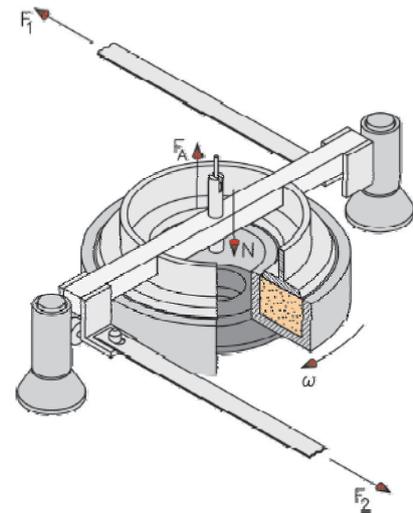


Abb. 23: Darstellung der Ringscherzelle⁴⁴

2.2.2 Schüttdichte und Hausner-Faktor

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass das Verhältnis von Stampfdichte zu Schüttdichte eines Pulvers, der Hausner-Faktor, ein verlässlicher Indikator für die Fließfähigkeit eines Schüttgutes ist^{45, 46, 47, 48}. Diverse Autoren konnten eine gute Korrelation zwischen Hausner-Faktor und der mittels Jenike-Scherzelle^{49, 50, 51} ermittelten Fließfähigkeit beobachten^{52, 53}.

Sind die Kohäsionskräfte in einem Schüttgut hoch, hat das Pulver eine geringe Schüttdichte, da die Strukturen, die sich beim Einfüllen des Pulvers in den Messzylinder bilden, nur schwer zerstörbar sind. Stampft man eine Pulverprobe auf, brechen Schüttgutbrücken auf und die Pulverpartikel bekommen die Möglichkeit sich neu zu orientieren. Durch Umlagerung von Partikeln wird das Pulver immer stärker verdichtet. Ein kohäsives Pulver, das eine geringe Schüttdichte aufweist, kann nun seine Packungsstruktur stärker verändern, als ein von vornherein dichter gepacktes weniger kohäsives Pulver. Das Verhältnis von Stampfdichte zu Schüttdichte eines Pulvers gibt also Aufschluss über die Kohäsivität eines Pulvers^{54, 55}.

Geldart et al.⁵⁶ fanden heraus, dass der Hausner-Faktor die Unterscheidung zwischen frei fließenden, leicht fluidisierbaren Pulvern („Typ A“) und kohäsiven, schwierig fluidisierbaren Pulvern („Typ C“) ermöglicht. Pulver des Typs C wiesen einen Hausner-Faktor größer 1.4 auf, während Pulver der Gruppe A einen Hausner-Faktor von unter 1.25 hatten. Das Europäische Arzneibuch⁵⁷ beurteilt die Fließfähigkeit eines Pulvers mit der in **Tab. 2** dargestellten Einteilung.

Harnby et al.⁴⁶ stellten fest, dass die Bedeutung von Schüttdichtemessungen nicht so sehr im Absolutwert der Schüttdichte liegt, sondern in den relativen Veränderungen der Schüttdichte mit kleinen Veränderungen der Eigenschaften der Partikel eines Schüttgutes. Beson-

ders vorteilhaft scheint die Bestimmung des Hausner-Faktors zur Ermittlung der Fließeigenschaften zu sein, wenn dem gleichen Schüttgut ein fließfähigkeitsverbesserndes Additiv zugesetzt wird. So erwies sich der Hausner-Faktor bei den Untersuchungen von Conesa et al.⁵³ an Epoxid-Harzen mit Silica-Zugabe als ein sensitiveres Maß für die Fließfähigkeit als eine Ringscherzelle nach Peschl⁵⁸. Auch Thalberg et al.⁵⁹ machten den Hausner-Faktor als beste Methode unter diversen anderen zur Bestimmung feiner Fließfähigkeitsunterschiede bei Laktose aus.

Tab. 2: Interpretation des Hausner-Faktors^{60 in 60}

Hausner -Faktor	Fließeigenschaften
1.00 – 1.11	ausgezeichnet
1.12 – 1.18	gut
1.19 – 1.25	zufrieden stellend
1.26 – 1.34	mäßig
1.35 – 1.45	schlecht
1.46 - 1.59	sehr schlecht
> 1.60	ungenügend

2.2.3 Der modifizierte Auslaufrichter

Basierend auf dem Auslaufrichter nach DIN ISO 4324⁶¹ konzipierte Weigand⁶² ein neuartiges Gerät zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern. Einen umfangreichen Blick auf die dem Auslaufrichter zugrunde liegenden Modelle und mathematischen Gleichungen bietet die Arbeit von Althaus¹²⁴. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit nicht in einer methodischen Verbesserung des Auslaufrichters liegt, werden in den Kap. 2.2.3.1 bis 2.2.3.4 nur die wichtigsten Aspekte des modifizierten Auslaufrichters vorgestellt.

2.2.3.1 Spannungszustände in Röhren und Trichtern

Im Gegensatz zu Flüssigkeiten nimmt bei Schüttgütern der Vertikaldruck in Röhren oder Trichtern nicht proportional mit der Höhe der Schüttgutsäule zu^{5, 63} sondern strebt gegen einen Grenzwert. Die Änderung des Vertikaldrucks mit der Höhe der Pulversäule wurde von Janssen¹³⁰ an einem scheibenförmigen Schüttgutelement beschrieben:

$$\text{Gl. 24} \quad \frac{\sigma_v}{\sigma_{v\max}} = 1 - e^{\left(-\frac{4x}{D} \cdot \lambda_p \cdot \tan\varphi_w\right)}$$

σ_v Vertikalspannung [Pa]

x Höhe der Schüttgutsäule [m]

D Durchmesser der Schüttgutsäule [m]

λ_p Horizontallastverhältnis $\lambda_p = \frac{\sigma_h}{\sigma_v}$ (Verhältnis der Horizontalspannung zur Vertikalspannung)

φ_w Wandreibungswinkel $\varphi_w = \arctan \frac{\tau_w}{\sigma_h}$ (τ_w = Wandschubspannung [Pa])

In der Janssen-Gleichung kommt der fundamentale Unterschied zwischen Flüssigkeiten und Schüttgütern zum Ausdruck. Der Exponentialterm in **Gl. 24** strebt mit zunehmender Höhe der Schüttgutsäule x gegen Null. Dadurch nähert sich die Vertikalspannung σ_v ihrem Maximalwert σ_{vmax} an. Das Horizontallastverhältnis λ_p gibt dabei jenen Bruchteil der Vertikalspannung wieder, den eine ruhende Schüttgutsäule horizontal auf die Säulenwände überträgt⁴ und liegt im Wertebereich $0 < \lambda_p < 1$. Je mehr sich λ_p dem Wert 1 nähert, desto mehr Druck wird auf die Seitenwände übertragen (vgl. Flüssigkeiten $\lambda_p=1$). **Abb. 175** in Kap. 6.1.2.3 zeigt einen exemplarischen Verlauf der auf den Maximalwert σ_{vmax} bezogenen Vertikalspannung σ_v . Es ist zu erkennen, dass die Maximalspannung nahezu erreicht wird, wenn das Verhältnis der Höhe zum Durchmesser der Schüttgutsäule den Wert 4 annimmt. Durch interpartikuläre Wechselwirkungen entstehen in diesem Bereich stabile Strukturen in Form von Brücken oder Gewölben, die unter dieser Vertikalspannung nicht mehr einbrechen. Diese Eigenschaft der Schüttgüter wird als „Brückenbildung“ bezeichnet. Je stärker die Schüttgutbrücken sind, desto schneller nähert sich die Vertikalspannung ihrem Maximalwert an.

Bei Trichtern hängt die Vertikalspannung nicht nur von der Höhe der Pulversäule und den geometrischen Abmessungen des Trichters ab, sondern auch davon, ob sich der Trichter im Füllzustand oder im Entleerungszustand befindet.

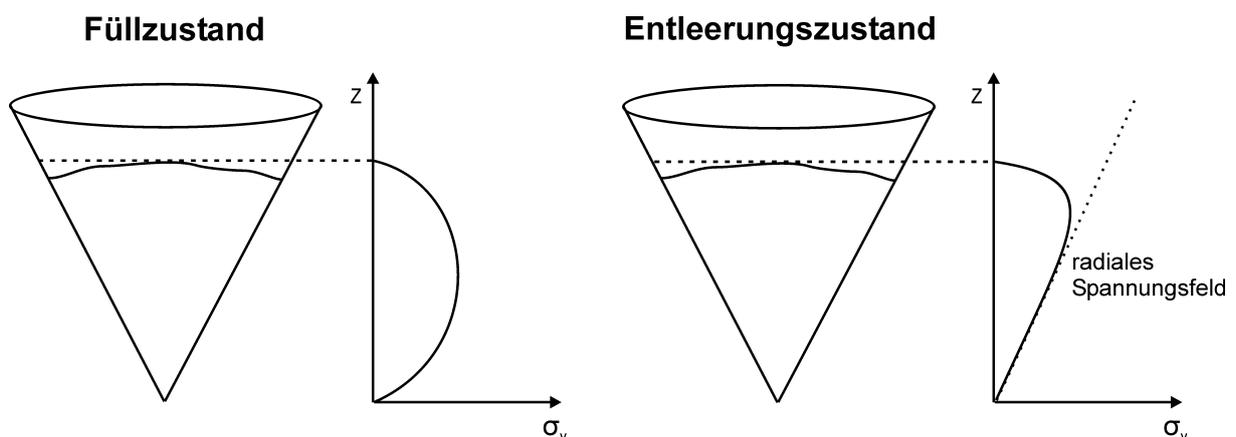


Abb. 25: Möglicher Verlauf der Vertikalspannung σ_v in einem Trichter je nach Zustand (Füllzustand oder Entleerungszustand)

In **Abb. 25** ist der Verlauf der Vertikalspannung σ_v in Abhängigkeit von der Füllhöhe z dargestellt. Beim Befüllen wird das Schüttgut im Trichter stark in vertikaler Richtung verdichtet.

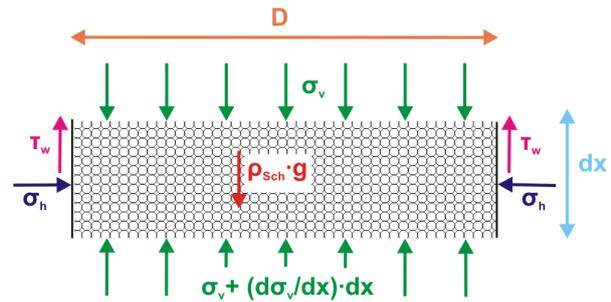


Abb. 24: Gleichgewichtszustand in einem scheibenförmigen Schüttgutelement

σ_h	Horizontalspannung [Pa]
ρ_{sch}	Dichte [g/cm ³]
g	Erdbeschleunigung [m/s ²]

Im Entleerungszustand fällt die Vertikalspannung aufgrund der Ausdehnung des Schüttgutes in Auslaufrichtung ab, wobei sie im unteren Trichterbereich proportional zum vertikalen Abstand von der (gedachten) Trichterspitze ist („radiales Spannungsfeld“)⁶⁴.

Gleichungen zur Berechnung der Vertikalspannung σ_v in Trichtern wurden von Motzkus⁶⁵ in Analogie zur Janssen-Gleichung hergeleitet. Dabei werden zusätzlich die geometrischen Ausmaße des Trichters sowie der Entleerungsfaktor berücksichtigt, der angibt, ob sich der Trichter im Füllzustand oder im Entleerungszustand befindet⁶³.

2.2.3.2 Schüttgutbrücken

Beim Lagern und Fließen von Schüttgut in Silos oder Trichtern können sich über der Auslauföffnung Schüttgutbrücken bilden, die den Pulverfluss zum Erliegen bringen. Bei groben, kaum kohäsiven Schüttgütern beruht die Brückenbildung auf einer Verkeilung von Einzelpartikeln. Feinkörniges, kohäsives Schüttgut bildet hingegen aufgrund interpartikulärer Wechselwirkungen Schüttgutbrücken aus und neigt umso mehr zur Brückenbildung, je mehr es verdichtet und damit verfestigt wurde⁶³. Für das Ausfließen eines kohäsiven Schüttgutes aus einem Trichter existieren zwei unterschiedliche Modelle. Das eine Modell betrachtet die Schüttgutbewegung als einen ständigen Auf- und Abbau instabiler Schüttgutbrücken. Mit der zeitlich engen Begrenzung der Existenz einer Schüttgutbrücke wird der in der Praxis oft beobachtete pulsierende Ausfluss begründet. Das zweite Modell, das von Brown und Richards⁶⁶ experimentell nachgewiesen werden konnte, basiert auf der Annahme eines dynamischen Gewölbes über der Auslauföffnung. Das Schüttgut, das in diese stationäre Brückenzone gelangt, fällt von dessen Unterseite im freien Fall zu Auslauföffnung⁶⁷. Theoretische Berechnungen zum Ausflussverhalten von Schüttgütern aus Trichtern wurden von Shinohara⁶⁸ und Firewicz⁶⁹ unter der Annahme einer dynamischen Brückenbildung mit periodischem Auf- und Abbau des Gewölbes durchgeführt. Neuere Untersuchungen des Ausflussverhaltens beinhalten die Erfassung von Partikelbewegungen mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitskameras⁷⁰ oder die Simulation der Partikelbewegung mittels DEM^{71, 72}.

2.2.3.3 Entwicklung des modifizierten Auslaufrichters

Um den Böschungswinkel von Granulaten und Pulvern zu bestimmen, konzipierte Pfrengle ein Messgerät, das heute in der DIN-ISO 4324 beschrieben ist⁶¹. Dabei fließt eine Schüttgutprobe aus definierten Trichtern aus. Da bei kohäsiven Schüttgütern ein Ausfließen aus dem Trichter durch Ausbildung von Schüttgutbrücken verhindert wird, baute Pfrengle ein Rührwerkzeug in den Trichter ein, welches die Brücken zerstören kann und somit einen Pulverausfluss ermöglicht.

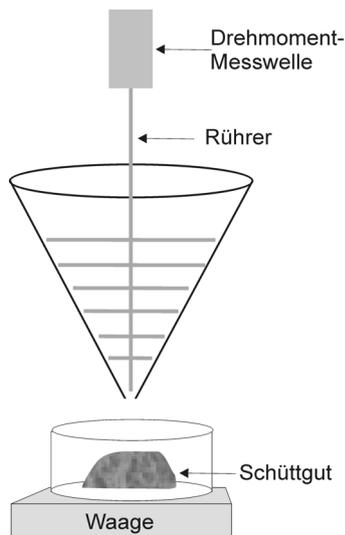


Abb. 26: Schematische Darstellung des modifizierten Auslauftrichters nach Weigand⁶²

Um eine Aussage über die Stärke der Schüttgutbrücken treffen zu können, bestimmte Weigand⁶² mittels eines computergestützten Rheometers das am Rührwerkzeug angreifende Drehmoment. Weigand experimentierte mit verschiedenen Rührerformen, wobei die Rührer stets im gesamten Trichtervolumen wirkten. Dies bewirkte eine Abhängigkeit des Drehmomentes vom Füllgrad des Trichters. Die oberen Rührelemente trugen nicht zur Zerstörung der Schüttgutbrücken bei, leisteten aber aufgrund von Reibungswiderständen einen überproportional großen Anteil am Gesamtdrehmoment und überlagerten so die zur Zerstörung der Schüttgutbrücken notwendigen Kräfte. Da der Füllgrad im Laufe einer Messung infolge des Pulverausflusses sank, nahm das Drehmoment ab. Um nur die Kräfte die zur Zerstörung der Schüttgutbrücken erforderlich sind zu erfassen, reduzierte Kretzler¹²³ die Anzahl der Rührelemente, so

dass der Rührer nur noch im Bereich der Schüttgutbrücken wirkte. Das am Rührwerkzeug angreifende Drehmoment wurde somit von der Höhe der Schüttgutsäule unabhängig und wurde nur noch von der Stärke der Schüttgutbrücken beeinflusst. Des Weiteren modernisierte und optimierte Kretzler den Versuchsaufbau durch eine elektronische Ansteuerung des Rührwerkzeuges und eine automatisierte, simultane Messwerterfassung.

Abb. 27 zeigt einen beispielhaften Verlauf des Drehmomentes und des Massenausflusses während einer Messung am modifizierten Auslauftrichter nach Kretzler bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers von 0.4 U/min. Bei dieser Umdrehungsgeschwindigkeit ist ein sprunghaftes, lawinenartiges Ausflussverhalten erkennbar. Beim Erreichen eines Drehmomentmaximums brechen Schüttgutbrücken auf und Massenausfluss setzt ein. In Folge der sehr niedrigen Drehzahl des Rührers kann nachfließendes Schüttgut erneut stabile Brücken aufbauen, so dass der Massenausfluss wieder zum Erliegen kommt. Man kann erkennen, dass die Drehmomentmaxima über einen langen Messbereich hinweg konstant bleiben. Darin spiegelt sich die Tatsache wieder, dass durch den modifizierten Aufbau nach Kretzler nur noch die Kraft, die zum Zerstören der Schüttgutbrücken erforderlich ist, erfasst wird. Mit der Modifizierung nach Kretzler konnte der Auslauftrichter erstmalig zur Ermittlung der Stärke von Schüttgutbrücken eines Pulvers herangezogen werden. Da die Stärke der Schüttgutbrücken von den Kohäsionskräften im Pulver abhängen sollte, sollte so auch die Ermittlung fließfähigkeitsbestimmender Parameter möglich sein.

Um einen Zusammenhang zwischen Drehmoment und Massenausfluss herzustellen, integrierte Kretzler das Drehmoment und führte so einen relevanten Messparameter zur Charakterisierung der Fließeigenschaften eines Schüttgutes ein.

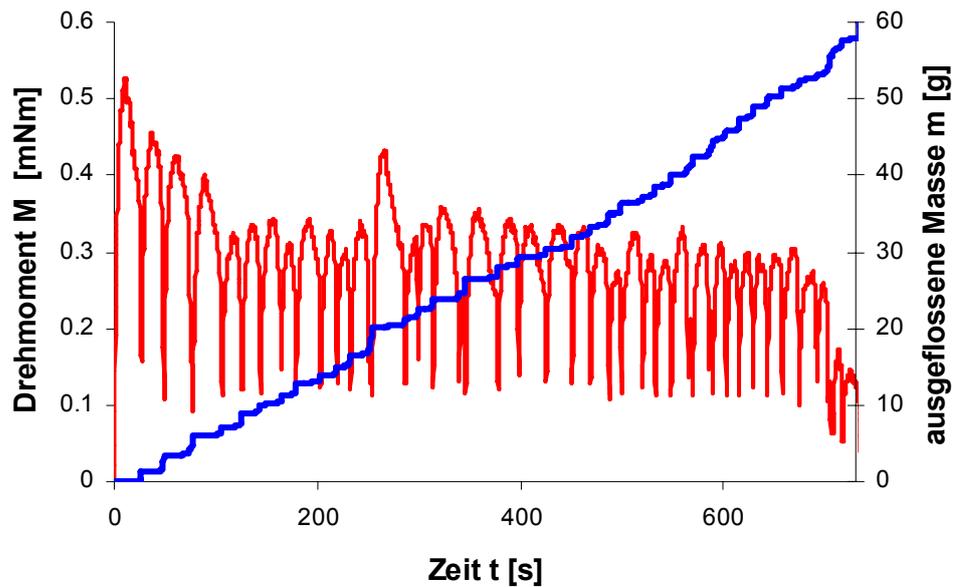


Abb. 27: Beispielhafte Drehmoment- und Massenausflusskurve (Material: FRM + Maisstärke)

2.2.3.4 Messparameter des Auslauftrichters

Althaus¹²⁴ untersuchte am modifizierten Auslauftrichter schüttgutabhängige Prozessparameter, die eine Charakterisierung der Fließeigenschaften von Schüttgütern ermöglichen. Dabei wurde das von Kretzler¹²³ eingeführte Integral des Drehmomentes als wichtigster Prozessparameter identifiziert. Das Integral des Drehmomentes ist ein Maß für die Energie, die benötigt wird, um die Brücken im Schüttgut zu brechen und ermöglicht so Rückschlüsse auf die im Schüttgut wirkenden interpartikulären Haftkräfte und somit auf die Fließeigenschaften des Schüttgutes. Althaus¹²⁴ bezog das Integral des Drehmomentes auf die in dem Zeitraum ausgeflossene Pulvermasse und definierte somit das Integral des Drehmomentes als:

$$\text{Gl. 25} \quad I - M = \frac{\Delta I - M^*}{\Delta m}$$

I-M (massenbezogenes) Integral des Drehmomentes [Nms/g] → wurde von Althaus als „Integral des Drehmomentes“ definiert

$\Delta I - M^*$ Integral des Drehmomentes (in einem bestimmten Messzeitraum) [Nms]

Δm Ausgeflossene Pulvermasse (in einem bestimmten Messzeitraum) [g]

Da sich das Integral des Drehmomentes grob betrachtet aus Drehmomentmaximum und Brückenzerstörungszeit (Zeit um eine Schüttgutbrücke zu zerstören) berechnet, sind auch diese beiden Parameter geeignet, Informationen über die Stärke von Schüttgutbrücken zu liefern. Die Gesamtzeit, die erforderlich ist eine definierte Menge Schüttgut aus dem Trichter auszutragen (Massenausflusszeit) hängt linear von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers ab und spielt für das physikalische Verständnis des Fließverhaltens von Schüttgütern eine eher untergeordnete Rolle¹²⁴. Dennoch folgt bei gleicher Umdrehungszahl des Rühr-

ers die Massenausflusszeit dem Verlauf der Fließeigenschaften der von Althaus¹²⁴ untersuchten Schüttgüter und eignet sich somit auch als Messparameter zur Charakterisierung der Fließeigenschaften eines Schüttgutes.

Die Charakterisierung des Ausflussverhaltens eines Pulvers bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten des Rührwerkzeuges zeigte, dass eine Erhöhung der Drehzahl eine Änderung des Ausflussverhaltens bedingt. Niedrige Umdrehungsgeschwindigkeiten des Rührwerkzeuges erzeugen ein sprunghaftes, hohe Drehzahlen ein kontinuierliches Ausflussverhalten. Je geringer die interpartikulären Kräfte im Schüttgut sind, desto früher geht das Schüttgut vom sprunghaften in das kontinuierliche Ausflussverhalten über¹²⁴. Die Drehzahl ab der eine Änderung des Ausflussverhaltens beobachtet werden kann, wurde von Althaus als „kritische Drehzahl“ definiert. Neben der Beurteilung des Fließverhaltens eines Schüttgutes gibt die kritische Drehzahl den Drehzahlenbereich an, in dem sich die Pulverprobe im sprunghaften Ausflussverhalten befindet. Ein Wechsel vom sprunghaften in das kontinuierliche Ausflussverhalten geht mit einem Wechsel der physikalischen Grundvoraussetzungen der Messung einher. Daher können nur Proben die im gleichen Ausflussverhalten vermessen wurden miteinander hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften verglichen werden.

Da alle bislang vorgestellten Parameter zur Charakterisierung des Ausflussverhaltens in Abhängigkeit von der Umdrehungszahl des Rührers gewertet werden müssen¹²⁴ stellte Althaus eine Leistungscharakteristik auf, die die Beurteilung der Fließeigenschaften eines Schüttgutes unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers macht. Dabei führte Althaus die „standardisiert eingebrachte“ Leistung als einen verbindenden Parameter zwischen dem Integral des Drehmomentes, der Ausflusszeit und der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers ein.

$$\text{Gl. 26} \quad P_{\text{St}} = 2 \cdot \pi \cdot v \cdot \frac{\Delta I - M}{\Delta t}$$

P_{St} „standardisiert eingebrachte“ Leistung [J/(s·g)]

v Drehzahl des Rührers [U/min]

$\Delta I - M$ Änderung des Integrals des Drehmomentes [Nms/g]

Δt Änderung der Zeit [s]

Die standardisiert eingebrachte Leistung kann selbst zur Charakterisierung der Fließeigenschaften eines Schüttgutes herangezogen werden. Allerdings ist auch die standardisiert eingebrachte Leistung abhängig von der Drehzahl des Rührers. Bestimmt man die Abhängigkeit der standardisiert eingebrachten Leistung von der Drehzahl des Rührers, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung als Maß zur Beurteilung der Fließeigenschaften eines Schüttgutes herangezogen werden kann. **Abb. 28** illustriert die Abhängigkeit der Steigung der standardisiert eingebrachten Leistung von den Fließeigenschaften der Schüttgutprobe im sprunghaften Ausflussverhalten. Je kohäsiver die Schüttgutprobe ist, desto mehr Leistung ist bei Erhöhung der Drehzahl zur Zerstörung der Schüttgutbrücken erforderlich.

Interessanterweise kehrt sich die Abhängigkeit der standardisiert eingebrachten Leistung von der Kohäsivität der Probe im kontinuierlichen Ausflussverhalten um. Das bedeutet, dass im kontinuierlichen Ausflussverhalten umso mehr Leistung mit erhöhter Drehzahl eingebracht werden muss, je weniger kohäsiv sich die Probe verhält.

Dieses Paradoxon kann mit den völlig unterschiedlichen physikalischen Bedingungen des kontinuierlichen Ausflussverhaltens erklärt werden; im kontinuierlichen Ausflussverhalten wird die eingebrachte Leistung in eine horizontale Partikelbewegung umgesetzt. Je geringer die Kohäsionskräfte im Schüttgut, desto stärker werden die Partikel bei der Horizontalbewegung verwirbelt, was eine höhere standardisiert eingebrachte Leistung bewirkt.

sprunghaftes Ausflussverhalten

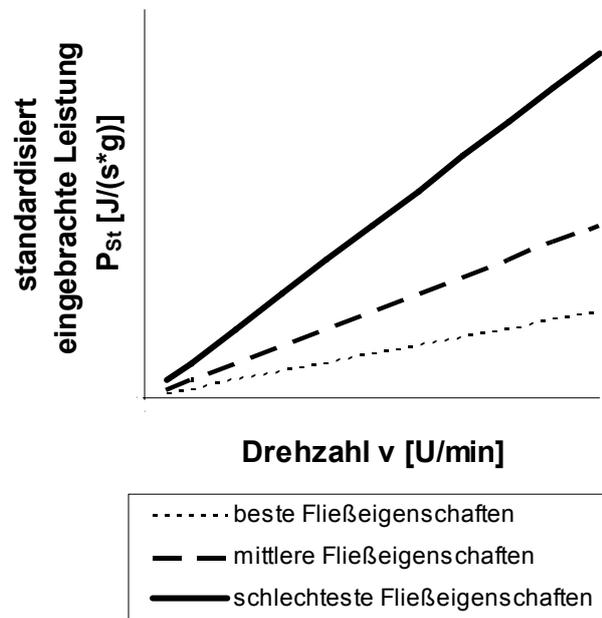


Abb. 28: Illustration der Abhängigkeit der standardisiert eingebrachten Leistung P_{St} von der Drehzahl v des Rührers bei unterschiedlich kohäsiven Schüttgutproben im sprunghaften Ausflussverhalten

2.2.4 Der Zugspannungstester

2.2.4.1 Bestimmung der Zugspannung zur Beurteilung der Kohäsionskräfte in Schüttgütern

Abb. 47 (Kap. 4.2.2.1) zeigt den von Schweiger⁷⁷ entwickelten und nach Anstett¹²⁸ modifizierten Zugspannungstester. Bei diesem Gerät, wie auch bei den von anderen Arbeitsgruppen^{86, 87, 88} verwendeten Zuspaltungstestern besteht das Messprinzip darin, zwei Pulverschichten vertikal voneinander zu trennen. Dabei wird der Messkörper mit einer Klebelösung versehen, an der durch Hineinfahren der Pulverprobe in das Schüttgut Pulverpartikel hängen bleiben. Diese festgeklebte Pulverschicht wird dann durch Umkehr der Bewegungsrichtung der Pulverprobe von der darunter liegenden Schicht getrennt. Die Kraft die zur Trennung der Pulverschichten erforderlich ist, dient dabei als Maß für die Kohäsivität des Pulvers. Da diese Kraft neben der Kohäsivität des Pulvers auch von der Probenvorbereitung⁷⁷ (→ Porosität des Pulvers) sowie von dem vor der Trennung der Pulverschichten auf das Pulver ausgeübten Druck¹²⁸ (= Vorlast) abhängt, können nur solche Ergebnisse von Schüttgutproben miteinander verglichen werden, die unter gleichen Bedingungen erstellt wurden.

2.2.4.2 Zusammenhang zwischen interpartikulären Haftkräften und der Zugspannung

Die Fließfähigkeit eines Schüttgutes lässt sich anhand des Verhältnisses der Gewichtskraft der Partikel zur Haftkraft der Partikel abschätzen. Mit dem Zugspannungstester wird jedoch nicht die Haftkraft zwischen zwei isolierten Partikeln, sondern die Summe aller anziehenden Kräfte eines Partikelkollektivs erfasst¹²⁵. Somit ist neben der Haftkraft zwischen den Partikeln die Anzahl der zu trennenden Partikel für die Höhe der gemessenen Zugspannung ausschlaggebend⁷³. Bei der Beurteilung der Fließeigenschaften eines Pulvers mittels Zugspannung sollte also die Anzahl der getrennten Partikelkontakte berücksichtigt werden. Diese hängt von der Größe der Partikel⁷³ sowie der Porosität der Pulverprobe ab.

2.2.4.2.1 Einfluss der Porosität

Nach Rumpf⁷⁴ ist die gemessene Zugspannung bei der Trennung zweier Pulverschichten neben der Haftkraft zwischen den Partikeln vom Volumenanteil, der Koordinationszahl und dem Durchmesser der Partikel abhängig:

$$\text{Gl. 27} \quad \sigma = \frac{F_{\text{ad}} \cdot k \cdot \varphi}{\pi \cdot D^2}$$

σ	Zugspannung [Pa]
F_{ad}	Adhäsionskraft zwischen zwei Partikeln [N]
D	Durchmesser der Partikel [m]
φ	Volumenanteil der Partikel [-]
k	Koordinationszahl der Partikel

Der Volumenanteil der Partikel lässt sich mit **Gl. 28** durch die Porosität des Pulvers ausdrücken (siehe **Gl. 29**).

$$\text{Gl. 28} \quad \varphi = 1 - \varepsilon$$

ε Porosität [-] ($\varepsilon = V_{\text{H}}/V_{\text{ges}}$ mit V_{H} = Hohlraumvolumen eines Pulvers, V_{ges} = Gesamtvolumen eines Pulvers)

$$\text{Gl. 29} \quad \sigma = \frac{F_{\text{ad}} \cdot k \cdot (1 - \varepsilon)}{\pi \cdot D^2}$$

Da **Gl. 27** für eine ideale Packung harter Kugeln mit homogener und isotroper Verteilung von Spannungen gültig ist, erweitern Castellanos⁸³ bzw. Tsoungui et al.⁷⁵ **Gl. 27** um multiplikative Faktoren um die Zugspannung bei anisotroper Kontaktwinkelverteilung bzw. polydispersen Schüttgütern berechnen zu können.

Cheng⁷⁶ schlägt eine Formel zur Berechnung der Zugspannung vor, die neben der Partikelgrößenverteilung die Porosität im Moment des Bruches des Pulverbettes einbezieht. So wird nicht nur der Einfluss der Porosität auf die Anzahl der zu trennenden Partikel berücksichtigt, sondern auch die Veränderung der effektiven Kontaktflächen zwischen den Partikeln während des Messvorgangs. Kleinere Kontaktflächen zwischen den Partikeln im Abreißpunkt bei

der Zugspannungsmessung führen nach Cheng zu weniger Kontakten zwischen Mikrorauigkeiten auf der Partikeloberfläche. Da bei der Berechnung allerdings eine Reihe von Faktoren empirisch ermittelt werden muss, erscheint die von Cheng vorgeschlagene Formel für die Abschätzung von Haftkräften aus der gemessenen Zugspannung nicht praktikabel.

Eine von Schweiger⁷⁷ unter gleichen Annahmen wie bei Rumpf⁷⁴ abgeleitete Gleichung (**Gl. 30**) führt zu einem von **Gl. 29** leicht abweichenden Ergebnis, unterscheidet sich aber von der Rumpf'schen Gleichung auch nur durch einen multiplikativen Faktor.

$$\text{Gl. 30} \quad \sigma = \frac{3 \cdot F_{\text{ad}} \cdot k \cdot (1 - \varepsilon)}{4 \cdot \pi^2 \cdot R^2}$$

R Radius der Partikel [m]

Zur Abhängigkeit der Koordinationszahl von der Porosität gibt es zahlreiche Untersuchungen⁷⁸. Im Allgemeinen steigt die durchschnittliche Koordinationszahl mit sinkender Porosität. Suzuki et al.⁷⁸ schlussfolgern in einem Review, dass die von Nakagaki und Sunada⁷⁹ über Computersimulation berechnete **Gl. 31** die meisten empirischen und berechneten Ergebnisse anderer Autoren hinreichend repräsentiert.

$$\text{Gl. 31} \quad k = \frac{\pi}{2} (1 - \varphi)^{-3/2}$$

Setzt man **Gl. 31** in **Gl. 30**, erhält man eine Formel, die den Zusammenhang zwischen der Porosität eines Schüttgutes, der Haftkraft zwischen zwei Schüttgutpartikeln, der Größe der Partikel sowie der Zugspannung wiedergibt:

$$\text{Gl. 32} \quad \sigma = \frac{3 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \varepsilon^{-3/2} \cdot F_{\text{ad}}}{8\pi \cdot R^2}$$

Geht man von einem trockenen, elektrostatisch ungeladenen Pulver aus, so kann die Adhäsionskraft zwischen den Partikeln F_{ad} durch **Gl. 2** ersetzt werden und man erhält mit **Gl. 30** für die Zugspannung:

$$\text{Gl. 33} \quad \sigma = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot k \cdot A_{\text{H}}}{16 \cdot \pi^2 \cdot R \cdot a_0^2}$$

Schweiger⁷⁷ untersuchte in seiner Dissertation den Einfluss der Porosität der Pulverprobe auf die gemessene Zugspannung. Dabei konnte er bei Maisstärke im Porositätsbereich zwischen 50% und 62% einen nahezu linearen Zusammenhang der Zugspannung von der Porosität beobachten. Eine Verringerung der Porosität von 0.62 auf 0.52 führte zu einer 3-fachen Zugspannungserhöhung. Schweiger⁸⁰ berechnete aus den gemessenen Zugspannungen und den jeweiligen Porositäten mit **Gl. 30** die Haftkraft pro Partikelkontakt. Dabei bestimmte er die Koordinationszahl mit der von Smith⁸¹ vorgeschlagenen **Gl. 34**:

$$\text{Gl. 34} \quad k \approx \frac{\pi}{\varepsilon}$$

Schweiger⁷⁷ stellte fest, dass die so berechnete Haftkraft zwischen zwei Partikeln mit abnehmender Porosität (im Bereich der Porosität zwischen 50% und 58%) um etwa das 1.5-fache zunahm und merkte an, dass die berechneten Haftkräfte eigentlich hätten konstant sein sollen. Experimentell konnte von Schweiger⁷⁷ also ein größerer Einfluss der Porosität auf die gemessene Zugspannung beobachtet werden als theoretisch vorhergesagt. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung von Cheng⁷⁶, der feststellte, dass die Zugspannung weit mehr von der Porosität der Pulverprobe beeinflusst wird, als durch theoretische Berechnungen vorhergesagt.

Von Kendall¹⁵ wird ein Ansatz zur Berechnung der Zugspannung mit dem JKR-Modell für die Adhäsionskraft²² vorgeschlagen (siehe **Gl. 35**). Auch hier wird erkennbar, dass die Porosität einen immensen Einfluss auf die Zugspannung hat.

$$\text{Gl. 35} \quad \sigma = 15.6 \cdot (1 - \varepsilon)^4 \cdot \frac{w^*}{D}$$

w^*	Brucharbeit [N/m]
D	Partikeldurchmesser [m]
ε	Porosität [-]

2.2.4.2.2 Einfluss der Partikelgröße

Sowohl die Zugspannung als auch die Fließfähigkeit eines Schüttgutes hängen vom Partikelradius ab. Dabei ist die Fließfähigkeit proportional zum Quadrat des Partikelradius während die Zugspannung linear von der Partikelgröße abhängt (siehe **Gl. 33**). Das bedeutet, dass Schüttgüter unterschiedlicher Partikelgröße mittels Zugspannung nur bedingt hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften verglichen werden können.

$$\text{Fließfähigkeit} \sim \frac{\text{Gewichtskraft der Partikel}}{\text{Haftkraft der Partikel}} \sim \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho}{\frac{A_H \cdot R}{12 \cdot a_0^2}} \sim R^2$$

Um Schüttgüter mit unterschiedlicher Partikelgröße hinsichtlich ihrer kohäsiven Kräfte vergleichen zu können, muss berücksichtigt werden, dass sich die Zugspannung mit dem Radius der Partikel verringert (vergleiche **Gl. 32**), während die Haftkraft zwischen zwei einzelnen Partikeln mit dem Radius der Partikel zunimmt (vergleiche **Gl. 2**). **Abb. 29** verdeutlicht diesen Zusammenhang: obwohl die Haftkraft zwischen zwei einzelnen Partikeln der Pulverprobe auf der rechten Seite höher ist als bei der Pulverprobe auf der linken Seite (vorausgesetzt

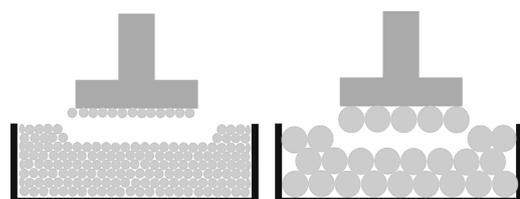


Abb. 29: Zugspannungsmessung bei unterschiedlichen Partikelgrößen

es handelt sich um das gleiche Material mit der gleichen Oberflächenbeschaffenheit), wird bei der links dargestellten Probe eine höhere Zugspannung gemessen, da mehr Kontakte voneinander getrennt werden.

Neben dem Radius der Partikel kann auch Aggregation der Partikel die gemessene Zugspannung beeinflussen. Terashita⁹⁰ postulierte aus dem beobachteten Bruchverhalten des Pulverbettes bei einer Zugspannungsmessung einen „Aggregat-Bruch“ bei dem nicht Primärpartikel sondern Aggregate mehrerer Partikel voneinander getrennt werden (siehe auch Kap. 6.1.1.1.1).

Schmidt und Walter⁸⁸ beobachteten, dass extrem fein vermahlene Pyridoxin•HCl-Partikel (1-5 µm) im Vergleich zu größeren Partikeln desselben Materials entgegen den Erwartungen nicht die höchste Zugspannung aufwiesen. Die Autoren führten dies auf eine Agglomeration der Partikel zurück, die zu einem deutlich größeren „aktiven Partikeldurchmesser“ führte.

Quintanilla et al.⁸² berechneten die Haftkräfte für mit Silica belegte Toner-Partikel aus der mit dem Sevilla Powder Tester (SPT, siehe Kap. 2.2.4.3) gemessenen Zugspannung mittels der von Rumpf⁷⁴ formulierten **Gl. 27**. Im Bereich niedriger Vorlast (Druck mit dem Pulver vorverdichtet wird) fielen die mittels der Rumpfschen Formel berechneten Haftkräfte im Vergleich zu den mittels AFM gemessenen Haftkräften zu niedrig aus. Quintanilla et al. führen dies auf die Existenz von Aggregaten zurück, die anstelle von einzelnen Partikeln bei der Messung am SPT getrennt werden. Dabei wird die Zugspannung über Kontakte zwischen den Aggregaten übertragen, so dass einige Partikel innerhalb der Aggregate nicht an der Kraftübertragung teilnehmen. In einem solchen Fall betrachten Quintanilla et al. die Größe der Aggregate als „effektive Partikelgröße“ und ersetzen die Rumpfsche Gleichung durch **Gl. 36**.

$$\text{Gl. 36} \quad F_{\text{ad}}^* \sim \sigma \cdot \frac{\pi \cdot D^{*2}}{k^* \cdot \varphi^*} = \sigma \cdot \frac{N}{\lambda} \cdot \frac{2D^2}{\left(1 - \frac{\lambda}{N} \varphi\right)^{-3/2} \cdot \varphi}$$

F_{ad}^* Haftkraft zwischen den Aggregaten [N]

D^* Aggregatdurchmesser ($d^* = \lambda \cdot d$) [m]

D Partikeldurchmesser [m]

k^* Koordinationszahl zwischen den Aggregaten ($k^* \cong \frac{\pi}{2} (1 - \varphi^*)^{-3/2}$)

φ^* Volumenanteil der Aggregate ($\varphi^* = \frac{\varphi \cdot \lambda^3}{N}$)

φ Volumenanteil der Partikel

N Anzahl der Partikel in einem Aggregat

λ Verhältnis des Aggregat-Radius zum Partikel-Radius

σ Zugspannung [Pa]

Castellanos⁸³ ermittelte, dass sich bereits im fluidisierten Zustand des Schüttgutes zwischen 10 und 100 Toner-Partikel zu einem Aggregat zusammenschließen. Je größer die Primärpar-

tikel des Toners waren, desto weniger Partikel lagerten sich zu einem Aggregat zusammen. So setzte sich ein Aggregat bei Partikeln mit einem Durchmesser von 19 μm aus nur 10 Partikeln zusammen, während bei 8 μm großen Partikeln etwa 100 Partikel in einem Aggregat vorlagen.

Quintanilla et al.⁸² berechneten mit den ermittelten Aggregatgrößen mittels **Gl. 36** die interpartikulären Haftkräfte im Bereich niedriger Vorlast ($< 100 \text{ Pa}$) und stellten fest, dass diese gut mit den über die modifizierte Maugis-Pollock-Gleichung⁸³ (siehe **Gl. 6**) berechneten theoretischen Haftkräften übereinstimmten. Bei Vorlasten $>100 \text{ Pa}$ passten Quintanilla et al. die Aggregatgrößen derart an, dass die mit **Gl. 36** berechneten Haftkräfte weiterhin mit den über die modifizierte Maugis-Pollock-Gleichung berechneten theoretischen Haftkräften übereinstimmten. So konnten die Aggregatgrößen bei Vorlasten $>100 \text{ Pa}$ abgeschätzt werden. Die Autoren konnten feststellen, dass die Aggregate durch Vorlasten über 300 Pa vollständig zerstört wurden und so alle Partikel an der Kraftübertragung im Zugspannungsmaximum teilnahmen. Bei dem untersuchten Material handelte es sich um 12 μm große Toner-Partikeln mit 10% Oberflächenbelegung durch Silica. Zwischen 100 und 300 Pa Vorlast nahm der Anteil der „aktiven“ Kontakte (also der Kontakte die an der Kraftübertragung im Zugspannungsmaximum teilnehmen) von 20% auf 100% zu.

Valverde et al.⁸⁴ bestimmten die Aggregat-Größen für Maisstärkepartikel mit 100% Oberflächenbelegung durch ein hydrophobes Silica und stellten fest, dass sich in einem Aggregat durchschnittlich 9 Primärpartikel befanden. Bei dieser Pulverprobe wurde ermittelt, dass die Verdichtung mit einer Vorlast $<10 \text{ Pa}$ nur zu einer Umordnung der Aggregate führte. Ab einer Vorlast von 10 Pa kam es zu einer sukzessiven Zerstörung der Aggregate, wobei die Porosität durch Auffüllen von Lücken innerhalb der porösen Aggregate verringert wurde. Ab Vorlasten $>10 \text{ kPa}$ kam die Verdichtung durch Auffüllen von interpartikulären Lücken zustande.

Die beim Zugspannungstester in diversen Arbeiten^{1-3, 121, 122} sowie der vorliegenden Arbeit standardmäßig verwendete Vorlast von -0.6 g entspricht 153 Pa und liegt somit in einem Bereich in dem laut Valverde et al.⁸⁴ vor dem Messvorgang vorliegende Aggregate durch den Messvorgang teilweise zerstört werden könnten. Die Größe der Aggregate bei der Trennung der Pulverschichten sollte aber nicht nur vom Verdichtungsdruck sondern auch von den Haftkräften zwischen den Partikeln abhängen. Castellanos⁸³ nennt als ausschlaggebenden Faktor für die Größe der Aggregate im fluidisierten Zustand die Bond-Zahl, also das Verhältnis der interpartikulären Haftkraft zur Gewichtskraft der Partikel. Es ist zu erwarten, dass bei schwachen interpartikulären Haftkräften die schon vor dem Messvorgang kleinen Aggregate durch den Messvorgang leichter zerstört werden, so dass bei schwachen Haftkräften eine größere Anzahl an Partikelkontakten bei der Zugspannungsmessung getrennt werden muss als bei großen Haftkräften.

2.2.4.3 Einsatz von Zugspannungstestern

Anfang der 70er Jahre begannen Fukuzawa und Kimura⁸⁶ mittels eines modifizierten du Noüy-Tensiometers die Zugspannung von Schüttgütern zu bestimmen⁷⁷. Die Kraft, die zur Trennung der Pulverschichten benötigt wurde, wurde auf die am Messkörper haftende Pulvermasse bezogen (allgemeiner Aufbau und Messprinzip eines Zugspannungstesters siehe Kap. 4.2.2.1). Fukuoka et al.⁸⁷ konnten durch den Einsatz einer elektrischen Wägezelle die Empfindlichkeit des Gerätes von zuvor 0.2 mg auf 0.01 mg steigern. Die Vorlast bei der Messung lag zwischen 0.02 und 0.2 g und wurde bei jedem Schüttgut so angepasst, dass eine möglichst große Zugspannung pro anhaftender Masse gemessen wurde. Fukuzawa und Kimura⁸⁶ hatten zuvor gezeigt, dass sich der höchste Wert für den Quotienten aus Zugspannung und am Messkörper anhaftender Masse ergeben würde, wenn genau eine Pulverschicht am Messkörper haften blieb. Schmidt und Walter⁸⁸ bestimmten die Zugspannung mit einem handelsüblichen Tensiometer. Eine konstante Vorlast wurde durch das Eigengewicht des Messkörpers (Uhrglas) gewährleistet. Die gemessene Kraft wurde auf die Fläche und das Gewicht des am Messkörper anhaftenden Pulvers bezogen (vergleiche Berechnung der Kräfte bei Fukuzawa und Kimura⁸⁶). Lohrmann¹²⁶ verwendete in ihrer Dissertation ebenfalls ein handelsübliches Tensiometer. Zur Berechnung der Zugspannung bestimmte sie mittels Kontrastanalyse den Belegungsgrad der Messfläche des Messkörpers. Die gemessene Maximalkraft bei der Zugspannungsmessung wurde dann auf die belegte Fläche des Messkörpers bezogen. Dabei wurde die vereinfachende Annahme gemacht, dass die belegte Fläche des Messkörpers der Trennfläche zwischen den Pulverschichten entspricht. Bei den Messungen fuhr der Messkörper zunächst bis zu einer konstanten Vorlast (0.1 bzw. 0.05 g) in das Pulverbett. Anschließend tauchte der Messkörper noch um weitere 2 mm in das Pulverbett ein. Somit arbeitete Lohrmann mit einer Mischung aus konstanter Vorlast und konstanter

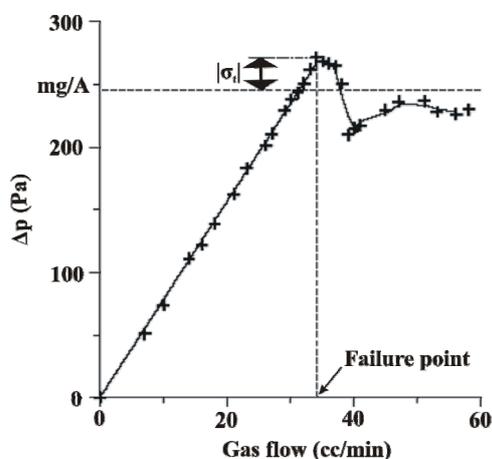


Abb. 30: Druckänderung Δp bei Erhöhung der Gasflussgeschwindigkeit („Gas flow“) bei einer Messung am SPT⁸⁵

Eintauchtiefe.

Ein neuartiges Konzept zur Bestimmung der Zugspannung bei der vertikalen Trennung von Pulverschichten stammt von Valverde et al.⁸⁹, die die Zugspannung bei der Fluidisierung eines Pulverbettes mittels eines Sevilla Powder Tester (SPT) benannten Gerätes bestimmen. Dabei wird Gas von unten auf eine sich in einem Rohr befindende Probe kohäsiven Pulvers geleitet bis es zur Fluidisierung des Pulvers kommt. Mit zunehmender Gasgeschwindigkeit

nimmt der Druck bis zu einem Maximalwert zu, der die Trennung der Pulverschichten repräsentiert (siehe **Abb. 30**). Anschließend fällt der Druck abrupt auf einen Wert, der dem Gewicht des Pulverbettes bezogen auf seine Querschnittsfläche entspricht. Die Zugspannung berechnet sich aus der Druckdifferenz zwischen Maximalwert und dem zur Aufrechterhaltung der Fluidisierung erforderlichem Druck. Zur Homogenisierung der Pulverprobe wird diese vor jeder Messung in einen fluidisierten Zustand versetzt. Der Gasfluss kann (in umgekehrter Richtung) auch zur Einstellung einer bestimmten Verdichtung des Pulverbettes genutzt werden.

Andere Arbeitsgruppen ermitteln die Zugspannung von Pulvern mit einem horizontalen Zugspannungstester. Terashita et al.⁹⁰ bestimmten so nicht nur die Zugspannung von Pulvern sondern auch die Abreißgeschwindigkeit und die Bruchenergie des Pulverbettes (siehe auch Kap. 2.2.4.5). Kamiya et al.⁹¹ untersuchten die Zugspannung und Abreißgeschwindigkeit des Pulverbettes von Schüttgütern bei höheren Temperaturen. Sowohl Terashita et al.⁹⁰ als auch Kamiya⁹¹ ermittelten für alle Proben die Porosität und bezogen die Information in die Beurteilung der Messparameter mit ein.

Einen vollautomatisierten Zugspannungstester bietet die Firma Hosokawa⁹² unter dem Namen AGGROBOT an. Das Gerät vermag nach Angaben des Herstellers neben der Zugspannung auch die Abreißgeschwindigkeit der Pulverschichten zu messen.

2.2.4.4 Entwicklung des Zugspannungstesters nach Schweiger

Schweiger⁷⁷ konstruierte einen Zugspannungstester dessen Aufbau grob in **Abb. 47** (Kap. 4.2.2.1) skizziert wird. Im Unterschied zu dem in **Abb. 47** dargestellten Gerät bestand der Messkörper aus einem Uhrglas dessen Eigengewicht die Vorlast definierte. Nach jeder Messung wurde die mit Pulver belegte Fläche des Uhrglases ermittelt und die gemessene Kraft (abzüglich der am Uhrglas haftenden Pulvermasse) auf diese Fläche bezogen. Somit wurde die Zugspannung abweichend von Fukuzawa und Kimura⁸⁶, Fukuoka⁸⁷ bzw. Schmidt und Walter⁸⁸ berechnet, die die gemessene Zugspannung zusätzlich auf die am Messkörper anhaftende Pulvermasse bezogen. Schweiger⁷⁷ untersuchte den Einfluss der Trenngeschwindigkeit der Pulverschichten auf die gemessene Zugspannung und stellte fest, dass die Zugspannung zunahm, je langsamer die Pulverschichten voneinander getrennt wurden. Diejenige Trenngeschwindigkeit ab der keine Änderung der Zugspannung mehr beobachtet werden konnte wurde von Schweiger als optimale Geschwindigkeit zur Trennung der Pulverschichten festgelegt ($0.1 \text{ mm/min} = 1.7 \text{ } \mu\text{m/s}$). Zwischen Auf und Abwärtsbewegung des Linearpositionierers wurde eine Wartezeit von 10 s gewählt.

Anstatt¹²⁸ ersetzte den Messkörper (Uhrglas) durch eine starre Aluminiumkonstruktion mit einem Stempel mit der Auflagefläche von 0.385 cm^2 . Sie wählte bei ihren Messungen eine konstante Vorlast von 331 Pa. Meyer¹ senkte die Vorlast auf 153 Pa um eine unnötige Ver-

dichtung der Probe zu vermeiden. Diese Vorlast wurde dann auch in den Arbeiten von Eber³, Dünisch², Pabel¹²² und Müller¹²¹ verwendet.

Dünisch² gelang es, den Messvorgang am Zugspannungstester durch ein Turbo-Pascal-Programm zu automatisieren. Gleichzeitig wurde damit auch die Dokumentation der während eines Messlaufs aufgenommenen Daten aus der Wägezelle und dem Linearpositionierer möglich.

2.2.4.5 Messparameter des Zugspannungstesters nach Schweiger

Meyer¹ bestimmte neben der Zugspannung die Schrittzahl am Linearpositionierer, die bei jedem Messlauf erforderlich war um eine Vorlast von -0.6 g zu erreichen (= Eintauchtiefe des Messkörpers). Zudem ermittelte Meyer die am Messkörper haftenden Pulvermassen. Meyer stellte fest, dass sich Eintauchtiefe, Zugspannung und Messkörperbelegung mit der Mischzeit (bis zu einer Mischzeit von 6 h) potenziell ändern. Sie ermittelte den funktionellen Zusammenhang zwischen jedem Parameter und der Mischzeit und schlussfolgerte aus den hohen Korrelationskoeffizienten, dass die Parameter Eintauchtiefe des Messkörpers und Messkörperbelegung mit der Zugspannung korrelierten.

Dünisch² stellte erstmalig den gesamten Messkurvenverlauf während einer Zugspannungsmessung dar. Sie wies darauf hin, dass sich über die Steigung des absteigenden Astes der Messkurve die Eintauchtiefe ermitteln lässt. Zudem merkte Dünisch an, dass die Kraft-Weg-Kurve um das Zugspannungsmaximum herum bei unterschiedlichen Mischungen variabel verlaufen kann.

2.3 Fließregulierungsmittel

2.3.1 Wirkmechanismus nanostrukturierter Fließregulierungsmittel



Abb. 31: Illustration der Zerkleinerung großer Fließregulierungsmittel-Agglomerate und der Adsorption kleinerer Agglomerate an ein Trägerpartikel

In Kap. 2.1.2 wurde aufgezeigt, dass Oberflächenrauigkeiten die Haftkräfte zwischen Partikeln stark verringern können. Durch das Zumischen von Fließregulierungsmitteln zu kohäsiven Schüttgütern werden Partikel oder Agglomerate von Fließregulierungsmitteln an die Oberfläche der Schüttgutpartikel adsorbiert und fungieren dort

als Rauigkeiten. Durch die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Schüttgutpartikeln sowie die Reduktion der Kontaktflächen zwischen den Partikeln werden die Haftkräfte herabgesetzt^{93, 94, 95, 96, 97, 98}.

Da die Primärpartikel eines nanostrukturierten Fließregulierungsmittels stark zur Agglomeration neigen, müssen die großen FRM-Agglomerate zerkleinert werden, um an die Oberfläche der Trägerpartikel adsorbiert zu werden und ihre Aufgabe als „Abstandshalter“ erfüllen zu können^{1, 3, 125} (siehe **Abb. 31**).

2.3.1.1 Misch- und Mahlprozess

Diverse Autoren haben sich mit den Abläufen bei der Beschichtung („Coating“) größerer Trägerpartikel durch wesentlich kleinere Partikel oder Agglomerate von kleinen Partikeln beschäftigt^{96, 98, 99, 100, 101, 102, 139}.

Bannister und Harnby¹⁰² zeigten auf, dass sich der Coating-Prozess in drei Elementarschritte aufteilen lässt:

- Aufbrechen großer Agglomerate der kleinen Partikel
- Kontaktbildung zwischen kleinen Partikeln/Agglomeraten und den Trägerpartikeln
- Umverteilung der kleinen Partikel d.h. Wechsel der kleinen Partikel von Träger zu Träger bis eine Zufallsverteilung der kleinen Partikel auf den Trägerpartikeln erreicht ist

Alonso und Alguacil⁹⁹ gliederten den Coating-Prozess in drei Teilschritte auf:

- Am Anfang des Mischvorganges liegen große Agglomerate der kleinen Partikel locker an Trägerpartikel gebunden vor.
- Während des Mischens werden bei Kollisionen zwischen den Partikeln Teile der aus kleinen Partikeln bestehenden Agglomerate (Adsorbate) von einem Trägerpartikel auf einen anderen Trägerpartikel übertragen.
- Die Agglomerate der kleinen Partikel werden soweit zerkleinert, wie es der Energieeintrag bei der Kollision der Trägerpartikel erlaubt. Durch weiteren Austausch immer kleiner werdender Adsorbate kommt es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Adsorbate auf der Oberfläche der Trägerpartikel.

Die Autoren stellen die Übertragung von Adsorbaten zwischen den Trägerpartikeln als herausragenden Mechanismus des Coating-Prozesses dar. Ausgehend von einem Populationsgleichgewichts-Modell („birth death population balance“) wurde eine Kinetik der Übertragung von Adsorbaten aufgestellt. Als wichtige Parameter der Kinetik wurden die Verfügbarkeit eines freien Adsorptionsplatzes, die Wahrscheinlichkeit eines Adsorbat-Transfers (die von der Adsorbat-Träger-Adhäsionskraft, der Impaktionsenergie, der Oberflächenrauigkeit, der Verformbarkeit der Oberfläche und anderen Faktoren abhängt) sowie die Anzahl der Kollisionen pro Zeiteinheit ermittelt. Die Autoren konnten zeigen, dass die Kinetik des Coating-Prozesses vergleichbar mit einer autokatalytischen chemischen Reaktion zweiter Ordnung

ist^{98, 99}. Allerdings ist das der Berechnung zugrunde liegende Modell nicht auf den realen Mischprozess von FRM und einem kohäsiven Schüttgut zu übertragen, da in dem Modell von einem Anfangszustand mit wenigen, vollständig durch Adsorbate belegten Trägerpartikeln, die ihre Adsorbate im Mischprozess auf andere Partikel transferieren ausgegangen wird.

Neben der Distribution der FRM-Adsorbate zwischen den Trägerpartikeln spielt die Zerkleinerung der FRM-Agglomerate eine herausragende Rolle für die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Oberflächenbelegung. Die Effektivität mit der die FRM-Agglomerate während des Misch- (Mahl-) Prozesses zerkleinert werden steht im direkten Zusammenhang zum fließverbessernden Effekt des Mischprozesses. Diverse Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit dem Einfluss des Mischertyps⁹⁶⁻⁹⁸, des Energieeintrages während des Mischprozesses^{2, 98, 139} und der Mischdauer^{97, 98, 125} auf das Ausmaß der Oberflächenbelegung.

Meyer¹ und Eber³ beschrieben den Mischprozess als ein Vermahlen von FRM-Agglomeraten durch die wesentlich größeren Trägerpartikel, vergleichbar mit dem Mahlgut in einer Kugelmühle. Auch Pfeffer et al.⁹⁸ betonten die Bedeutung der Trägerpartikel als Medium zur Desagglomeration der FRM-Partikel.

Dünisch² untersuchte den Einfluss des Kraftaufwandes während des Mischens auf die Fragmentierung der FRM-Agglomerate. Dabei wurde näherungsweise die kinetische Energie der Partikel berechnet, die eine Translationsbewegung durch den freien Fall im Mischgefäß ausüben. Dünisch konnte zeigen, dass sich der Fragmentierungsgrad der FRM-Agglomerate durch eine Erhöhung der freien Fallstrecke und somit eine Vergrößerung der kinetischen Energie der Partikel steigern lässt. Während Dünisch² nur die Wirkung von Aufprallkräften bei der Zerteilung von Agglomeraten betrachtete, messen Pfeffer et al.⁹⁸ Scherkräften eine hohe Bedeutung bei der Desagglomeration zu. Bei der Fragmentierung von FRM-Agglomeraten durch sich im Magnetfeld bewegende Kugeln (MAIC = Magnetically Assisted Impaction Coater) konnten sie mittels Hochgeschwindigkeitsvideos das Ausmaß der Translationsbewegung und der Rotationsbewegung der Kugeln ermitteln. Die Zunahme der Oberflächenbelegung der Trägerpartikel und somit die Desagglomeration der FRM-Agglomerate korrelierte vorwiegend mit der Rotationsbewegung der Magnetkugeln und nicht mit dem Ausmaß der Translationsbewegung. Auf der Grundlage von DEM-Simulationen vermuten die Autoren, dass durch Translationsbewegung und Rotationsbewegung eine Scherspannung („micro-shear“) entsteht, die zur Desagglomeration der FRM-Agglomerate führt.

2.3.1.2 Adsorption an Trägerpartikel

Je nach den Bedingungen des Mischprozesses (Energieeintrag, Temperatur u. a.) zwischen nanoskaligen Partikeln und mikroskaligen Trägerpartikeln werden die nanoskaligen Partikel (bzw. Aggregate der nanoskaligen Partikel) unterschiedlich stark an die Trägerpartikel gebunden. Pfeffer et al.⁹⁸ unterscheiden zwischen „ordered mixing“ (einem von Hersey¹⁰³ ge-

prägten Begriff), bei dem die Trägeroberfläche locker mit kleineren Partikeln bedeckt wird, „dry particle coating“, bei dem die Oberflächenbelegung aufgrund stärkerer physikalischer (oder chemischer) Kräfte permanenter ist und „mechanochemistry“, bei der zusätzlich zur physikalischen Adhäsion eine chemische Reaktion zwischen Trägeroberfläche und Adsorbatoberfläche zustande kommt. So konnten die Autoren zeigen, dass es beim Coaten von Maisstärke mit hydrophiler Silica mit Hilfe im Magnetfeld rotierender Kugeln (MAIC) zu einer chemischen Reaktion zwischen den Partikeloberflächen kommt; Silanolgruppen der Kieselsäure-Oberfläche bilden Esterbrücken mit Hydroxylgruppen der Maisstärke-Oberfläche was insgesamt zu einer Erniedrigung freier OH-Gruppen und somit zu einer Hydrophobisierung des Systems Maisstärke-Silica führt. Bei einem großen Energieeintrag wird neben chemischen Reaktionen auch das Einbetten der kleinen Partikel in die Trägerpartikel beobachtet^{98, 139}.

Beim Mischen von nanostrukturierten FRM mit dem Trägermaterial Maisstärke im Taumelmischer wird als vorwiegender Adsorptionsmechanismus die van-der-Waals-Anziehung zwischen den Trägerpartikeln und den Adsorbaten postuliert^{1, 3, 125}. Der Adsorptionsprozess von Silica an ein Trägerpartikel kann aber auch durch elektrostatische Aufladung der Partikel unterstützt werden^{93, 94, 95}.

Eber³ stellte die These auf, dass die Adsorption der FRM-Agglomerate oder FRM-Partikel an die Oberfläche von Maisstärke irreversibel erfolgt. Andere Autoren nennen aber gerade den Austausch von Adsorbaten zwischen den Trägern als wichtigen Bestandteil der zunehmenden Oberflächenbelegung⁹⁹⁻¹⁰² (siehe auch Kap. 2.3.1.1).

2.3.2 Mischzeitabhängiger Verlauf der Zugspannung

Meyer¹, Eber³ und Dünisch² ermittelten die Zugspannung binärer Mischungen diverser FRM mit Maisstärke und stellten einen charakteristischen Verlauf der Zugspannung mit der Mischzeit fest (Beispiel siehe **Abb. 32**). Der Zugspannungsverlauf wurde in drei Abschnitte untergliedert: Abfall der Zugspannung, Plateauphase und Wiederanstieg der Zugspannung.

Der Abfall der Zugspannung wird mit der sukzessiven Oberflächenbelegung der Maisstärke durch das FRM erklärt^{1, 2, 124}. Nach Überschreiten einer bestimmten Grenzoberflächenbele-

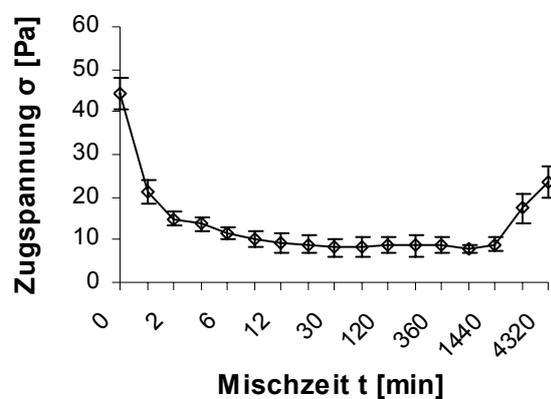


Abb. 32: Charakteristischer Verlauf der Zugspannung mit der Mischzeit (binäre Mischung von 0.2% AEROSIL[®] mit Maisstärke, aus: Dünisch²)

gung sind die Haftkräfte nach dem 3-Punkte-Modell nach Meyer¹ nicht mehr von der Anzahl der Adsorbate auf der Oberfläche abhängig. Damit wird das Durchlaufen einer Plateauphase bei der Zugspannung begründet^{2, 124}. Der Wiederanstieg der Zugspannung wird mit der Bildung eines kontinuierlichen, geschlossenen Films von Nanopartikeln auf der Trägeroberfläche erklärt^{2, 124}. Durch die Filmbildung verlieren die Nanopartikel ihre Funktion als Oberflächenrauigkeit und die Haftkräfte steigen wieder an.

Auch andere Autoren konnten eine Verschlechterung der Fließeigenschaften mit der Mischzeit oder mit höherem Energieeintrag des Mixers beobachten^{98, 139}. Naito et al.¹³⁹ untersuchten die Veränderung fließfähigkeitsbestimmender Parameter beim Mischen von Maisstärke mit 1% Silica bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten des Mixers. Eine Verschlechterung der Fließeigenschaften bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten erklärten die Autoren mit einer Einbettung der Silica-Partikel in die Trägerpartikel.

Während sich bei den meisten untersuchten FRM mit Maisstärke der Minimalwert der Zugspannung über einen längeren Mischzeitabschnitt (bzw. über einen weiten Bereich zunehmender Oberflächenbelegung) erstreckt, kann eine solche Plateauphase der Haftkräfte mit anderen Messmethoden nicht beobachtet werden. Jaser¹¹⁸ untersuchte die Schüttdichten für binäre Mischungen von Maistärke mit diversen FRM, die zuvor von Eber³, Meyer¹ und Dünnisch² am Zugspannungstester untersucht worden waren. Während die Zugspannung bei allen binären Mischungen bei Mischzeiten von etwa 10 min in die Plateauphase überging, stiegen die Schüttdichten z.T. noch signifikant bis zu Mischzeiten von 3 bis 12 h an. Eine plausible Erklärung für diese Diskrepanz konnte nicht gefunden werden¹¹⁸.

Auch bei Messungen am Auslaufrichter nach Kretzler veränderten sich in der Plateauphase der Zugspannung die fließfähigkeitsbestimmenden Parameter des Auslaufrichters wie z.B. das Integral des Drehmomentes z.T. um den Faktor 10. Diese Diskrepanz wurde von Althaus auf eine höhere Sensitivität des Messgerätes Auslaufrichter zurückgeführt¹²⁴.

2.3.3 Potenz von Fließregulierungsmitteln

Um eine Klassifizierung des fließregulierenden Potentials unterschiedlicher nanostrukturierter Fließregulierungsmittel vornehmen zu können, führte Meyer¹ in Anlehnung an die Charakterisierung von Emulgatoren nach Rosen^{104, 105} die Begriffe Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit ein. Meyer definierte die Wirksamkeit eines FRM als maximal erzielbare Herabsetzung der Zugspannung eines kohäsiven Schüttgutes. Die Leistungsfähigkeit eines FRM wird von Meyer als diejenige Mischzeit definiert, die erforderlich ist, um bei gegebener Konzentration eines FRM die Zugspannung eines kohäsiven Schüttgutes um einen definierten Betrag zu senken. Eber³ ermittelte für diverse FRM die Leistungsfähigkeit als diejenige Mischzeit die notwendig ist um das jeweilige Zugspannungsminimum zu erreichen. Die Definition der

Leistungsfähigkeit nach Eber weicht so von der ursprünglichen Definition von Meyer¹ ab, da unterschiedliche Bezugspunkte gewählt werden (Absenkung der Zugspannung um einen definierten Betrag im Vergleich zur Absenkung der Zugspannung auf das jeweilige Minimum). In den weiterführenden Arbeiten^{2, 124} wurde die Definition von Eber³ zur Ermittlung der Potenzen von FRM herangezogen.

Eber³ postulierte, dass die Geschwindigkeit des Abbaus der FRM-Agglomerate ausschlaggebend für die Leistungsfähigkeit eines FRM ist. Je

geringer die innere Kohäsion der FRM-Agglomerate, desto schneller werden kleinere „adsorptionsfähige“ Bruchstücke der Agglomerate durch den Misch- und Mahlprozess produziert und desto schneller sinkt die Zugspannung. Dünisch² variierte den Energieeintrag beim Mischprozess und konnte aufzeigen, dass die Leistungsfähigkeit durch höheren Energieeintrag gesteigert werden kann. Dies ist auf eine schnellere Fragmentierung der FRM-Agglomerate zurückzuführen.

Während die Leistungsfähigkeit recht eindeutig auf die Agglomeratstabilität und somit auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des FRM zurückzuführen ist, sind die Einflussfaktoren der Wirksamkeit von FRM noch nicht befriedigend geklärt. Dünisch² vermutete, dass die Wirksamkeit eines FRM größtenteils von den interpartikulären Wechselwirkungen des Nanomaterials beeinflusst wird. Höhere interpartikuläre Kräfte zwischen FRM-Partikeln sollten insbesondere bei höheren Oberflächenbelegungen zu höheren Zugspannungen führen. Niedrigere interpartikuläre Haftkräfte könnten insbesondere bei hydrophoben FRM die Wirksamkeit stark verbessern. Ebenfalls wurde von Dünisch die Materialhärte eines FRM als Einflussfaktor der Wirksamkeit diskutiert. Bei weicheren Materialien könnten sich die Adsorbate während des Mischvorgangs abplatteln, was zu einer Zugspannungserhöhung führen sollte. Althaus¹²⁴ nannte als Ursache für eine geringere Wirksamkeit einen großen Durchmesser der Adsorbate. Dies ist im Einklang mit dem Modell nach Rumpf¹², das nach Durchschreiten eines Haftkraftminimums (bei optimaler Adsorbatgröße) eine Erhöhung der Adhäsionskräfte mit Zunahme der Adsorbatgröße voraussagt.

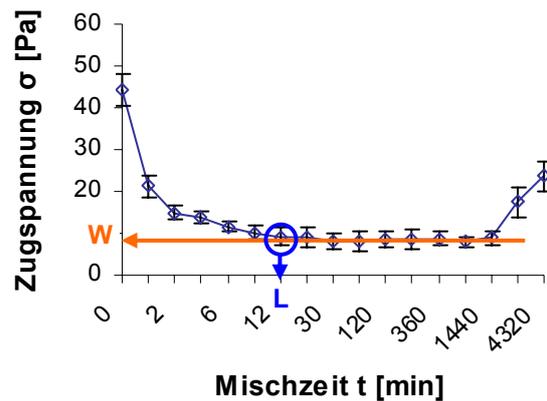


Abb. 33: Illustration der Begriffe Plateauphase (Werte die sich im Bereich der waagerechten Linie befinden), Wirksamkeit (W) und Leistungsfähigkeit (L) anhand des Zugspannungsverlaufes der Mischung aus 0.2% AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke (Rohdaten aus Dünisch²)

3 Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollen neben der Klärung des fließregulierenden Effektes von Fällungskieselsäuren die Arbeiten von Meyer¹, Eber³, Dünisch² und Althaus¹²⁴ weitergeführt werden.

Primäres Ziel einer Zusammenarbeit mit der Firma Evonik Degussa GmbH ist die Untersuchung der Fließregulierungsmittel vom SIPERNAT[®] Typ (Fällungskieselsäuren). Es soll geklärt werden, ob und in welchem Ausmaß diverse SIPERNAT[®] Typen in der Lage sind, die Fließeigenschaften eines kohäsiven Schüttgutes zu verbessern. Um die Ergebnisse mit den von Meyer¹, Eber³ und Dünisch² untersuchten FRM vom AEROSIL[®] Typ vergleichen zu können, soll als kohäsives Modellschüttgut ebenfalls Maisstärke zum Einsatz kommen.

Einen zweiten Schwerpunkt der Arbeit bildet die vertiefte Analyse der Messmethodik am modifizierten Auslaufrichter und am Zugspannungstester. Durch Einführung einer vollautomatischen Datenerfassung bei der Zugspannungsmessung durch Dünisch² ist erstmalig die systematische Auswertung des Messdatenverlaufes möglich. Somit können neue Messparameter des Zugspannungstesters identifiziert und untersucht werden.

Die von Althaus¹²⁴ am modifizierten Auslaufrichter untersuchte Probenanzahl ermöglicht bislang nur begrenzte Aussagen über die Anwendbarkeit des Gerätes bei der Untersuchung binärer Systeme aus FRM und einem kohäsiven Schüttgut. In der vorliegenden Arbeit wird die Datenmenge durch Untersuchung weiterer binärer Mischungen erhöht und die Aussagekraft der Messparameter des modifizierten Auslaufrichters systematisch ermittelt.

Der dritte Schwerpunkt der Arbeit besteht in weiterführenden Untersuchungen zum Wirkmechanismus nanostrukturierter FRM. Die von Meyer¹, Eber³ und Dünisch² beim Mischen eines kohäsiven Schüttgutes mit einem FRM beobachtete Plateauphase der Zugspannung ist nur bedingt bei den Messparametern des modifizierten Auslaufrichters erkennbar¹²⁴. Auch die von Jaser¹¹⁸ untersuchten Tablettiereigenschaften binärer Mischungen von Maisstärke mit FRM weisen keine Plateauphase auf. Neben der Klärung dieser Diskrepanzen sollen bestehende Modelle zur Erklärung des Zugspannungsverlaufes mit der Mischzeit erweitert werden. Klärungsbedarf besteht auch bei der von Eber³ postulierten irreversiblen Adsorption von FRM-Agglomeraten an die Maisstärkeoberfläche sowie der zugrunde liegenden Adsorptionskinetik.

4 Materialien und Methoden

4.1 Materialien

4.1.1 Produktinformationen

4.1.1.1 Kohäsive Schüttgüter

4.1.1.1.1 Maisstärke

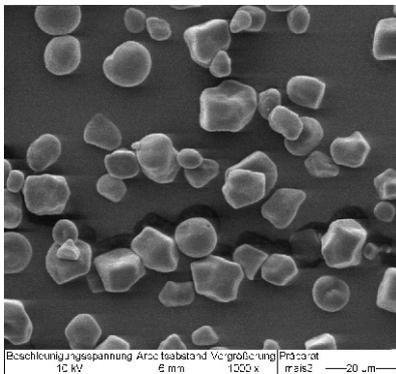


Abb. 34: REM-Aufnahme von Maisstärke bei 1000-facher Vergrößerung¹²¹

Als kohäsives Trägermaterial wurde Maisstärke (Cerestar®, Ch.-Bez.: WP-5153 03406, Cerestar Deutschland GmbH Krefeld) verwendet. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt 22 µm, die Feststoffdichte liegt bei 1.478 g/cm³. Ein Vorteil von Maisstärke als Modellsubstanz ist die nahezu kugelförmige Partikelform der meisten Partikel, eine glatte Oberfläche der Partikel ohne anhaftenden Feinanteil sowie eine enge Korngrößenverteilung. Zudem hat Maisstärke einen hohen Praxisbezug zur pharmazeutischen Technologie wo sie weite Anwendung als Füllstoff bei der Tablettierung findet.

4.1.1.1.2 Weitere Materialien

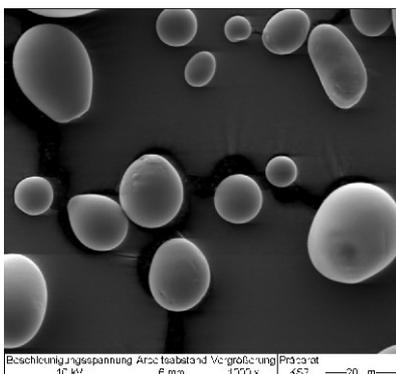


Abb. 35: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke bei 1000-facher Vergrößerung¹²¹

Zur Untersuchung der Messparameter des Zugspannungstesters wurden die von Müller¹²¹ und Pabel¹²² mit Kartoffelstärke und Laktose aufgenommenen Rohdaten nachträglich ausgewertet.

Kartoffelstärke (Superior®, Ch.-Bez.: 264-255118, Südstärke GmbH, Schrobenhausen) besitzt eiförmige Partikel mit glatter Oberfläche. Der Median der Partikelgrößenverteilung liegt bei 36 µm, die Feststoffdichte beträgt 1.45 g/cm³¹²¹.

Bei Laktose (Granulac® 200, Ch.-Bez.: 7159, Meggle, Wasserburg) sind 45-75% der Partikel kleiner als 32 µm

und mindestens 90% der Partikel kleiner als 100 µm¹⁰⁶. Laktose setzt sich aus kantigen Partikeln zusammen und hat einen erheblichen Feinanteil der größeren Partikeln anhaftet.

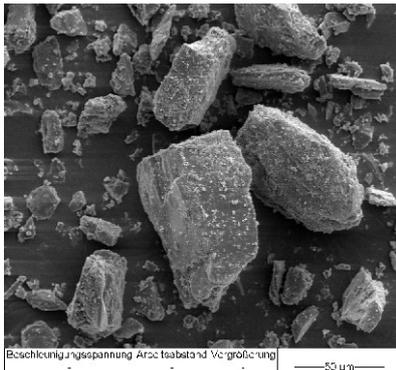


Abb. 36: REM-Aufnahme von Laktose bei 500-facher Vergrößerung¹²²

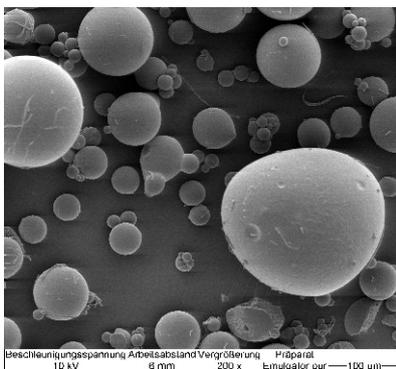


Abb. 37: REM-Aufnahme des eingesetzten DATEM bei 200-facher Vergrößerung

Als Modellsubstanz mit weichen Materialeigenschaften wurde in der vorliegenden Arbeit ein DATEM-Emulgator eingesetzt. DATEM („diacetyl tartaric esters of mono- and diglycerides“) ist ein Gemisch von Monoweinsäureestern und Diacetylweinsäureestern von Monoglyceriden und Diglyceriden von Speisefettsäuren¹⁰⁷. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung von Mono- und Diglyceriden mit Weinsäure und Essigsäure, wobei drei Hauptkomponenten entstehen, die schematisch in **Abb. 38** dargestellt sind.

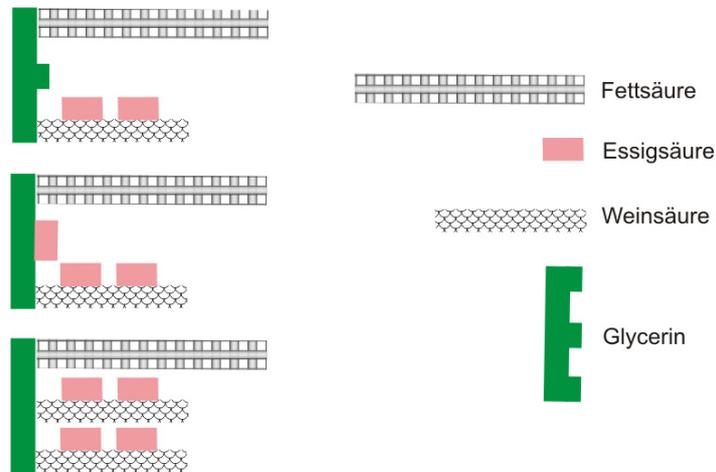


Abb. 38: Hauptkomponenten von DATEM¹⁰⁷

4.1.1.2 Fließregulierungsmittel

Bei den als Fließregulierungsmittel verwendeten Substanzen handelt es sich um Stoffe, deren Primärpartikelgröße im Nanometer-Bereich liegt. Diese Primärpartikel lagern sich zu Aggregaten zusammen. Diese stellen einen festen Verband von mehreren Primärpartikeln dar, in dem die Partikel über Sinterbrücken miteinander verbunden sind. Aggregate lassen sich z.B. nicht durch Ultraschallbehandlung zerstören. Lagern sich mehrere Aggregate zu einem losen Verband zusammen, spricht man von Agglomeraten^{1, 108, 118}.

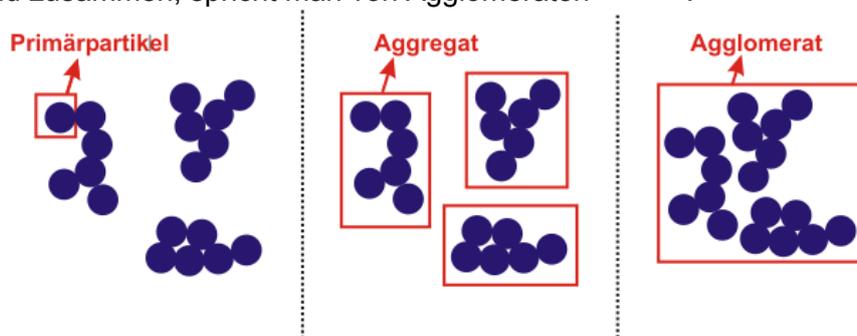


Abb. 39: Differenzierung von Primärpartikel, Aggregat und Agglomerat

Als Fließregulierungsmittel kamen in der vorliegenden Arbeit diverse SIPERNAT[®] Typen, AEROSIL[®] 200 sowie Tricalciumphosphat zum Einsatz. Bei den eingesetzten SIPERNAT[®] Typen und AEROSIL[®] handelt es sich chemisch gesehen um Silica bzw. um Aluminiumsilicate und Calciumsilicate. SIPERNAT[®] D17 wird zusätzlich durch Reaktion mit Dichlordimethylsilan an der Oberfläche hydrophobisiert.

Der fundamentale Unterschied zwischen AEROSIL[®]- und SIPERNAT[®] Typen besteht in der Herstellung. Während SIPERNAT[®] Typen auf nasschemischem Weg hergestellt werden, werden AEROSIL[®] Typen durch Flammenhydrolyse von Chlorsilanen, v.a. Siliciumtetrachlorid gewonnen. Durch die Reaktion in der Knallgasflamme entstehen hochdisperse Materialien, die nicht weiter vermahlen werden müssen¹⁰⁹.

Tab. 3 gibt einige physikalische Kenndaten des in der vorliegenden Arbeit eingesetzten AEROSIL[®] 200 wieder.

Tab. 3: Einige physikalische Daten von AEROSIL[®] 200^{110, 111}

Fließregulierungsmittel	Feststoffdichte [g/cm ³]	Primärpartikel- durchmesser [nm]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
AEROSIL [®] 200	2.2	12	200

Ausgangsmaterial für die Gewinnung von SIPERNAT[®] Typen sind Alkalisilicatlösungen, vorzugsweise Natronwasserglas (wässrige Lösung von Na₄SiO₄), aus denen durch Zusatz von Säure amorphe Silica ausgefällt wird. Metallsilicate wie Calciumsilicat und Aluminiumsilicat erhält man, wenn man die bei der Fällung verwendete Säure ganz oder teilweise durch Metallsalze ersetzt, die mit Wasserglas schwerlösliche Niederschläge bilden. Durch Variation der wichtigsten Fällparameter wie Temperatur, pH-Wert, Elektrolytkonzentration und Fälldauer lassen sich Silica bzw. Silicate mit verschiedenen Oberflächen herstellen. Nach Filtration und Trocknung erfolgt oft ein Mahlprozess¹¹². Bei der Trocknung unterscheidet man zwischen Sprühtrocknung und konventioneller Trocknung, die wesentlich länger dauert und der sich in jedem Fall ein Mahlprozess anschließen muss. Je nach Intensität des Mahlprozesses unterscheidet man bei sprühgetrockneten Produkten zwischen fein (Index „S“) und sehr fein (Index „LS“) vermahlener Silica, während bei konventionell getrockneten Produkten der Index „DS“ für eine sehr fein vermahlene Silica steht¹⁰⁹.

Die Primärpartikelgrößen liegen bei den SIPERNAT[®] Typen zwischen 5 und 100 nm, die Feststoffdichte zwischen 1.9 und 2.1 g/cm³ (je nach Wassergehalt)¹¹³. **Tab. 4** gibt einige physikalische Kenndaten der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten SIPERNAT[®] Typen wieder.

Bei dem getesteten Tricalciumphosphat (TCP, AGR-Nr. 2783, C 53-86, MV 1489, Chemische Fabrik Budenheim) handelt es sich um ein in der Lebensmittelindustrie eingesetztes Fließregulierungsmittel.

Ein aktueller Überblick über mögliche biologische Effekte von FRM im Allgemeinen findet sich in der Literatur¹¹⁴.

Tab. 4: Ausgewählte Kenndaten der eingesetzten SIPERNAT[®] Typen

* Areameter-Methode nach Haul und Dümbgen ISO 5794/1 Annex D (vgl. BET-Methode)

** Gemessen im Stampfvolumeter nach 1250 Stampfbewegungen gemäß ISO 787-11

*** d_{50} -Wert, Laserstreuung in wässriger Suspension gemäß ISO 13320-1

Fließhilfsmittel	Verhalten gegenüber Wasser	Spezifische Oberfläche* (N ₂) [m ² /g]	Stampfdichte** [g/l]	Durchschnittliche Partikelgröße (Agglomeratgröße)*** [µm]	Chemische Zusammensetzung
SIPERNAT [®] D10	hydrophob	90	100	8	Hydrophobe Silica
SIPERNAT [®] D17	hydrophob	100	150	10	Hydrophobe Silica
SIPERNAT [®] 22LS	hydrophil	175	70	8	Silica
SIPERNAT [®] 22S	hydrophil	190	90	11.5	Silica
SIPERNAT [®] 50S	hydrophil	450	90	16	Silica
SIPERNAT [®] 120	hydrophil	125	185	22	Silica
SIPERNAT [®] 160	hydrophil	165	80	11	Silica
SIPERNAT [®] 310	hydrophil	750	150	7.5	Silica
SIPERNAT [®] 320	hydrophil	175	175	20	Silica
SIPERNAT [®] 320DS	hydrophil	175	75	7.5	Silica
SIPERNAT [®] 350	hydrophil	50	110	4.5	Silica
SIPERNAT [®] 383DS	hydrophil	170	75	7.5	Silica
SIPERNAT [®] 500LS	hydrophil	450	75	6	Silica
SIPERNAT [®] 820A	hydrophil	85	300	7.5	Natriumaluminiumsilicat
SIPERNAT [®] 880	hydrophil	35	300	9	Silica mit Calciumsilicatanteil

4.1.2 Weitere Charakterisierung der Materialien

4.1.2.1 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen

Die Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop zeigen Aggregate von Primärpartikeln. Bei den meisten untersuchten SIPERNAT[®] Typen liegt der Durchmesser der Primärpartikel bei etwa 10 nm. SIPERNAT[®] 350 scheint größere Primärpartikel (ca. 30 nm) zu besitzen. **Abb. 40** bis **Abb. 42** zeigen ausgewählte repräsentative TEM-Aufnahmen der SIPERNAT[®] Typen.

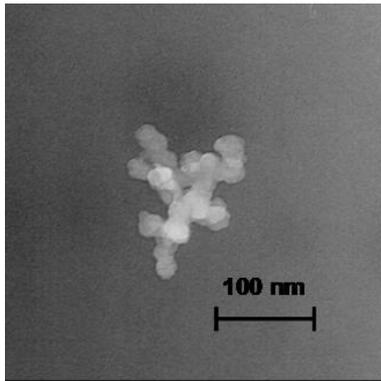


Abb. 40: TEM-Aufnahme von in EtOH dispergiertem SIPERNAT® D17

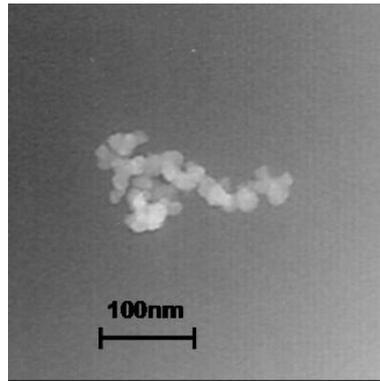


Abb. 41: TEM-Aufnahme von in EtOH dispergiertem SIPERNAT® 383DS

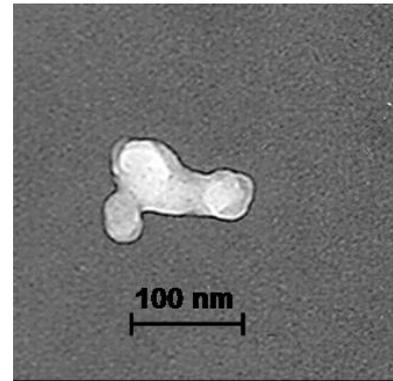


Abb. 42: TEM-Aufnahme von in EtOH dispergiertem SIPERNAT® 350

4.1.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

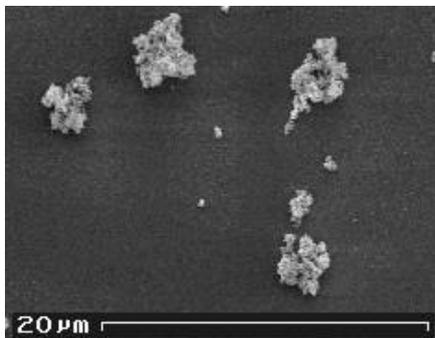


Abb. 43: REM-Aufnahme von SIPERNAT® 350

Die Untersuchung der SIPERNAT® Typen mittels Rasterelektronenmikroskop zeigt Agglomerate im Größenordnungsbereich von Mikrometern (siehe z.B. **Abb. 43**). Primärpartikel oder kleine Aggregate können beim direkten Aufbringen trockener SIPERNAT® Typen auf die Präparierteller für das Rasterelektronenmikroskop nicht beobachtet werden.

Um Informationen zur Primärpartikelgröße der untersuchten FRM zu erhalten, wurden die FRM 10 min in Ethanol (99.9%) dispergiert und die Suspension unmittelbar danach auf die Präparierteller des REM-Gerätes aufgetragen. Bei nahezu allen untersuchten FRM waren kugelförmige Gebilde im nanoskaligen Bereich erkennbar. Allerdings war nicht zu erkennen, ob es sich hierbei um kleine Aggregate oder um Primärpartikel des FRM handelte. Nach groben Schätzungen lag der Durchmesser dieser kleinsten erkennbaren Einheiten bei allen FRM zwischen 50 und 200 nm.

4.1.2.3 Partikelgrößenverteilung mittels optischer Verfahren

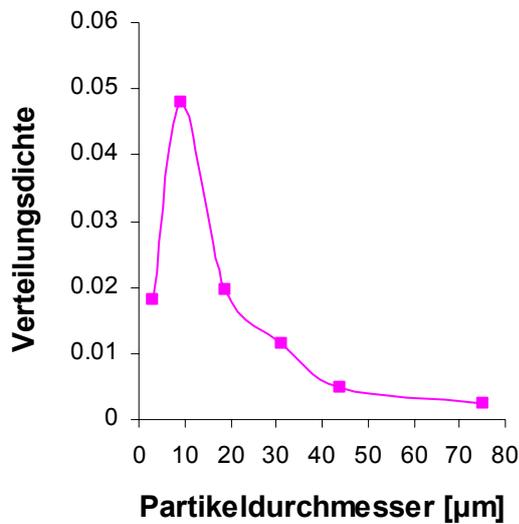


Abb. 44: Verteilung der Partikelgrößen beim Trägermaterial DATEM

Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung des Trägermaterials DATEM wurde eine Größenbestimmung auf Grundlage von REM-Bildern gewählt, da eine Ermittlung der Partikelgrößen mit einem automatischen Auszählverfahren wie dem Coulter[®] LS aufgrund der Löslichkeit von DATEM in den mit dem Coulter[®] LS kompatiblen Dispersionsmitteln nicht möglich war. Zur Ermittlung der Partikelgrößen wurden drei REM-Bilder von DATEM mit 100facher Vergrößerung angefertigt und die Partikelanzahl in ausgewählten Größenklassen ermittelt. Der so ermittelte durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt etwa 27 µm.

4.1.2.4 Agglomeratgrößenverteilung mittels Laserstreuung

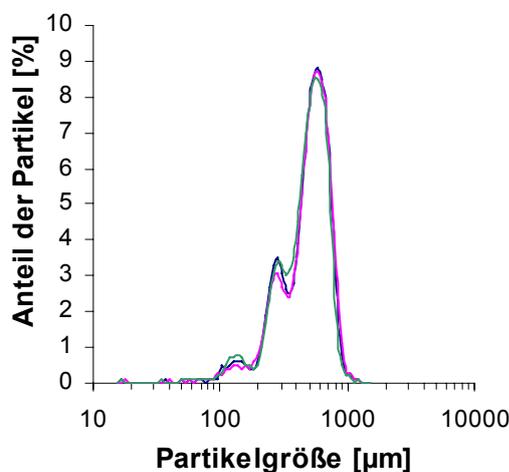


Abb. 45: Verteilung der Agglomeratgrößen bei SIPERNAT[®] 350 (3 Messungen)

Die Ermittlung der Agglomeratgrößen der FRM erfolgte mittels Lichtstreuanalyse (siehe Kap. 4.2.5). Dabei wurde die Agglomeratgröße unter Lagerbedingungen erfasst. Während des Transportes und der Lagerung kann es zu einer nachträglichen Verdichtung kleinerer Agglomerate zu so genannten Verdichtungsagglomeraten kommen. Die Größe dieser Agglomerate weicht beträchtlich von der Größe der Agglomerate nach dem Herstellungsprozess ab (vergleiche **Tab. 4**).

Abb. 45 zeigt die Verteilung der Agglomeratgrößen bei SIPERNAT[®] 350. Die Größenverteilung der Verdichtungsagglomerate unterscheidet sich bei den untersuchten hydrophilen SIPERNAT[®] Typen kaum (siehe auch Müller¹²¹). Deshalb wird hier auf die Darstellung der übrigen SIPERNAT[®] Typen verzichtet. Charakteristisch für die hydrophilen SIPERNAT[®] Typen sind drei Maxima (bei ca. 100, 250 und 500 µm) bei der Agglomeratgrößenverteilung. Bei dem hydrophoben SIPERNAT[®] D17 sind ebenfalls drei Maxima zu erkennen, diese liegen aber bei kleineren Agglomeratgrößen (ca. 40, 80 und 200 µm). Somit weist das hydrophobe

hydrophobe

SIPERNAT[®] D17 kleinere Verdichtungsagglomerate auf, als die hydrophilen SIPERNAT[®] Typen, was sich auch im kleineren Sauter-Durchmesser von etwa 150 μm (gegenüber ca. 350 μm bei den hydrophilen SIPERNAT[®] Typen) bemerkbar macht.

4.2 Methoden

4.2.1 Herstellung der binären Mischungen

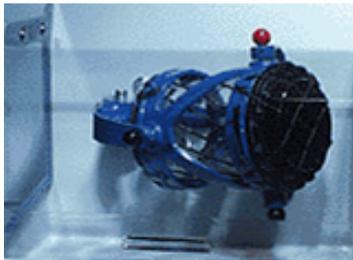


Abb. 46: Turbula[®]-Mischer

Bei der Herstellung der binären Mischungen aus Fließregulierungsmittel und kohäsivem Schüttgut wird zunächst die erforderliche Menge FRM eingewogen und durch ein Sieb mit der Maschenweite 710 μm in das Mischgefäß (500 ml Braunglas) eingesiebt. Dazu wird das kohäsive Schüttgut dazugewogen. Die Probe wird anschließend im Turbula[®]-Mischer (Typ T2F Nr. 050160, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel) bei 49 U/min definierten Mischzeiten unterzogen.

4.2.2 Zugspannungstester

4.2.2.1 Aufbau der Messapparatur und Funktionsprinzip

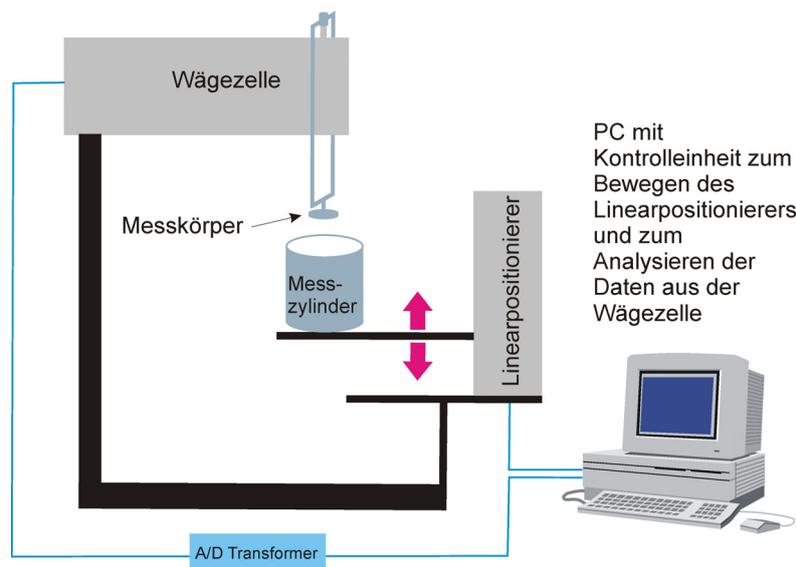


Abb. 47: Schematische Darstellung des Zugspannungstesters nach Schweiger⁷⁷, modifiziert nach Anstett¹²⁸

Der von Schweiger⁷⁷ entwickelte Zugspannungstester ermöglicht es, kohäsive Haftkräfte von Schüttgütern zu bestimmen. Zur Minimierung der durch andere Geräte oder Personen verursachten Vibrationen und Schwingungen, wurde der Zugspannungstester auf einer an der Decke mittels eines Seilsystems befestigten Plattform platziert. Die Messapparatur setzt sich

aus den im Folgenden näher beschriebenen Hauptkomponenten Linearpositionierer, Messkörper und Wägezelle zusammen.

Ein Linearpositionierer M-410.21 (Physik Instrumente GmbH & Co., Waldhorn) bewegt einen Proben Tisch auf- und abwärts. Dessen Steuerung erfolgt über einen Controller C-832.00, der mit der Software ProMove[®] über einen PC angesprochen wird. Dadurch ist es möglich, das auf dem Proben Tisch positionierte Probengefäß mit Geschwindigkeiten zwischen 0.017 µm/s und 3 mm/s in vertikaler Richtung zu bewegen¹¹⁵.

Als Messkörper dient ein flacher Aluminiumzylinder mit einer Auflagefläche von 0.385 cm², der über eine Drahtkonstruktion auf der Wägezelle aufgehängt wird. Vor jeder Messung wird die Auflagefläche des Messkörpers mit einer adhäsiven Sprühdispersion aus 5% Vaseline in Petrolether besprüht. Nach Verdunsten des Lösungsmittels sorgt der auf dem Messkörper verbleibende Vaselinefilm für ein Anhaften der Pulverpartikel während des Messvorgangs.

Die Wägezelle ZER 10 (Wipotec GmbH, Kaiserslautern) erfasst die am Messkörper während einer Messung angreifenden Kräfte. Der Messbereich der Wägezelle beträgt 2 g, die Auflösung 0.1 mg¹²⁰.

Mittels eines von Dünisch² entwickelten Turbo-Pascal-Programms kann man die Daten der Wägezelle einlesen und den Linearpositionierer ansteuern. Das Programm ermöglicht eine weitestgehende Automatisierung des Messvorgangs sowie die tabellarische Dokumentation des durch die Wägezelle gemessenen Gewichtes während einer Messung. In der Eintauchphase des Messkörpers wird zudem die durchlaufene Schrittzahl des Linearpositionierers aufgezeichnet.

4.2.2.2 Durchführung der Messungen

4.2.2.2.1 Standardmessverfahren

Die Pulverproben werden durch ein Sieb der Maschenweite 500 µm in den Messzylinder eingefüllt. Der Standardmesszylinder hat einen Durchmesser von 3.44 cm und eine Höhe von 0.5 cm und wird auf einen zylinderförmigen massiven Untersatz aufgesetzt. Die überstehende Pulvermasse wird mit einer scharfen Klinge abgestreift, wobei die Klinge auf den Rändern des Messzylinders aufgesetzt wird, so daß überschüssiges Pulver von der Klinge abgehoben wird und das Pulver möglichst wenig verdichtet wird (siehe **Abb. 48**). Im Unterschied zu Schweiger⁷⁷, Anstett¹²⁸, Eber³ und Meyer¹ wird das Probengefäß mit der Pulverprobe nicht mehr auf eine Unterlage aufgeklopft sondern direkt auf dem Linearpositionierer aufgestellt. Der mit Vaseline beschichtete Messkörper wird über der Pulverprobe auf den Aufsatz der Wägezelle eingehängt und die Wägezelle wird auf das Eigengewicht des Messkörpers mit Aufhängung tariert (siehe auch



Abb. 48: Darstellung des Abstreifvorgangs bei der Probenvorbereitung

Abb. 49, Strecke A-B). Die Messung startet mit einer Aufwärtsbewegung des Linearpositionierers mit einer Geschwindigkeit von $3.4 \mu\text{m/s}$. Ab dem Zeitpunkt, ab dem die Pulveroberfläche den Messkörper berührt (Punkt B in **Abb. 49**), werden von der Wägezelle negative Werte registriert, da der Messkörper durch die Pulverprobe von einem Teil seines Eigengewichtes entlastet wird. Nach Erreichen einer Vorlast von -0.6 g (Punkt C in **Abb. 49**) hält der Linearpositionierer für 10 Sekunden an um danach seine Bewegungsrichtung umzukehren. Die Pulverprobe wird dann mit einer auf $1.7 \mu\text{m/s}$ reduzierten Geschwindigkeit nach unten gefahren. Durch Anhaften von Partikeln an dem mit Vaseline versehenen Messkörper bleibt eine idealerweise monopartikuläre Schicht am Messkörper kleben und wird von der darunter liegenden Pulverschicht getrennt (Punkt E in **Abb. 49**). Die Wägezelle registriert dann nur noch das Gewicht der am Messkörper haftenden Pulvermasse (Punkt F in **Abb. 49** = „Restmasse“).

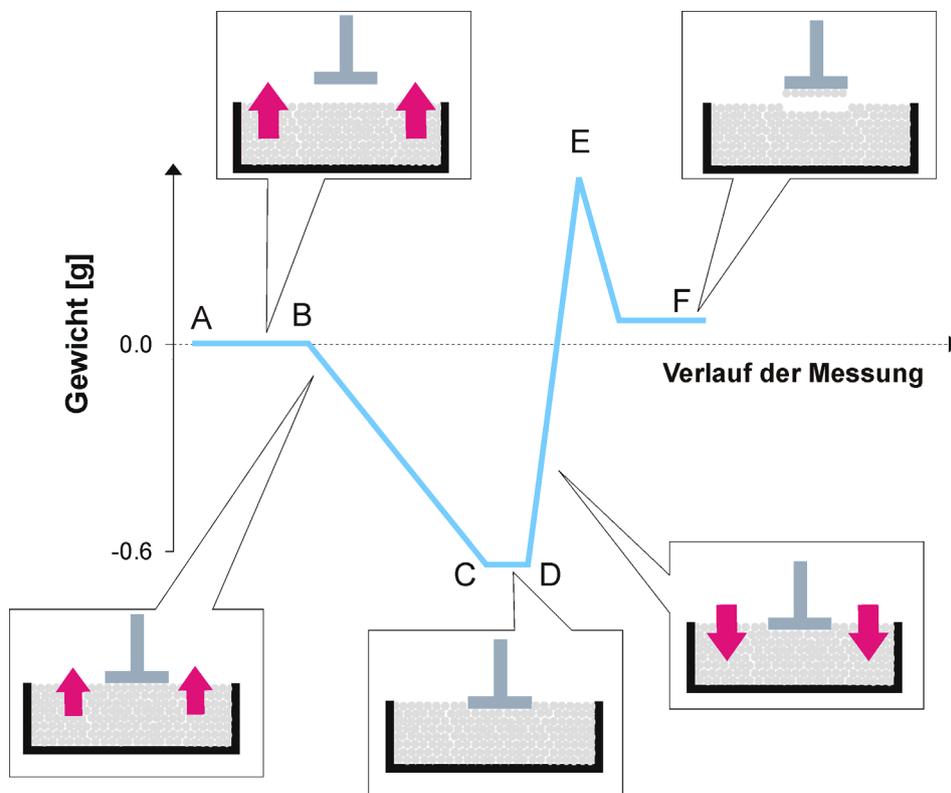


Abb. 49: Schematisch dargestellte Messkurve bei einer Messung am Zugspannungstester mit dem Standardmessverfahren

- A-B: Wägezelle wird auf Gewicht des Messkörpers tariert. Pulverprobe wird nach oben bewegt.
- B: Pulverprobe berührt erstmalig den Messkörper (→ negatives Gewicht wird registriert).
- B-C: Pulverprobe wird weiter nach oben gefahren bis Vorlast von -0.6 g erreicht wird (Punkt C).
- C-D: Wartezeit von 10 s am Punkt maximaler Vorlast (keine Bewegung des Linearpositionierers)
- D-F: Pulverprobe wird nach unten gefahren.
- E: Maximale Zugspannung wird bei der Trennung der Pulverschichten erreicht.
- F: Gewicht der am Messkörper anhaftenden Pulvermasse wird registriert.

Beim Standardmessverfahren werden bei jeder Mischung 20 Messläufe durchgeführt. Dabei wird der Messzylinder 4-mal mit der Pulverprobe befüllt und es werden 5 Messpunkte pro

befülltem Messzylinder aufgenommen. Die Zugspannung sowie die anderen Messparameter (Eintauchtiefe des Messkörpers, Steigung der Abreißkurve) werden für jeden Messlauf ermittelt und der Mittelwert aus den 20 Werten berechnet. Dieses Verfahren gilt auch, sofern nicht anders angegeben, für alle anderen Messungen am Zugspannungstester.

4.2.2.2 Messungen mit veränderter Messapparatur oder verändertem Messablauf

Die in Kap. 5.1.1 vorgestellten Versuche wurden mit einer von der in Kap. 4.2.2.2.1 beschriebenen abweichenden Messapparatur oder Messmethode durchgeführt.

4.2.2.2.1 Versuche mit konstanter Eintauchtiefe

Die Versuche mit konstanter Eintauchtiefe werden ohne Automatisierung des Messvorgangs durch das Turbo-Pascal-Programm durchgeführt. Aufgrund des höheren Messaufwandes werden nur 10 Messungen pro Pulverprobe durchgeführt.

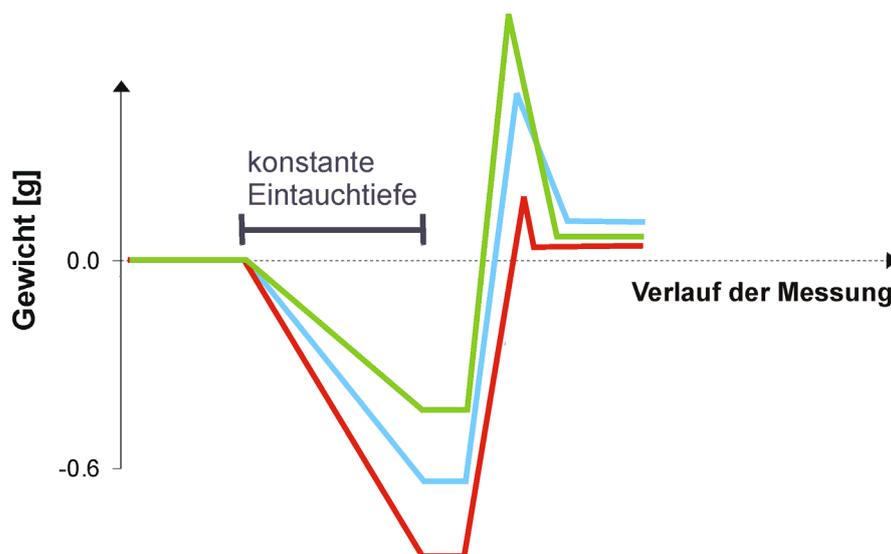


Abb. 50: Schematisch dargestellte Messkurven von drei Messungen am Zugspannungstester mit konstanter Eintauchtiefe

Ab dem Zeitpunkt, ab dem die Pulverprobe den Messkörper berührt (Festlegung des Zeitpunktes siehe Kap. 4.2.2.4), wird die Anzahl der Schritte am Linearpositionierer gezählt bis der Wert 20000 erreicht ist. Nach Erreichen der gewünschten Eintauchtiefe des Messkörpers von 20000 Schritten am Linearpositionierer wird die Bewegung des Linearpositionierers für 10 s angehalten und anschließend umgekehrt. Die Geschwindigkeiten der Auf- und Abwärtsbewegung des Linearpositionierers entsprechen den Geschwindigkeiten des Standardmessverfahrens (siehe Kap. 4.2.2.2.1). **Abb. 50** zeigt beispielhaft den schematischen Verlauf dreier Messkurven bei der Messung mit konstanter Eintauchtiefe. Die Vorlast von -0.6 g kann bei dieser Messmethode je nach Kohäsivität des Pulvers unterschritten oder überschritten werden.

4.2.2.2.2 Versuche mit unterschiedlichen Messzylindern

Bei diesen Versuchen werden die Ausmaße des Messzylinders, in den die Pulverprobe eingeseibt wird, variiert.

Der Minizylinder (siehe Kap. 5.1.3.2) hat einen Innendurchmesser von 7.5 mm und eine Tiefe von 5 mm.

Die unterschiedlich tiefen Zylinder (siehe Kap. 5.1.3.3) haben alle einen Durchmesser von 3.44 cm (siehe Standardmesszylinder) und unterschiedliche Tiefen. Die Tiefen betragen 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 8 und 15 mm.

4.2.2.2.3 Probenvorbereitung mit Sieben unterschiedlicher Maschenweite

Bei diesen Versuchen wird die Pulverprobe vor der Zugspannungsmessung durch Siebe unterschiedlicher Maschenweite gesiebt (vgl. in Kap. 4.2.2.1 beschriebene Vorgehensweise, bei der stets durch ein Sieb der Maschenweite 500 µm gesiebt wird).

Die Maschenweiten der eingesetzten Siebe betragen jeweils 38, 63, 90, 100, 125, 180 und 315 µm.

4.2.2.3 Berechnung der Zugspannung

Bei der Berechnung der Zugspannung wird die Kraft, die nötig ist, die beiden Pulverschichten voneinander zu trennen auf die zu trennende Pulverfläche bezogen. Da bei dem am Zugspannungstester ermittelten Maximalgewicht auch das Gewicht der am Messkörper haftenden Pulvermasse erfasst wird, wird die Messkörperbelegung zur Berechnung der Zugspannung vom Maximalgewicht abgezogen.

$$\text{Gl. 37} \quad \sigma = \frac{F_E - F_F}{A_M}$$

σ Zugspannung [Pa]

F_E Maximalkraft am Punkt E [N] (siehe **Abb. 49**)

F_F Gewichtskraft am Punkt F [N] (siehe **Abb. 49**)

A_M Fläche des Messkörpers [m²]

4.2.2.4 Bestimmung der Eintauchtiefe

Die Eintauchtiefe des Messkörpers lässt sich über die Anzahl der Schritte am Linearpositionierer, die erforderlich ist um die maximale Vorlast zu erreichen, ermitteln (siehe auch **Abb. 53**, Kap. 5.1.1). Ab dem Zeitpunkt, ab dem die Pulverprobe den Messkörper definitiv berührt, wird die Anzahl der Schritte am Linearpositionierer bis zum Erreichen der Vorlast von -0.6 g gezählt. Da die Wägezelle vor der Messung auf ± 0.5 mg genau tariert wird, wird für den Zeitpunkt, ab dem die Pulverprobe den Messkörper sicher berührt festgelegt, dass die Wägezelle einen Wert von -1.0 mg registrieren muss. Damit wird sichergestellt, dass der

gemessene Wert nicht auf Schwankungen an der Waage, sondern auf eine Berührung der Pulverprobe zurückzuführen ist. Dabei wird der Wert von -1.0 mg fast zeitgleich mit Berührung der Pulverprobe durch den Messkörper erreicht. Aus der ermittelten Schrittzahl am Linearpositionierer lässt sich die Eintauchtiefe des Messkörpers berechnen¹¹⁵:

$$1 \text{ Schritt am Linearpositionierer} \equiv 0.017 \text{ } \mu\text{m}$$

4.2.2.5 Bestimmung der Abreißgeschwindigkeit und der Fläche unter der Abreißkurve

Die Phase nach Erreichen der maximalen Vorlast bei einer Zugspannungsmessung wird im Folgenden als Abreißphase bezeichnet (siehe auch **Abb. 53**, Kap. 5.1.1). In dieser Phase wird die Pulverprobe nach unten gefahren, so dass sich die am Messkörper anhaftende Pulverschicht von der darunter liegenden Pulverschicht trennen muss (\rightarrow Zugspannungsmaximum). Dabei wird das Zugspannungsmaximum unterschiedlich schnell erreicht. Auch die Ausprägung des Zugspannungsmaximums unterscheidet sich, d.h. das Maximum ist besser oder schlechter definierbar. Um die Abreißgeschwindigkeit und die Ausprägung des Zugspannungsmaximums bei jeder Zugspannungsmessung zu quantifizieren, wurde die Abreißkurve in drei Abschnitte unterteilt (siehe **Tab. 5** und Kap. 5.1.1, **Abb. 58** linke Seite).

Tab. 5: Unterteilung der Abreißkurve in drei Abschnitte, deren mittlere Steigungen separat bestimmt werden.

* In Ausnahmefällen wurde für sehr niedrige Zugspannungswerte und/oder extrem flache Abreißkurven (v.a. bei Mischungen mit hydrophoben SIPERNAT[®] Typen) z.T. ein kleinerer Bereich zur Ermittlung der Steigung im Abreißbereich gewählt (zwischen MAX-0.008 und MAX-0.001).

Bezeichnung des Messkurvenabschnittes	Betrachtetes Intervall auf der y-Achse (Gewicht)
Steigung von -0.3 bis 0	-0.3 [g] bis 0 [g]
Steigung von 0 bis MAX	0 [g] bis Maximalwert [g]
Steigung im Abreißbereich	Maximalwert [g] - 0.01* [g] (Betrag der Steigung vor und nach Erreichen des Maximums \rightarrow die beiden Werte werden gemittelt)

Für jeden Abschnitt, der durch ein bestimmtes Gewichtintervall definiert ist, wurde die Anzahl der Signale aus der Wägezelle ermittelt (= x-Achsen-Abschnitt). Die Steigung in einem Messkurvenabschnitt berechnet sich nach:

$$\text{Steigung} = \frac{\text{Betrachtetes Intervall auf der y - Achse [g]}}{\text{zugehöriges Intervall auf der x - Achse [Anzahl der Signale aus der Wägezelle]}}$$

Eine Umrechnung der Anzahl der Signale aus der Wägezelle in eine Streckenangabe ist mittels eines empirisch ermittelten Faktors möglich (siehe Kap 5.1.1 und Kap. 9.3):

$$1 \text{ Signal aus der Wägezelle in der Abreißphase} \equiv 0.0642 \text{ } \mu\text{m}$$

Zur Auswertung der enormen Datenmenge (für eine binäre Pulvermischung müssen bei 20 Messungen pro Mischzeit und 16 Mischzeiten 960 Steigungs-Werte ermittelt werden) wurde eine Maske im Programm Microsoft® Excel entwickelt (siehe Anhang Kap. 9.9.1), in die die tabellarisch vorliegenden Gewichtsverläufe der Abreißphase eingefügt werden.

Die Fläche unter der Abreißkurve (siehe **Abb. 58** rechts) kann durch Einfügen der von der Wägezelle während einer Zugspannungsmessung aufgenommenen Rohdaten in ein speziell entwickeltes SPSS-Makro¹¹⁶ berechnet werden. Dabei wird die Fläche unter der Kurve nur für denjenigen Kurvenabschnitt berechnet, bei dem die gemessenen Gewichtswerte im positiven Bereich liegen.

4.2.3 Modifizierter Auslaufrichter

4.2.3.1 Aufbau des modifizierten Auslaufrichters

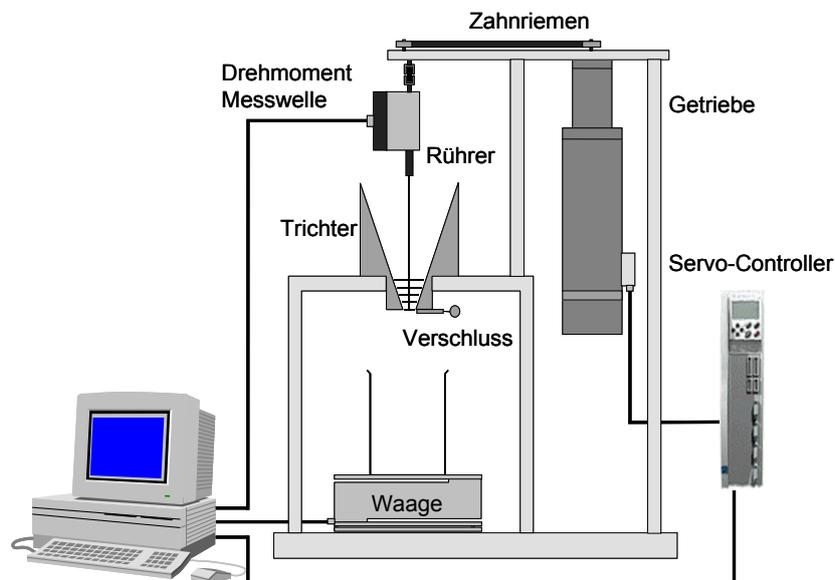


Abb. 51: Modifizierter Auslaufrichter nach Kretzler¹²³

Ein Aluminiumtrichter mit einem Konuswinkel von 20° stellt die zentrale Einheit des modifizierten Auslaufrichters dar (siehe **Abb. 51**). Die Öffnung des Trichters hat einen Durchmesser von 10 mm und lässt sich mit einem Schieber verschließen. In den Trichter ragt ein Rührer hinein, dessen Röhrelemente der Trichterreinigung folgen. Der Rührer besteht aus einem Edelstahlstab (Durchmesser 2 mm, Mat.Nr. 1.4305) mit fünf Röhrelementen (Durchmesser 0.7 mm, Remanium®, SE 38657) unterschiedlicher Länge. Der vertikale Abstand zwischen zwei Röhrelementen beträgt 6 mm. Der Rührer wurde durch Variation der Anzahl und des Abstandes der Röhrelemente so optimiert, dass er ausschließlich im Bereich der Schüttgutbrücken wirkt¹²³.

Am Rührer ist eine Drehmomentmesswelle T 20 WN (Hottinger Baldwin Messtechnik (HBM), Darmstadt, M_{\max} : 0.1 Nm) angebracht. Diese arbeitet nach dem Dehnmessstreifen-Prinzip

und liefert das Drehmoment als analoges Signal (0-10 V). Die Drehzahl wird durch optische Abtastung innerhalb der Welle realisiert (60 Impulse/Umdrehung). Als Antriebsmotor dient ein asynchroner Drehstrommotor (SDSGARS 056-22, M_{\max} : 3.2 Nm, n_{\max} : 5000 U/min, Lenze GmbH, Hameln) mit Servo-Umrichter (EVS 9321-ES, Lenze GmbH, Hameln) und Netzfilter (Typ B, ELN32400H002, Lenze GmbH, Hameln). Der Servo-Umrichter übernimmt die komplette Steuerung des Motors. Um bei langsamen Rotationsgeschwindigkeiten einen verbesserten Gleichlauf zu gewährleisten, ist ein Getriebe (Planetengetriebe SPL 62-3NVCR, Untersetzung 123,65 : 1, Lenze GmbH, Hameln) zwischen Antrieb und Messwelle geschaltet. Die aus dem Trichter ausgetragene Pulvermasse wird von einer Wägezelle (Modell 1042, 1 kg, Genauigkeitsklasse G, TEDEA Huntleigh, Darmstadt) registriert. Die Messwerterfassung erfolgt über den Zwischencomputer Spider 8[®] (HBM, Darmstadt) mit der Auswertungssoftware Catman[®] (Rel. 2.2, HBM, Darmstadt), die die Erfassung, Verarbeitung und grafische Darstellung der Messwerte ermöglicht.

Die gesamte Messeinheit befindet sich in einem Klimaschrank aus Plexiglas[®], der eine exakte Temperierung und Einstellung der Luftfeuchtigkeit ermöglicht. Als Kühlquelle dient ein Kryostat (Fryka, Multistar, Esslingen) mit Thermostat (Nr. 615900, Conrad Elektronik, Hirschau). Eine Luftfeuchtigkeit von etwa 33% rh wird durch flache Kunststoffschalen, die mit gesättigter $MgCl_2$ -Lösung befüllt sind, gewährleistet. Über luftdicht in die Frontwand des Klimaschranks integrierte Gummihandschuhe kann die Messeinheit bedient werden.

4.2.3.2 Durchführung der Messungen

Alle Messungen wurden bei einer relativen Luftfeuchte von 33% ($\pm 3\%$) sowie Raumtemperatur ($23^\circ\text{C} \pm 3^\circ$) durchgeführt. Jede Pulvermischung wurde 10-mal vermessen. Bei Mischzeiten unter 10 min wurden je drei Pulverproben pro Mischzeit hergestellt und jeweils 3-4-mal vermessen um 10 Messergebnisse zu erhalten. Bei Mischzeiten über 10 min wurde eine Pulverprobe 10-mal vermessen. Grund für dieses Vorgehen war eine Veränderung der Ausflussprofile bei mehrfachem Vermessen einer Probe, die nur bei kurzen Mischzeiten beobachtet wurde.

Nach Einschalten des Servomotors und Starten der Catman[®]-Software wurde, bei geschlossener Auslauföffnung, eine Probenmenge von ca. 65 g des zu untersuchenden Schüttgutes mit einem Löffel in den Trichter eingefüllt. Anschließend wurde die Drehzahl in der Software eingestellt (in der vorliegenden Arbeit stets 0.4 U/min). Nach vorsichtigem Öffnen des Trichterauslaufes wurden der Rührvorgang und die Datenaufnahme gestartet. Die Messung des Drehmomentes, der Drehzahl, der ausgeflossenen Masse und der Messzeit erfolgte vollautomatisch bis die Messung durch das Abbruchkriterium (eingestellte Messdauer oder 60 g ausgeflossene Masse) beendet wurde.

4.2.3.3 Bestimmung des Integrals des Drehmomentes, der Massenausflusszeit, der Drehmomentmaxima und der Brückenzerstörungszeit

Die Auswertung aller Messungen erfolgte nur im Bereich von 12 g bis 42 g ausgeflossener Probenmenge. Am Anfang der Messung treten häufig Spannungsüberhöhungen auf, die wahrscheinlich aus dem Einfüllvorgang resultieren. Zum Ende der Messung werden die Röhrelemente nacheinander durch das Ausfließen des Schüttgutes freigelegt, was das Messergebnis ebenfalls verfälscht. Durch die Eingrenzung des Auswertungsbereiches können sich diese Fehlerquellen nicht auf das Messergebnis auswirken.

Zur Auswertung der über die Software Catman[®] generierten Datensätze wurden diese in eine eigens erstellte Maske (siehe Anhang Kap. 9.9.2) des Tabellenkalkulationsprogramms Microsoft[®] Excel übertragen. Dort erfolgte die vollautomatische Berechnung des Integrals des Drehmomentes und der Massenausflusszeit. Die Ermittlung der Brückenzerstörungszeit und der Drehmomentmaxima erfolgte nur partiell automatisch (siehe Anhang Kap. 9.9.2). Dank des neuen Auswertungsmodus konnten so alle Ausflussprofile in relativ kurzer Zeit vollständig charakterisiert werden. Während Althaus¹²⁴ jeweils nur 3 Ausflussprofile aus 10 Messungen willkürlich zur Auswertung heranzog, stellen die in Kap. 5.2 dargestellten Ergebnisse stets einen Mittelwert aus allen Ausflussprofilen dar.

Das von Althaus¹²⁴ definierte Integral des Drehmomentes müsste korrekt als Integral des Drehmomentes pro ausgeflossene Pulvermasse bezeichnet werden, da das eigentliche Integral des Drehmomentes durch die ausgeflossene Pulvermasse dividiert wird (siehe **Gl. 38**).

$$\text{Gl. 38} \quad I-M = \frac{(I-M_2^*) - (I-M_1^*)}{m_2 - m_1} \quad [\text{Nms/g}]$$

I-M Integral des Drehmomentes [Nms/g] (korrekt: auf die ausgeflossene Pulvermasse bezogenes Integral des Drehmomentes)

I-M₁^{*} Integral des Drehmomentes bei ca. 12 g ausgeflossener Masse [Nms]

I-M₂^{*} Integral des Drehmomentes bei ca. 42 g ausgeflossener Masse [Nms]

m₁ exakte ausgeflossene Masse bei der I-M₁^{*} bestimmt wurde [g]

m₂ exakte ausgeflossene Masse bei der I-M₂^{*} bestimmt wurde [g]

Die Massenausflusszeit ist die auf die ausgeflossene Pulvermenge bezogene Zeit.

$$\text{Gl. 39} \quad t_m = \frac{t_2 - t_1}{m_2 - m_1} \quad [\text{s/g}]$$

t_m Massenausflusszeit [s/g]

t_{1,2} Zeit bei 12 g bzw. 42 g ausgeflossener Masse [s]

m_{1,2} exakt ausgeflossene Masse bei der t₁ bzw. t₂ bestimmt wurde [g]

Die in Kap. 5.2.1.2 dargestellten Drehmomentmaxima ergeben sich aus allen während 10 Messungen pro Pulverprobe ermittelten Drehmomentmaxima (die zwischen 12 g und 42 g ausgeflossener Pulvermasse liegen). Die Standardabweichungen sind die Standardabweichungen zwischen den Mittelwerten der Drehmomentmaxima der einzelnen Messläufe.

Die Bestimmung der Brückenzerstörungszeit erfolgt durch Differenzbildung der Zeit zweier aufeinander folgender Drehmomentminima.

$$\text{Gl. 40} \quad t_b = t_n - t_{n-1}$$

t_b Brückenzerstörungszeit [s]

t_n Zeit im Drehmomentminimum bei der n-ten Brücke [s]

Die in Kap. 5.2.1.3 dargestellten Ergebnisse stellen den Mittelwert aus allen während 10 Messungen ermittelten Brückenzerstörungszeiten im Bereich 12 g bis 42 g ausgeflossener Pulvermasse dar. Die Standardabweichung ist die Standardabweichung zwischen den jeweiligen mittleren Brückenzerstörungszeiten der 10 Messläufe.

4.2.4 Ringschergerät

Die Bestimmung der Fließfähigkeit ff_c (siehe **Gl. 1**) erfolgte mit einem Ringschergerät (vgl. **Abb. 23**, Kap. 2.2.1 und **Abb. 52**). Die Messungen wurden bei der Firma Zeppelin, Friedrichshafen mit dem automatischen Ringschergerät RST-01.pc (Dr.-Ing. Dietmar Schulze Schüttgutmesstechnik, Wolfenbüttel) durchgeführt. Wichtige Ausmaße der Scherzelle sind in **Tab. 6** aufgelistet¹¹⁷.

Die Verfestigungsspannung bei den Messungen betrug 3000 Pa, die Abscherspannungen betragen 600, 1050, 1500, 1950 und 2400 Pa.

Tab. 6: Wichtige Kenndaten der verwendeten Scherzelle¹¹⁷

Scherzellen-Typ S (klein) v 1.2	Länge [mm]
r_{iSZ} (Innenradius des Probenraums)	30
r_{asZ} (Außenradius des Probenraums)	60
h_{SZ} (Probenraumhöhe nach Einfüllen)	24
h_{mit} (Mitnehmerhöhe am Deckel)	4
r_{iD} (Innenradius des Scherdeckels)	31
r_{ad} (Außenradius des Scherdeckels)	59

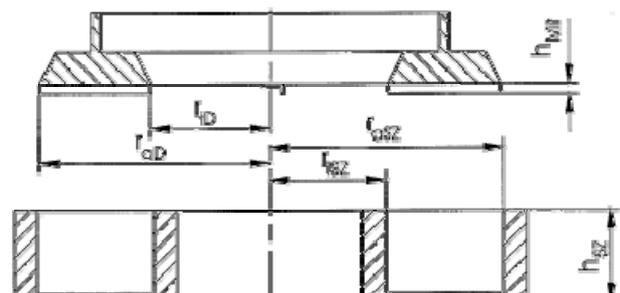


Abb. 52: Darstellung eines Querschnittes durch die Ringscherzelle mit den wichtigsten Angaben zu den Ausmaßen¹¹⁷

4.2.5 Partikelgrößenanalyse mittels Laserstreuung

Die Agglomeratgrößenverteilung der eingesetzten FRM wurde mit Hilfe des Laser-Granulometers ParticleSizer[®] 2600 (Malvern Instruments GmbH, Herrenberg) ermittelt. Dabei wurde das FRM mittels einer elektromagnetisch betriebenen Vibrationsrinne in die Messstrecke des Laserstrahls eingebracht. Die eingesetzte 600 mm Linse ermöglicht eine Messung im Partikelgrößenbereich zwischen 11.6 und 1128 μm . Die Auswertung der Messdaten übernimmt das Programm SB.OB (Malvern) im angeschlossenen Rechner.

4.2.6 Rasterelektronenmikroskopie

Die optische Charakterisierung der Pulverproben erfolgte am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften mit dem Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962 (Zeiss GmbH, Oberkochen). Da es bei starken Vergrößerungen zu Rissbildung bei den Maisstärkepartikeln kommt, wurde eine niedrige Beschleunigungsspannung von 10 kV gewählt. Vor der Messung am REM wurden die Proben mit Platin-Palladium beschichtet (SCD005 Bal-Tec GmbH, Witten).

Die Auswertung der REM-Aufnahmen erfolgte mittels des Bildanalyseprogramms KS 300[®] (Carl Zeiss Mikroskopie, Göttingen). Analog zu Meyer¹ wurde ein 16 μm^2 großes quadratisches Auszählfeld pro Maisstärkepartikel ausgewählt. Die Helligkeitsunterschiede zwischen den nach vorne ragenden, hell erscheinenden Adsorbaten und der dunkleren Maisstärkeoberfläche im Hintergrund ermöglichen eine automatische Markierung der Adsorbate und die Auswertung bildanalytischer Parameter. In der vorliegenden Arbeit wurde die Anzahl der Adsorbate im Auszählfeld sowie der Durchmesser der Adsorbate ermittelt. Der mit Hilfe der Funktion DCIRCLE bestimmte Adsorbatdurchmesser errechnet sich aus der Fläche, die ein Adsorbat auf der Maisstärkeoberfläche beansprucht als Durchmesser des flächengleichen Kreises (Äquivalenzdurchmesser). Bei jeder Pulverprobe wurden mindestens 5 Bilder ausgewertet.

4.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Messungen erfolgten am Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10 (Zeiss GmbH, Oberkochen) am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg. Die untersuchten Materialien wurden mit einer 31500 bzw. 40000-fachen Vergrößerung aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 80 kV.

4.2.8 Bestimmung der Porosität

Da die bei der Bestimmung des Hausner-Faktors ermittelte Schüttdichte aufgrund des von der Probenvorbereitung bei der Zugspannungsmessung (Sieben und Abstreifen des Pulverüberschusses) abweichenden Einfüllvorganges nicht der Schüttdichte (bzw. Porosität) der Probe bei der Zugspannungsmessung entsprechen muss, wird diese separat ermittelt. Dazu wird die Pulverprobe analog zur Herstellung der Pulverproben für die Zugspannungsmessung (siehe Kap. 4.2.2.2.1) vorbereitet, d.h. in den Messzylinder eingesiebt und der Pulverüberstand mit einer Klinge abgestreift. Anschließend wird der tarierte Aufsatz des Messzylinders gewogen und die Pulvermasse berechnet. Für jede Pulvermischung wird der Vorgang 5-mal wiederholt. Die Porosität errechnet sich nach **Gl. 41**.

$$\text{Gl. 41} \quad \varepsilon = 1 - \frac{m_p}{\rho_s \cdot V_z}$$

m_p	Masse des Pulvers im Messzylinder-Aufsatz [g]
ρ_s	Feststoffdichte [g/cm ³]
V_z	Volumen des Messzylinder-Aufsatzes [cm ³]
ε	Porosität [-]

4.2.9 Bestimmung des Hausner-Faktors

Zur Ermittlung des Hausner-Faktors wird die Schütt- und Stampfdichte eines Schüttgutes mit einem Stampfvolumeter (Engelsmann, Ludwigshafen) ermittelt. Das Gerät besteht aus einem Aggregat mit 250 Stampfbewegungen pro Minute¹¹⁸ und einem Aufsatz für einen Messzylinder mit 2 ml Graduierung.

Die Durchführung ist an die im Europäischen Arzneibuch¹¹⁹ beschriebene Methode angelehnt. Eine Pulverprobe von etwa 60 g wird über einen Plastiktrichter mit einer möglichst gleichmäßig fließenden Bewegung in den tarierten Messzylinder eingefüllt. Es wird abgewartet, bis sich das Volumen nicht mehr durch Entweichen von eingeschlossenen Luftblasen ändert (ca. 1-2 min). Nach Ablesen des Schüttvolumens wird der Messzylinder mit dem Pulver gewogen. Anschließend wird der Zylinder 1250-mal mit dem Stampfvolumeter aufgestampft und das Stampfvolumen auf 1 ml genau abgelesen. Dieser Vorgang wird für jede Pulverprobe 5-mal wiederholt.

Die Schüttdichte, die Stampfdichte und der Hausner-Faktor berechnen sich nach **Gl. 42** bis **Gl. 44**.

$$\text{Gl. 42} \quad \rho_{\text{Schütt}} = \frac{m}{V_{\text{Schütt}}}$$

$$\text{Gl. 43} \quad \rho_{\text{Stampf}} = \frac{m}{V_{\text{Stampf}}}$$

$$\text{Gl. 44} \quad \text{HF} = \frac{\rho_{\text{Stampf}}}{\rho_{\text{Schütt}}}$$

$\rho_{\text{Schütt}}$	Schüttdichte [g/cm ³]
ρ_{Stampf}	Stampfdichte [g/cm ³]
m	Pulvermasse im Messzylinder [g]
$V_{\text{Schütt}}$	Schüttvolumen [cm ³]
V_{Stampf}	Stampfvolumen [cm ³]
HF	Hausner-Faktor [-]

5 Ergebnisse

5.1 Messungen am Zugspannungstester

5.1.1 Definition von Messparametern des Zugspannungstesters

Die von Dünisch² eingeführte Automatisierung der Kraft- und Wegmessungen am Zugspannungstester ermöglicht die Aufnahme und Auswertung einer vollständigen Zugspannungsmessung. Transferiert man die zunächst tabellarisch vorliegenden Daten der Wägezelle und des Linearpositionierers in das Programm Microsoft[®] Excel, wird die grafische Darstellung und rechnerische Auswertung der Messparameter möglich.

Ein Problem bei der grafischen Darstellung stellt die fehlende Angabe der durchlaufenen Messstrecke dar. Von Beginn einer Messung bis zum Erreichen der maximalen Vorlast werden Gewichtswerte mit der zugehörigen Schrittzahl am Linearpositionierer, die sich in eine Streckenangabe umrechnen lässt, registriert. Nach Erreichen der maximalen Vorlast werden lediglich Gewichtswerte ohne die Angabe der durchlaufenen Schrittzahl am Linearpositionierer aufgenommen (siehe **Abb. 53**).

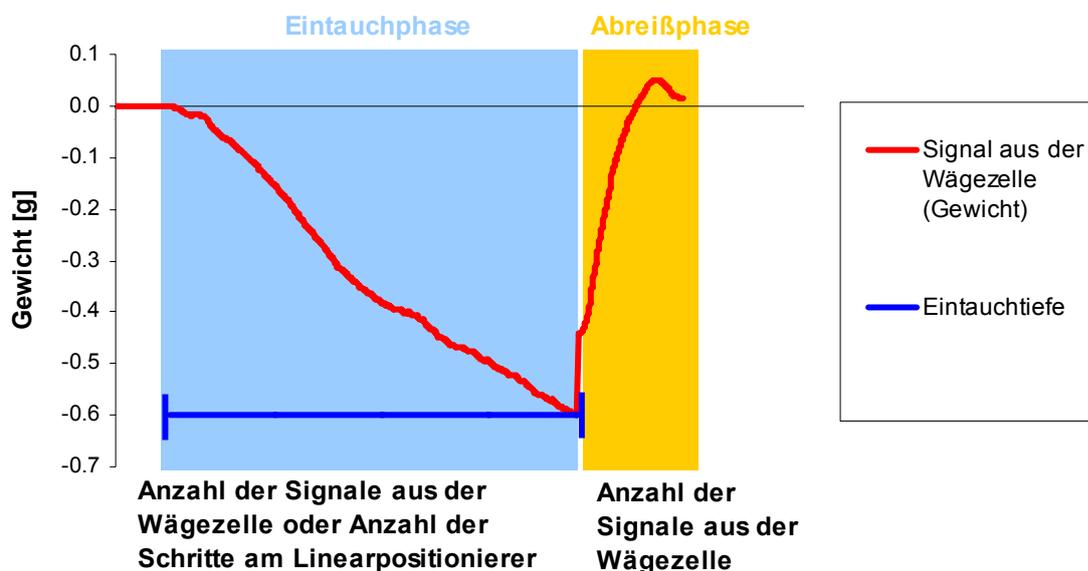


Abb. 53: Exemplarischer Messkurvenverlauf bei einer Messung am Zugspannungstester beim sukzessiven Auftragen der von der Wägezelle ermittelten Gewichtswerte

Meyer¹, Dünisch² und Eber³ geben unter Berufung auf die Betriebsanleitung der Wägezelle¹²⁰ an, daß die von der Wägezelle erfassten Gewichte mit einer Frequenz von 3 Messwerten pro Sekunde aufgezeichnet werden, was eine Berechnung der durchlaufenen Messstrecke aus

der Anzahl der Signale und der eingestellten Geschwindigkeit möglich machen würde. Da diese Angabe nicht richtig ist, wurde in der vorliegenden Arbeit die Anzahl der Signale pro Sekunde empirisch ermittelt (siehe Kap. 9.3): vor Erreichen der maximalen Vorlast werden etwa 9 Signale pro Sekunde, nach Erreichen der maximalen Vorlast etwa 25 Signale pro Sekunde registriert. Einen genaueren Faktor zur Berechnung der Messstrecke nach Erreichen der maximalen Vorlast erhält man durch Ermitteln der durchlaufenen Schrittzahl am Linearpositionierer und der zugehörigen Anzahl der Signale aus der Wägezelle. Mit der angegebenen Geschwindigkeit von $1.7 \mu\text{m/s}$ sowie einer Strecke von $0.017 \mu\text{m}$ pro Schritt am Linearpositionierer kann dann der Umrechnungsfaktor berechnet werden (siehe Kap. 4.2.2.5). Somit kann sowohl für die Phase vor Erreichen der maximalen Vorlast, als auch für die Phase danach die vom Linearpositionierer durchlaufene Strecke berechnet werden.

Abb. 54 zeigt den auf die Messstrecke bezogenen Gewichtsverlauf bei einer Zugspannungsmessung. Bei der Abbildung links wird die Gewichtskraft in Abhängigkeit zum Abstand des Linearpositionierers von seiner Ausgangsposition dargestellt. Die Abbildung rechts berücksichtigt nur die absolut vom Linearpositionierer durchlaufene Strecke, unabhängig von seiner Bewegungsrichtung. In den folgenden Abbildungen des Messverlaufes am Zugspannungstester wird die Gewichtskraft wie in **Abb. 54** rechts auf die vom Linearpositionierer absolut durchlaufene Strecke bezogen.

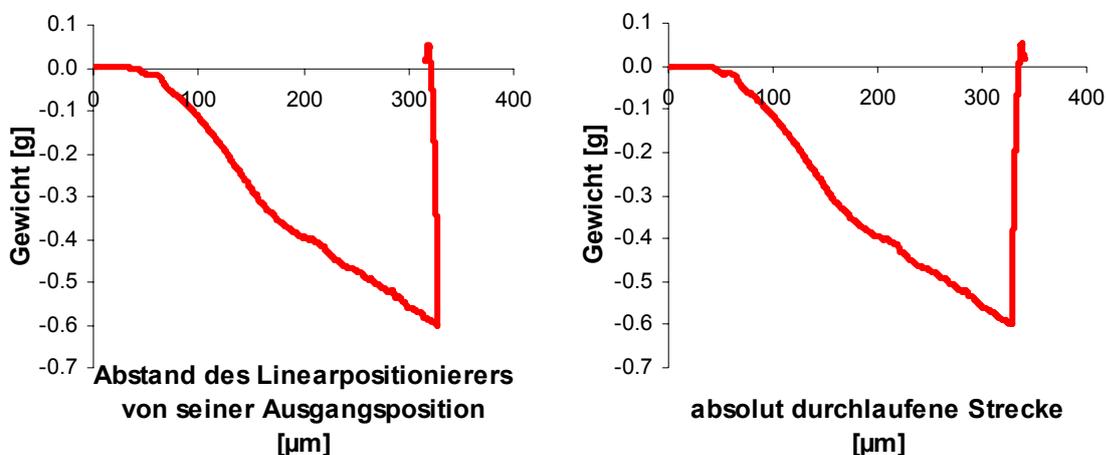


Abb. 54: Exemplarischer Messkurvenverlauf beim Auftragen der Gewichtswerte gegen die vom Linearpositionierer durchlaufene Strecke, die aus der Schrittzahl am Linearpositionierer (Eintauchphase) bzw. der Anzahl der Messsignale (Abreißphase) berechnet wurde

Abb. 55 zeigt den Messkurvenverlauf je einer repräsentativen Messung einer Mischung aus Maisstärke und FRM zu unterschiedlichen Mischzeiten. Die Strecke zwischen Berührung der Pulverprobe durch den Messkörper und Erreichen der maximalen Vorlast (-0.6 g) repräsentiert die Eintauchtiefe des Messkörpers (siehe auch **Abb. 53**). Dieser Messparameter des Zugspannungstesters wurde bereits von Meyer¹ beschrieben.

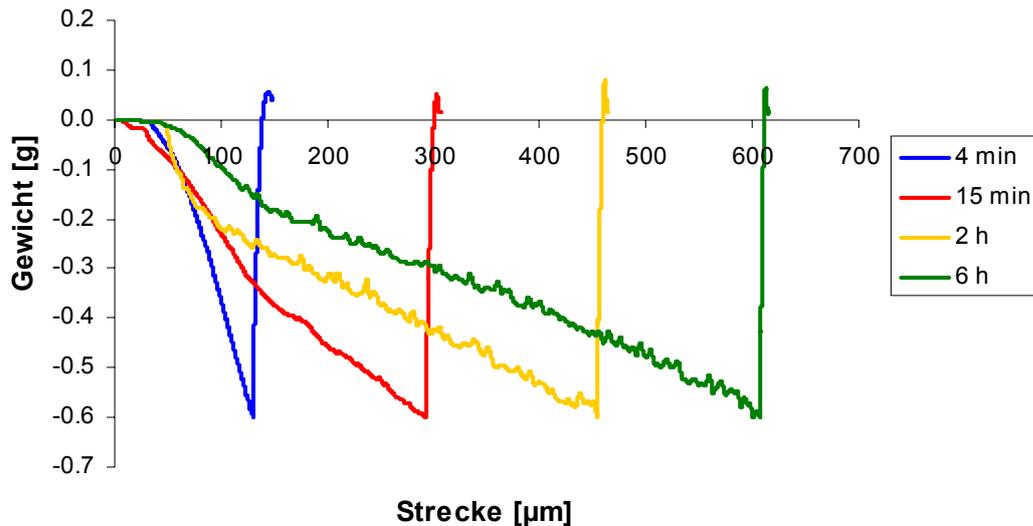


Abb. 55: Je ein repräsentativer Messkurvenverlauf nach 4 verschiedenen Mischzeiten einer binären Mischung von SIPERNAT[®] 22LS mit Maisstärke. Die absolut vom Linearpositionierer durchlaufene Strecke wurde aus der Schrittzahl am Linearpositionierer (Eintauchphase) bzw. der Anzahl der Messsignale (Abreißphase) berechnet.

Man erkennt in **Abb. 55**, dass sich die Eintauchtiefe des Messkörpers mit der Mischzeit stark verändern kann. Die Eintauchtiefe bei der 6-h-Mischung in **Abb. 55** ist etwa 4-fach größer als die Eintauchtiefe bei der 4-min-Mischung. Da die Eintauchtiefe des Messkörpers Rückschlüsse auf die Fließeigenschaften der Pulverprobe erlauben sollte, wurden alle Messkurvenverläufe hinsichtlich der Eintauchtiefe ausgewertet und in Kap. 5.1.2.2 grafisch dargestellt. Nach Erreichen der maximalen Vorlast kehrt der Linearpositionierer seine Bewegungsrichtung um und die Trennung der Pulverschichten beginnt. In diesem hier „Abreißphase“ genannten Kurvenabschnitt (siehe **Abb. 53**) wurde bisher als einziger Parameter das Zugspannungsmaximum zur Charakterisierung einer Schüttgutprobe herangezogen. Da in dieser Phase zusätzliche wertvolle Informationen über die Pulverprobe enthalten sein könnten, bestand die Aufgabe darin, die Abreißphasen aller Zugspannungsmessungen systematisch auszuwerten.

Abb. 56 zeigt die Abreißphasen zweier verschiedener binärer Mischungen (je zwanzig Messungen). Bei der in **Abb. 56a** dargestellten Probe variieren die Abreißkurven deutlich in ihrem Verlauf. Bei der in **Abb. 56b** dargestellten Mischung verläuft die Änderung des Gewichtes mit der Bewegung des Linearpositionierers homogener. Die Grafik verdeutlicht, dass es unbedingt erforderlich ist, alle Messungen zur Beurteilung des Messkurvenverlaufes einer Pulverprobe heranzuziehen. Eine einzelne Messkurve, wie bei Dünisch² ausgewertet, ist nicht repräsentativ genug um hieraus eine Aussage über den Abreißvorgang bei der Zugspannungsmessung der Pulverprobe zu machen.

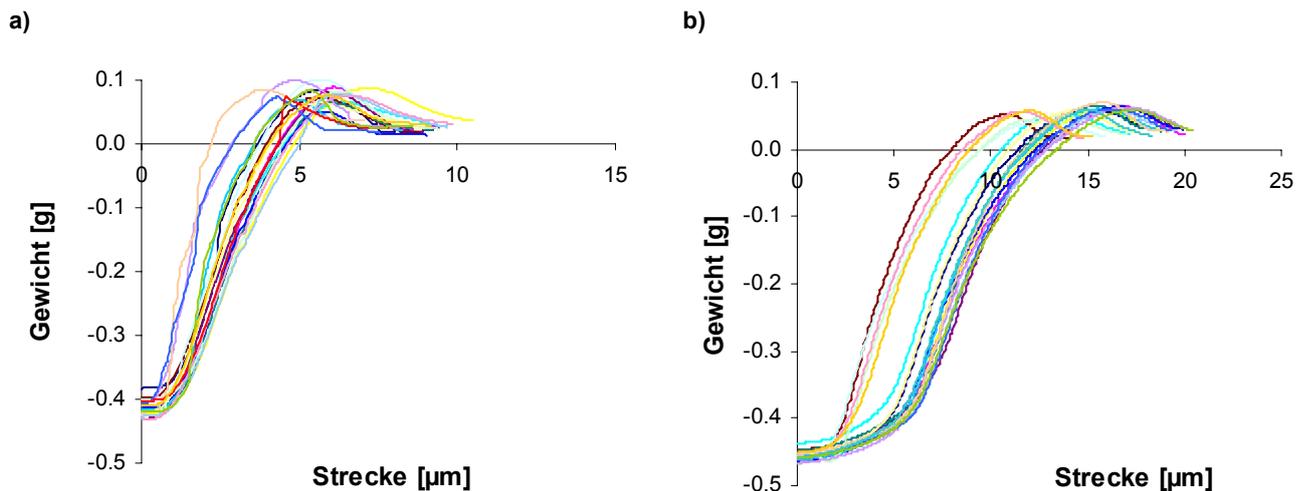


Abb. 56: Grafische Darstellung der Wägezelldaten ab dem Zeitpunkt der Umkehr der Bewegungsrichtung des Linearpositionierers bei je 20 Messungen. Die absolut vom Linearpositionierer durchlaufene Strecke wurde aus der Anzahl der Messsignale berechnet.

- a) 0.2% SIPERNAT® 383DS + Maisstärke bei 1 d Mischzeit
 b) 0.2% SIPERNAT® 160 + Maisstärke bei 6 min Mischzeit

In **Abb. 57** ist zu erkennen, dass sich die Abreißkurven binärer Mischungen mit der Mischzeit verändern. Bei der hier dargestellten Mischung hat die Abreißkurve nach 4 min Mischzeit den flachsten Verlauf. Durch längeres Mischen wird das Zugspannungsmaximum schneller und eindeutiger erreicht.

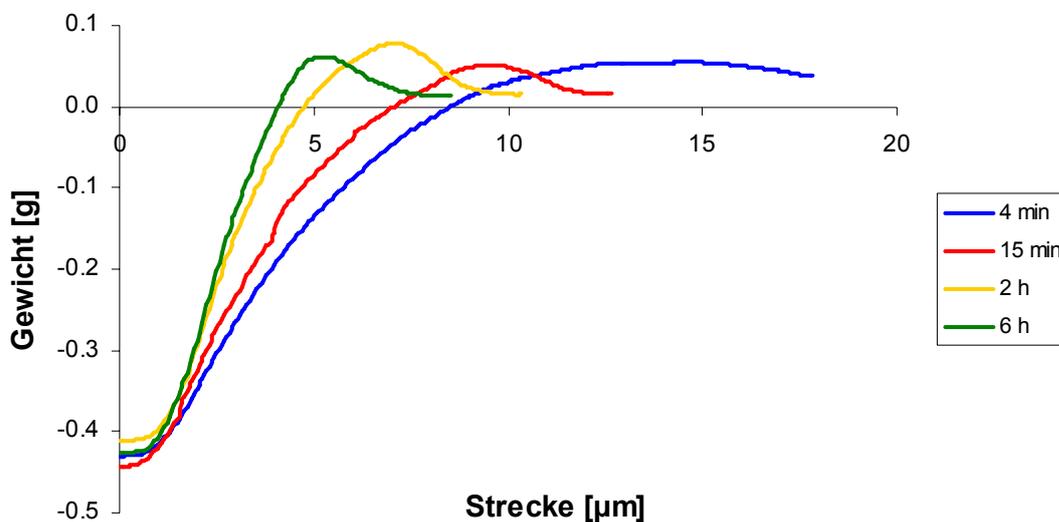


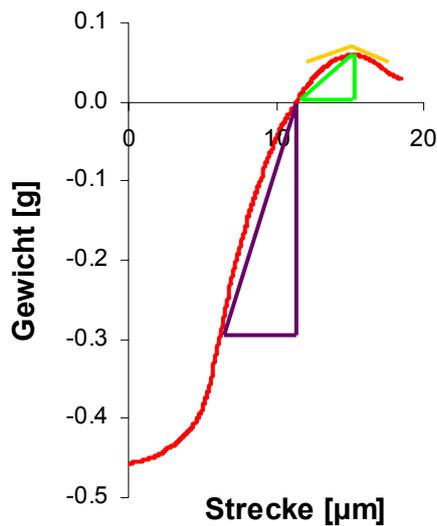
Abb. 57: Je eine repräsentative Abreißphase von 4 verschiedenen Pulverproben (0.2% SIPERNAT® 22LS mit Maisstärke bei verschiedenen Mischzeiten). Die absolut vom Linearpositionierer durchlaufene Strecke wurde aus der der Anzahl der Messsignale berechnet.

Um den Abreißvorgang bei der Zugspannungsmessung systematisch charakterisieren zu können, wurde die Abreißkurve in drei Abschnitte unterteilt (siehe **Abb. 58a**), deren mittlere Steigungen separat bestimmt wurden. Im Falle der Steigung im Zugspannungsmaximum wurde der Betrag der Steigung als Messgröße verwendet.

In den Kapiteln 5.1.2.3, 5.1.4 und 5.1.5 sind die für alle Proben ermittelten Steigungen der Abreißkurven dargestellt.

Als weiterer Messparameter des Zugspannungstesters wurde die Fläche unter der Abreißkurve im positiven Gewichtsbereich definiert (siehe **Abb. 58b**). Die Ergebnisse der Fläche unter der Kurve werden in Kap. 5.1.2.4 dargestellt.

a)



b)

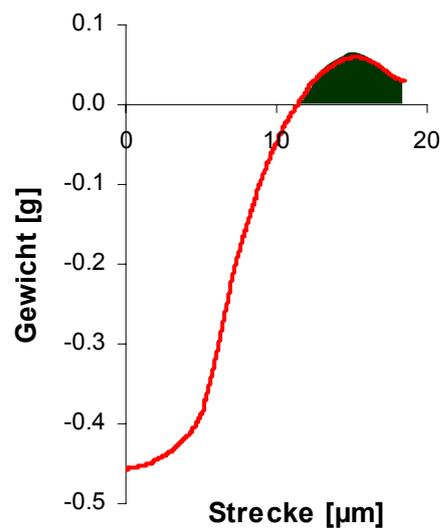


Abb. 58: Messkurvenverlauf des Zugspannungstesters im Abreißbereich (= Abreißkurve). Links: Darstellung der drei aus der Abreißkurve ermittelten mittleren Steigungen. Rechts: Darstellung der Fläche unter der Abreißkurve (area under the curve = AUC). Die absolut vom Linearpositionierer durchlaufene Strecke wurde aus der Anzahl der Messsignale berechnet.

5.1.2 Vermessung von Maisstärke-FRM-Mischungen mit der Standardmethode und der Standardapparatur

Binäre Mischungen aus 0.2% Fließregulierungsmittel mit Maisstärke Cerestar[®] wurden unterschiedlich lange im Turbula[®]-Mischer gemischt (Umdrehungszahl 49 U/min) und anschließend am Zugspannungstester mittels Standardmethode und Standardapparatur (siehe Kap. 4.2.2.2.1) vermessen.

5.1.2.1 Zugspannungsergebnisse

Die untersuchten Mischungen von Maisstärke mit hydrophilen SIPERNAT® Typen zeigen nur bedingt den „klassischen“ Kurvenverlauf bestehend aus Abfall der Zugspannung, Plateauphase und erneutem Anstieg der Zugspannung bei langen Mischzeiten.

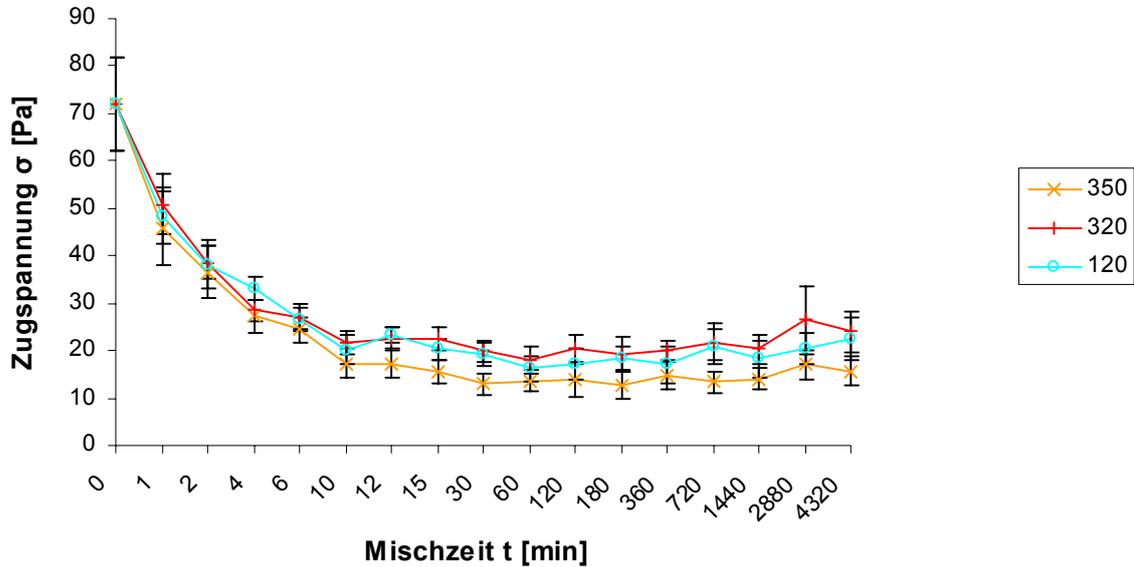


Abb. 59: Zugspannungsverläufe binärer Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 350, 320 und 120

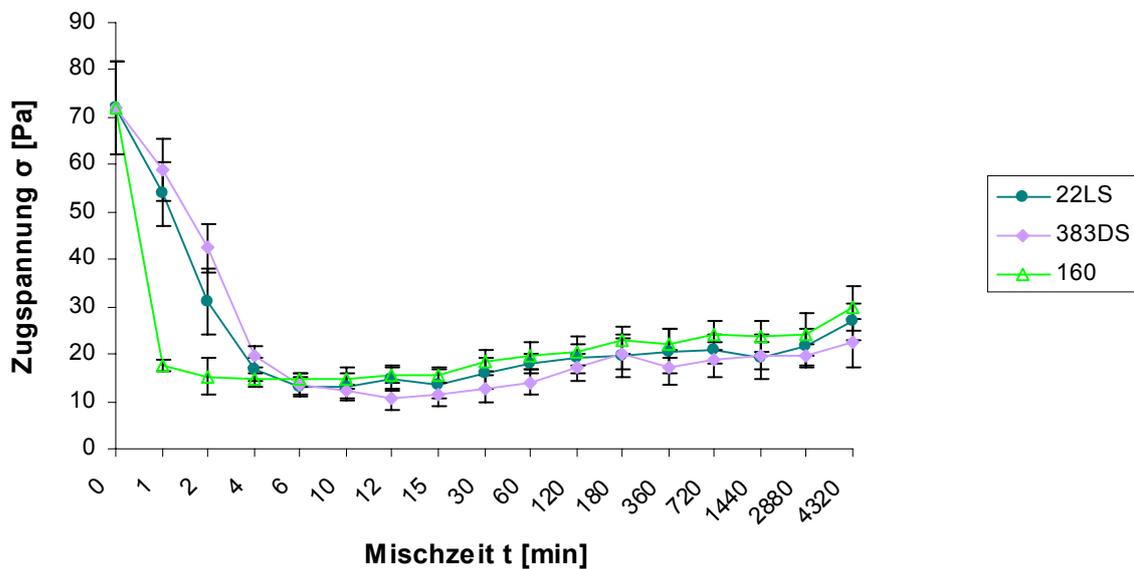


Abb. 60: Zugspannungsverläufe binärer Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS und 160

Bei den Mischungen mit den SIPERNAT® Typen 350, 320 und 120 ist nach Erreichen einer Plateauphase bei langen Mischzeiten nur ein schwacher Wiederanstieg der Zugspannung erkennbar (siehe **Abb. 59**). Dagegen steigen die Zugspannungen bei den Mischungen mit

den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS und 160 nach Erreichen eines Minimums bei etwa 4 - 12 min Mischzeit kontinuierlich an, so dass keine richtige Plateauphase zu beobachten ist (siehe **Abb. 60**). Nur bei Mischungen mit dem hydrophoben SIPERNAT[®] D17 sowie Tricalciumphosphat ist ein „klassischer“ Verlauf der Zugspannungskurve erkennbar (siehe **Abb. 61**). Um den Wiederanstieg der Zugspannung bei SIPERNAT[®] D17 eindeutig erkennen zu können, wurde die Mischzeit auf 9 Tage erhöht. Die minimale Zugspannung liegt bei den hydrophilen SIPERNAT[®] Typen bei etwa 10 - 20 Pa, Tricalciumphosphat kann die Zugspannung auf lediglich 25 Pa senken, während das hydrophobe SIPERNAT[®] D17 die Zugspannung von Maisstärke auf etwa 2 Pa reduzieren kann.

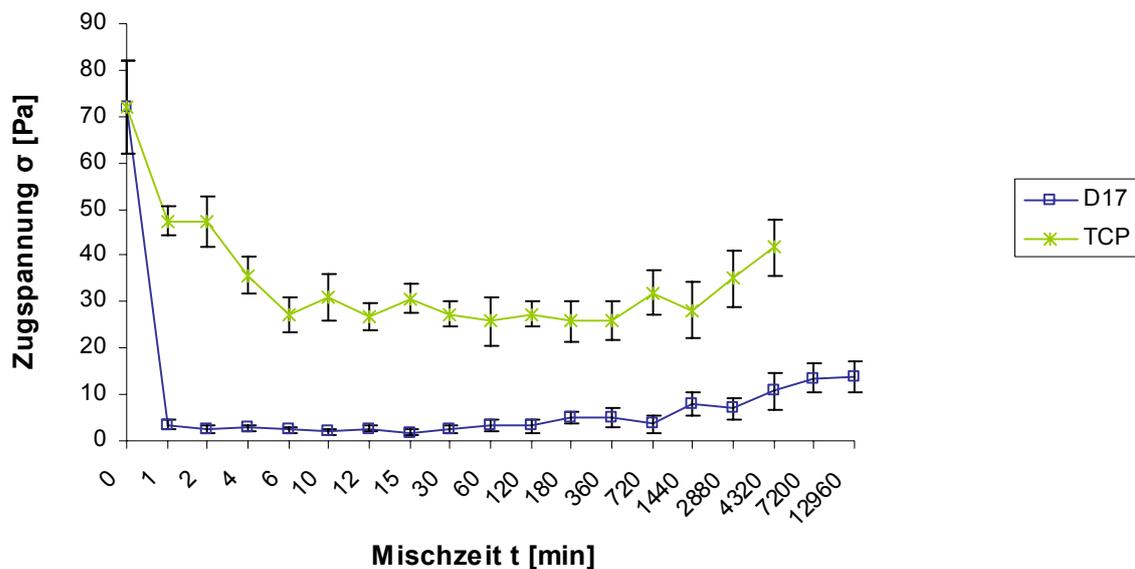


Abb. 61: Zugspannungsverläufe binärer Mischungen von Maisstärke mit dem SIPERNAT[®] D17 und Tricalciumphosphat

Neben den hier dargestellten binären Mischungen diverser FRM mit Maisstärke wurden noch weitere FRM getestet, die allerdings kaum eine Zugspannungsreduktion bewirken konnten und im Folgenden nicht weiter untersucht wurden. Hierbei handelt es sich um Mischungen der SIPERNAT[®] Typen 310, 820A und 880 mit Maisstärke. REM-Aufnahmen dieser Mischungen zeigen, dass die FRM auch bei langen Mischzeiten als sehr große Agglomerate vorliegen, so dass nur wenige Adsorbate auf der Maisstärkeoberfläche vorhanden sind.

5.1.2.2 Eintauchtiefen

Die Anzahl der Schritte am Linearpositionierer, die erforderlich ist eine Vorlast von -0.6 g zu erreichen, wurde mit der im Kap. 4.2.2.4 beschriebenen Methode ermittelt. **Abb. 62** zeigt den Verlauf der Eintauchtiefe des Messkörpers für alle vermessenen binären Mischungen aus Maisstärke und FRM. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf die Darstellung der Standardabweichungen verzichtet.

Wie **Abb. 62** zu entnehmen ist, lassen sich die FRM in zwei Gruppen einteilen: das hydrophobe SIPERNAT® D17 sowie die hydrophilen SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS und 160 bewirken einen deutlichen Anstieg der Eintauchtiefe des Messkörpers (siehe **Abb. 63**; Anstieg der Eintauchtiefe um das 7-fache), während die übrigen FRM die Eintauchtiefe des Messkörpers nur wenig verändern (siehe **Abb. 64**; Anstieg der Eintauchtiefe um höchstens das 3-fache).

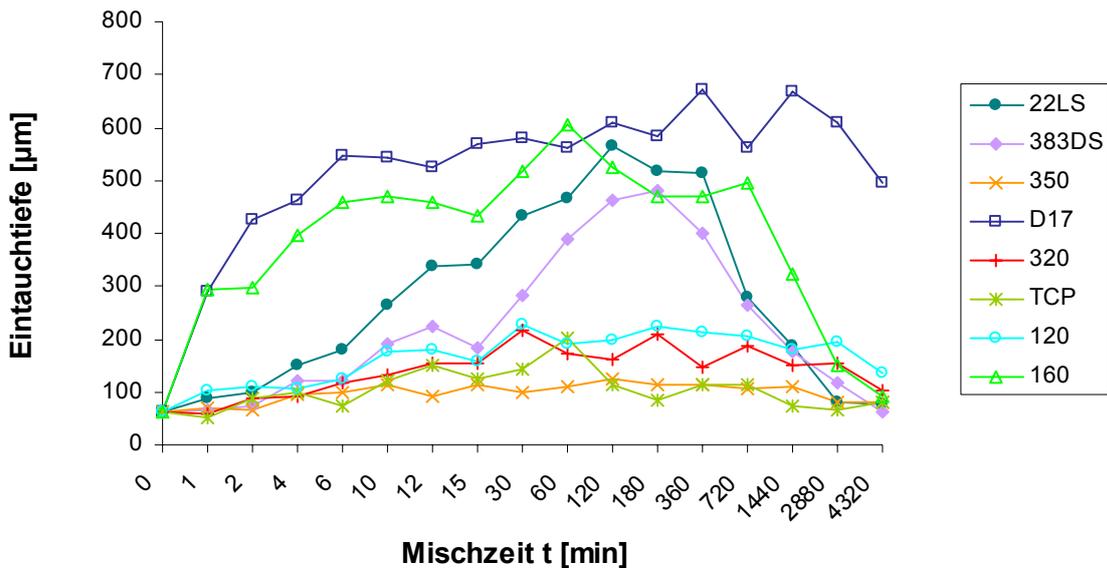


Abb. 62: Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Vermessung binärer Mischungen von 0.2% FRM + Maisstärke mit dem Zugspannungstester ohne Darstellung von Fehlerbalken

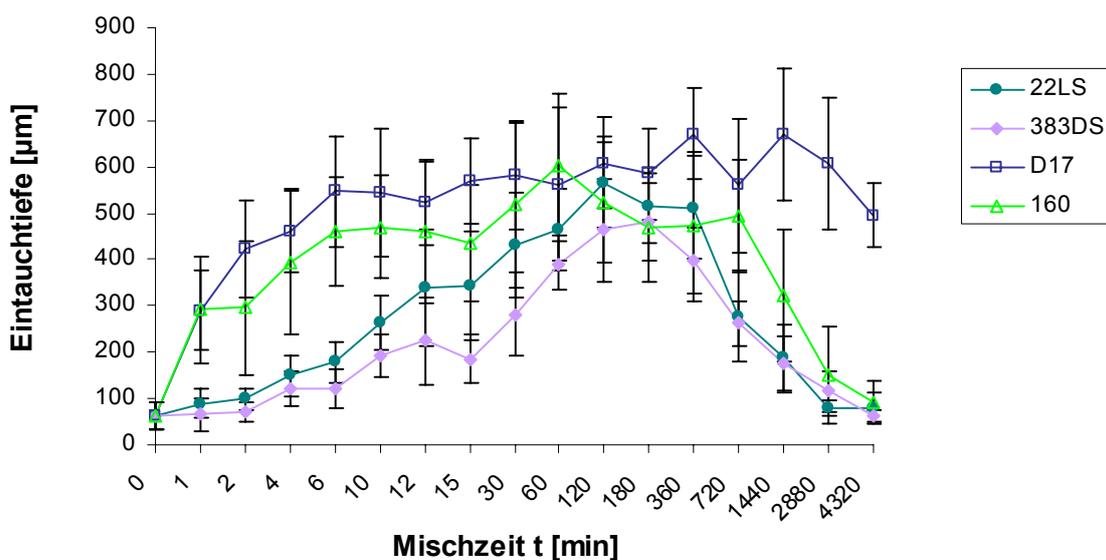


Abb. 63: Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Vermessung binärer Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen D17, 383DS, 22LS und 160

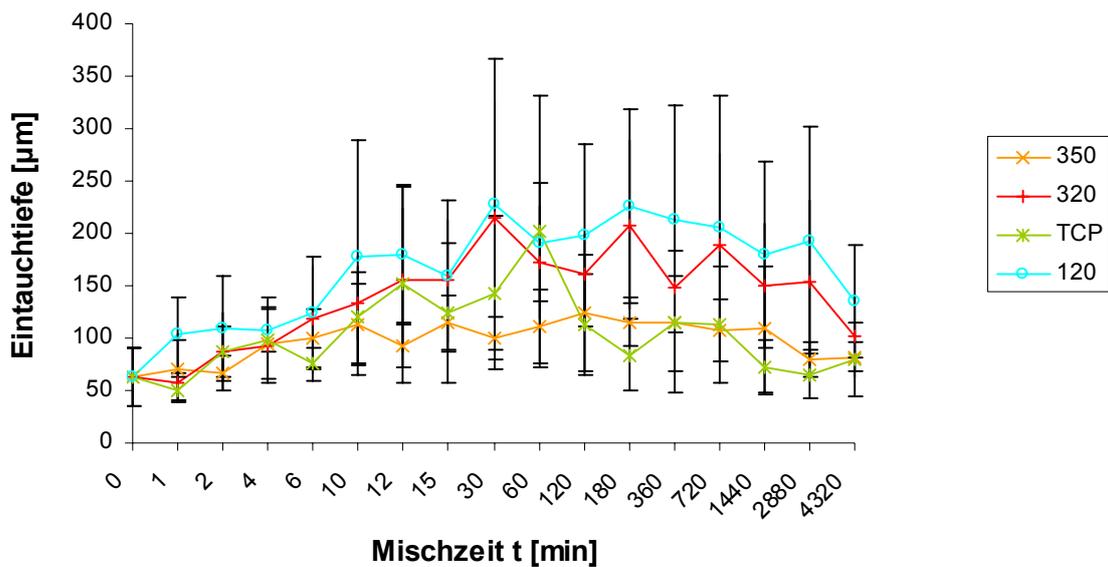


Abb. 64: Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Vermessung binärer Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 350, 320, 120 sowie Tricalciumphosphat

5.1.2.3 Steigungen der Abreißkurven

Die Abreißkurve bei der Zugspannungsmessung wurde in drei Abschnitte untergliedert (siehe Kap. 5.1.1) und die Steigung der einzelnen Kurvenabschnitte wurden wie in Kap. 4.2.2.5 beschrieben berechnet.

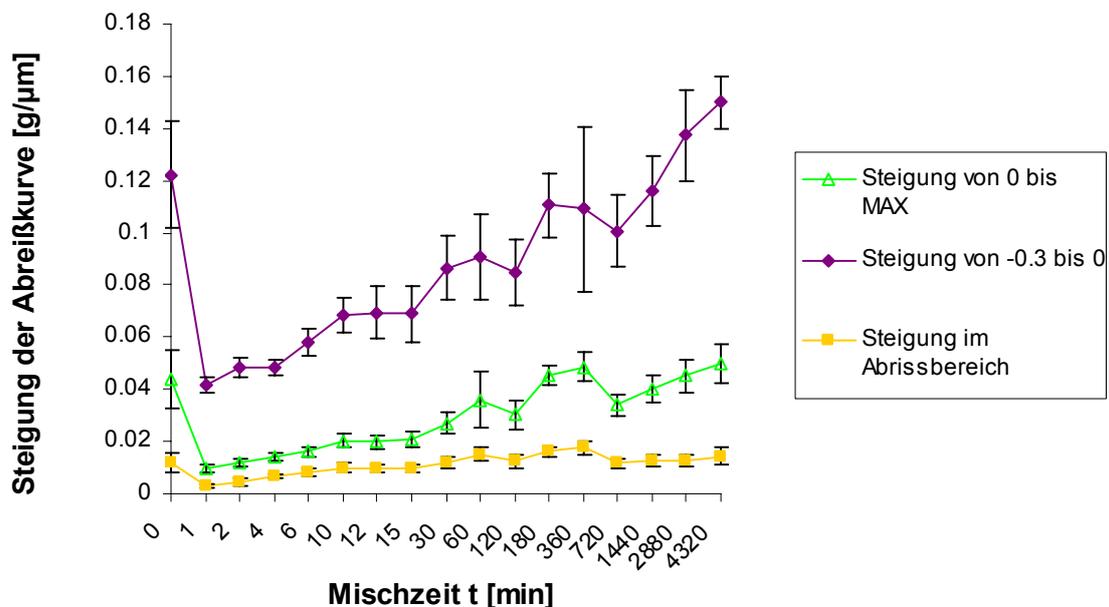


Abb. 65: Steigung der einzelnen Kurvenabschnitte der Abreißkurve bei Mischungen von Maisstärke mit 0.2% SIPERNAT® 160. Die Steigung im Abrissbereich stellt den Mittelwert des Betrages der Steigung vor und nach Erreichen des Zugspannungmaximums dar.

Abb. 65 zeigt die Steigung der einzelnen Kurvenabschnitte für die Mischung von SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke. Auch bei den anderen FRM korrelieren die einzelnen Steigungen einer Mischzeit miteinander, so dass auf die Darstellung aller Steigungen verzichtet werden kann, und im weiteren Verlauf der Arbeit nur die Steigung zwischen 0 [g] Vorlast und dem Zugspannungsmaximum (MAX) stellvertretend für alle übrigen Steigungen dargestellt wird.

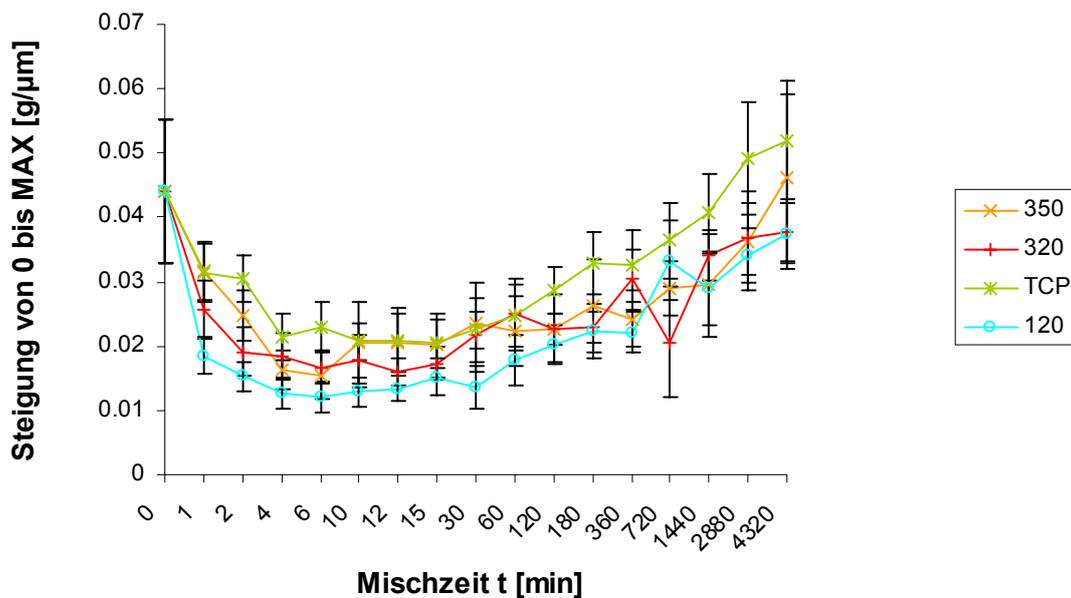


Abb. 66 Steigung zwischen 0 [g] und MAX bei der Vermessung binärer Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 350, 320, 120 und Tricalciumphosphat

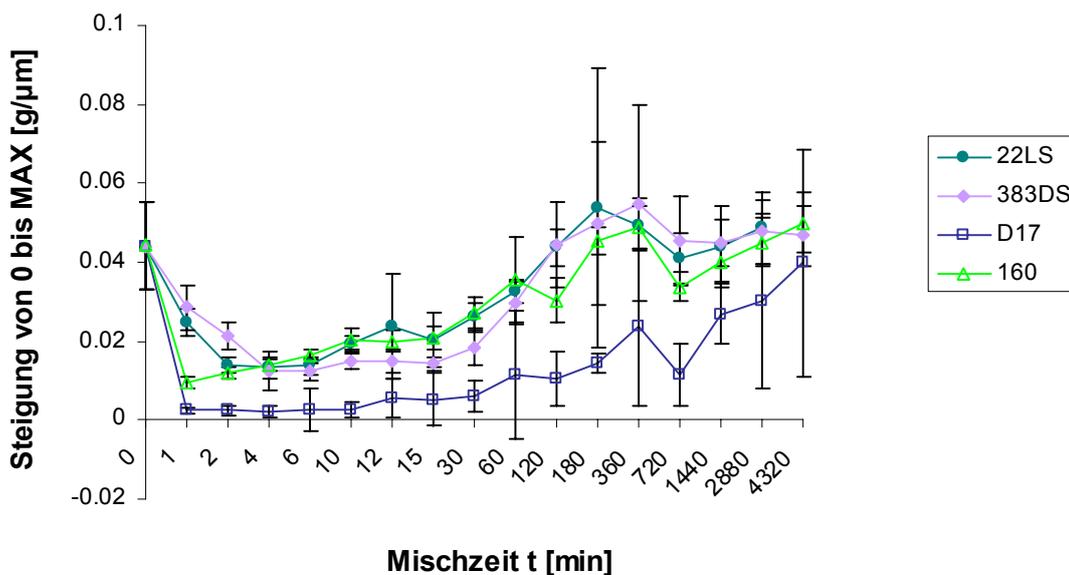


Abb. 67: Steigung zwischen 0 [g] und MAX bei der Vermessung binärer Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, D17 und 160

Die Steigung der Abreißkurve hat für alle FRM einen ähnlichen Verlauf (siehe **Abb. 66** und **Abb. 67**). Die geringsten Steigungen findet man nach etwa 2-10 min Mischzeit, d.h. die maximale Zugspannung wird hier nach der höchsten Schrittzahl des Linearpositionierers erreicht. Nach Erreichen dieses Minimums erhöht sich die Abreißgeschwindigkeit kontinuierlich. Bei manchen FRM wird bei langen Mischzeiten ein Plateauwert erreicht (siehe **Abb. 67** SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS und 160).

Die Mischung von Maisstärke mit dem hydrophoben SIPERNAT[®] D17 weist im Bereich von 1 – 60 min Mischzeit extrem flache Abreißkurven auf (siehe **Abb. 67** bis **Abb. 69**). In **Abb. 68** ist zum Vergleich je eine repräsentative Messkurve bei 10 min und 12 h Mischzeit von SIPERNAT[®] D17 mit Maisstärke dargestellt. Bei der 10 min-Mischung kann kaum ein Zugspannungsmaximum erkannt werden. Ein Focus auf den Abrissbereich der 10 min-Mischung (**Abb. 69**) zeigt, dass es zu starken Gewichtsschwankungen um das Zugspannungsmaximum herum kommt. Dieses Phänomen ist bei allen Mischungen mit so niedriger Steigung der Abreißkurve zu beobachten.

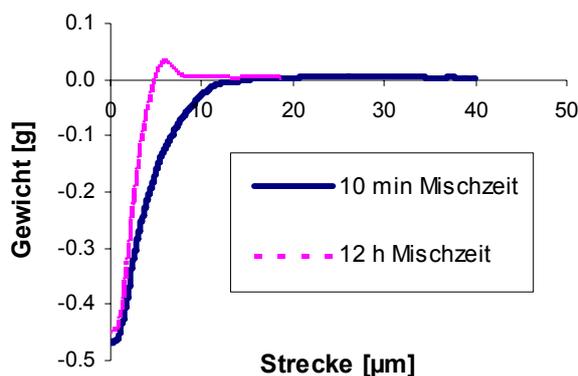


Abb. 68: Je eine repräsentative Messkurve bei 10 min und 12 h Mischzeit einer Mischung von SIPERNAT[®] D17 mit Maisstärke

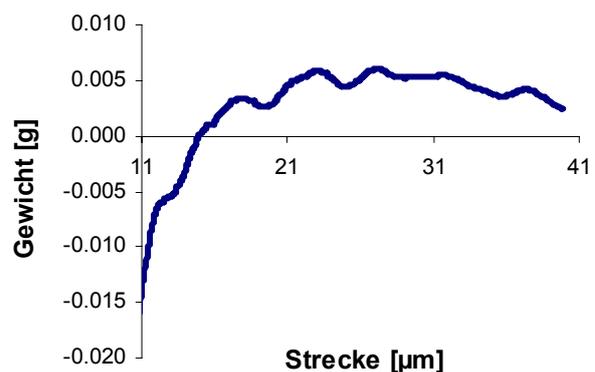


Abb. 69: Ausschnitt der in **Abb. 68** dargestellten Messkurve einer Mischung von Maisstärke mit SIPERNAT[®] D17 bei 10 min Mischzeit

5.1.2.4 Flächen unter den Abreißkurven (AUC)

Um die unterschiedlich schnelle Trennung der Pulverschichten (siehe Kap. 5.1.2.3) in der Beurteilung der Haftkräfte zu berücksichtigen, wurden in Analogie zur Bruchenergie die zum Brechen eines Materials erforderlich ist, die Flächen unter den Abreißkurven (area under the curve = AUC) bestimmt.

Abb. 70 zeigt den Verlauf der AUC im Vergleich zum Verlauf der Zugspannung bei Mischungen von SIPERNAT[®] 22LS mit Maisstärke. Während die Zugspannung auf ein Ansteigen der Haftkräfte nach etwa 15 min Mischzeit hinweist, sollten sich laut AUC die Fließigenschaften erst bei Mischzeiten um die 2 Tage verschlechtern. Zu ähnlichen Resultaten gelangt man auch bei Mischungen mit den SIPERNAT[®] Typen D17 und 383DS (vergleiche **Abb. 71** mit **Abb. 60** bzw. **Abb. 61**). Auch hier gibt es keinen ausgeprägten Wiederanstieg der AUC wäh-

rend die Zugspannung nach ca. 30 min Mischzeit ansteigt. Da der Unterschied zwischen Zugspannung und AUC leicht aus den Steigungen der Abreißkurven (siehe **Abb. 66** und **Abb. 67**) abschätzbar ist und sich bei allen Materialien ähnelt, wurde auf die vollständige Berechnung der AUC für alle untersuchten FRM verzichtet.

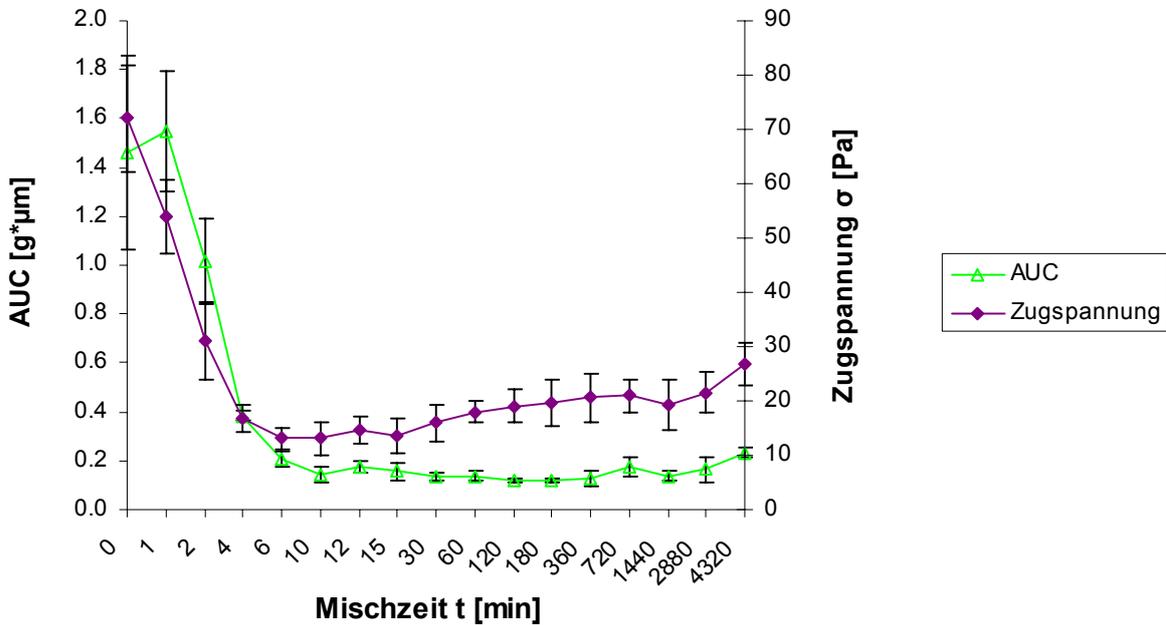


Abb. 70: Fläche unter der Messkurve (AUC) versus Zugspannung bei einer Mischung von Maisstärke mit SIPERNAT® 22LS

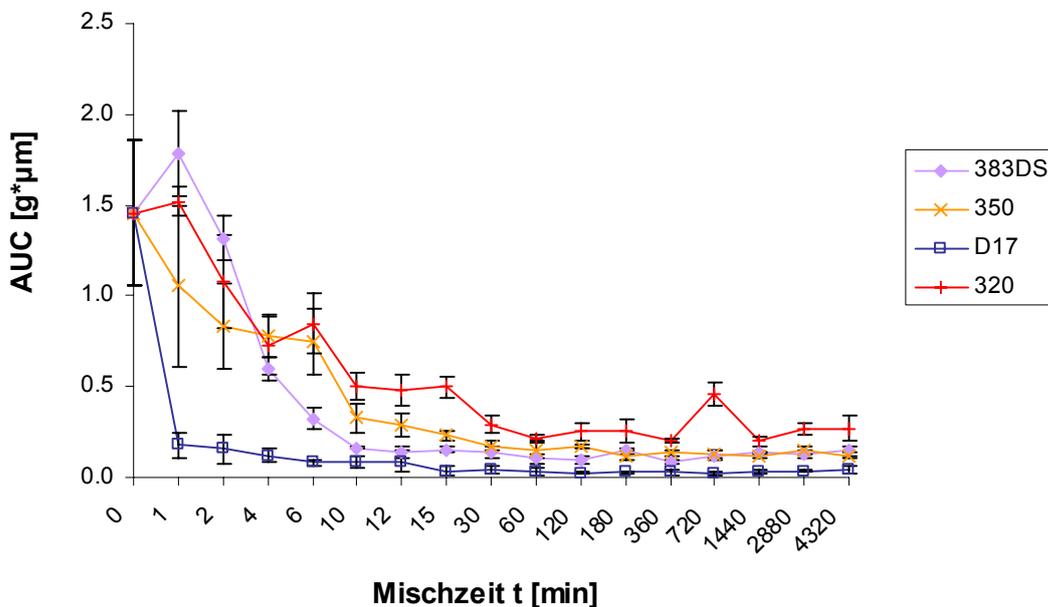


Abb. 71: Fläche unter der Messkurve (AUC) bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 383DS, 350, D17 und 320

5.1.3 Ergebnisse mit veränderter Messmethode oder veränderter Messapparatur

5.1.3.1 Messungen mit konstanter Eintauchtiefe

Um den Einfluss der variierenden Eintauchtiefe auf den Zugspannungswert zu eliminieren, wurden Mischungen von AEROSIL® 200 mit Maisstärke mit einer konstanten Eintauchtiefe (20000 Schritte am Linearpositionierer) sowie mit der Standardmethode (siehe Kap. 4.2.2.2.1) vermessen. Wie **Abb. 72** zu entnehmen ist, sind bei der Messung mit konstanter Eintauchtiefe stärkere Zugspannungsunterschiede erkennbar als bei der Messung mit konstanter Vorlast. Zudem ist bei der Messung mit konstanter Eintauchtiefe ein Minimum bei etwa 3 h erkennbar, während mit der Standardmethode lediglich ein Plateau ab ca. 12 min Mischzeit zu sehen ist.

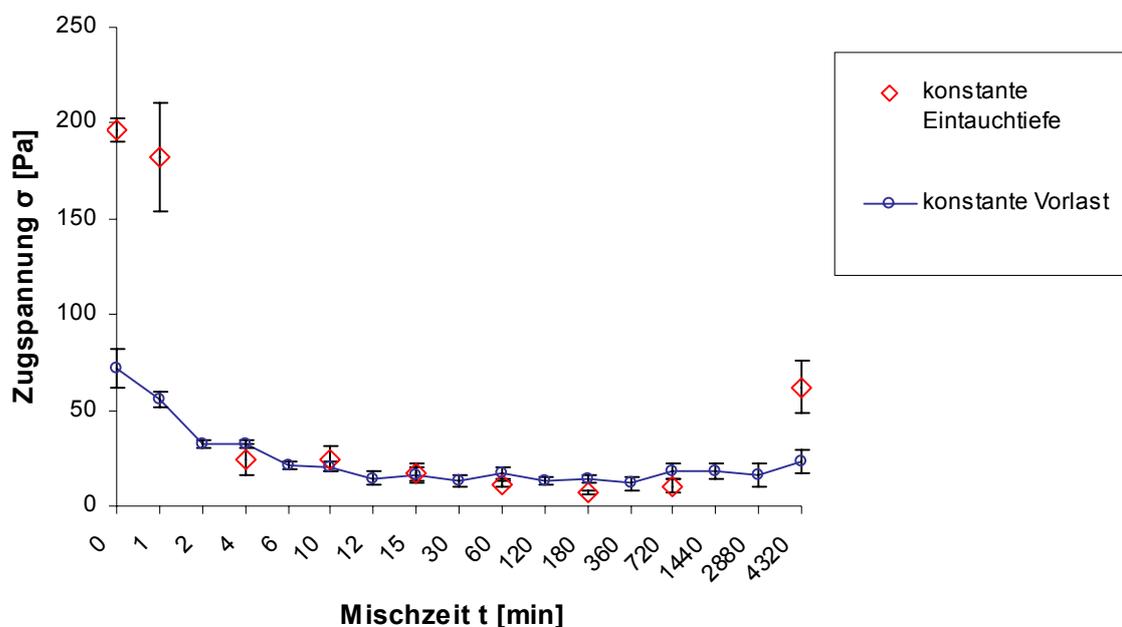


Abb. 72: Zugspannung bei einer Mischung von Maisstärke mit 0.2% AEROSIL® 200 gemessen mit konstanter Eintauchtiefe (20000 Schritte) bzw. konstanter Vorlast (-0.6 g). Aufgrund des hohen Zeitaufwandes der nicht-automatisierten Messungen wurden nur ausgewählte Mischzeiten mit konstanter Eintauchtiefe vermessen (je 10 Messwerte).

5.1.3.2 Messungen mit dem Minizylinder

Zur Untersuchung des Verdichtungsvorgangs bei der Zugspannungsmessung wurden drei beliebig ausgewählte Mischungen von SIPERNAT® Typen mit Maisstärke mit dem in Kap. 4.2.2.2.2 beschriebenen Minizylinder vermessen (erläuternde Grafiken siehe Kap. 6.1.2.4.1). Dem Versuch lag die Überlegung zu Grunde, dass die Pulverpartikel beim Messvorgang in horizontaler Richtung verschoben werden könnten. Ein solches Wegfließen

des Pulvers zur Seite würde die Verdichtung in vertikaler Richtung verringern. Um das Ausmaß der horizontalen Partikelbewegung zu erfassen wurde der Minizylinder so konzipiert, dass der Messkörper gerade so in den Minizylinder fahren kann ohne die Wände des Minizylinders zu berühren. Partikelbewegung in horizontaler Richtung sollte aber beim Einsatz des Minizylinders nicht mehr, oder nur eingeschränkt möglich sein. Dadurch sollte sich der vertikale Anteil der Partikelbewegung erhöhen. Es wäre zu erwarten, dass es so zu einer schnelleren Verdichtung in vertikaler Richtung kommt und so die Vorlast von -0.6 g schneller erreicht werden sollte. Dies würde sich in einer geringeren Eintauchtiefe des Messkörpers bemerkbar machen.

Da bei keiner Pulvermischung Unterschiede in der Eintauchtiefe oder der Zugspannung im Vergleich zur Messung mit dem Standardmesszylinder (siehe Kap. 4.2.2.2.1) erkennbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass eine Verdichtung in horizontaler Richtung keine bedeutende Rolle spielt (Versuchsergebnisse siehe Anhang, **Tab. 33**)

5.1.3.3 Messungen mit unterschiedlich tiefen Zylindern

Den Messungen mit unterschiedlich tiefen Messzylindern (siehe Kap. 4.2.2.2.2 sowie **Abb. 183** in Kap. 6.1.2.4.3) liegt die gleiche Überlegung zu Grunde, wie den Messungen mit dem Minizylinder (siehe Kap. 5.1.3.2). In diesem Fall sollte die Partikelbewegung in vertikaler Richtung eingeschränkt werden. Es ist zu erwarten, dass sich bei sukzessiver Verringerung der Zylindertiefe, ab derjenigen Zylindertiefe die Eintauchtiefe des Messkörpers verringert, bis zu der Partikelbewegung in vertikaler Richtung stattfindet, da die Pulverprobe bei Behinderung der Partikelbewegung schneller verdichtet wird und somit die Vorlast von -0.6 g früher erreicht wird (erläuternde Grafiken siehe Kap. 6.1.2.4.1).

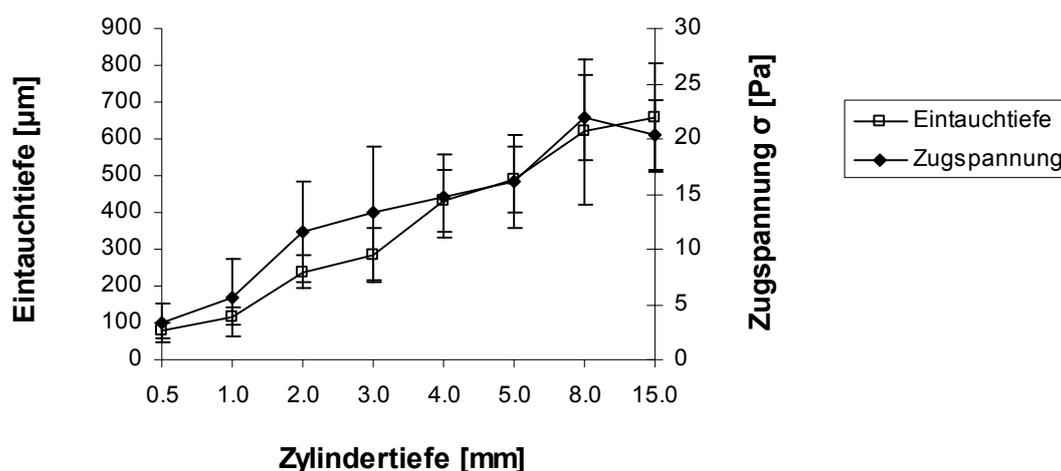


Abb. 73: Eintauchtiefen und Zugspannung bei einer 2-h-Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke gemessen mit unterschiedlich tiefen Messzylindern

Bei der Messung mit unterschiedlich tiefen Messzylindern konnten im Gegensatz zur Messung mit dem Minizylinder signifikante Unterschiede bei der Eintauchtiefe und auch bei der

Zugspannung gemessen werden (siehe **Abb. 73**). Dies weist auf eine große Bedeutung der Verdichtung in vertikaler Richtung durch den Messvorgang hin.

5.1.3.4 Messung mit veränderter Probenvorbereitung (unterschiedliches Sieben)

Um den Einfluss eventueller Agglomeratbildung zwischen Maisstärkepartikeln auf das Zugspannungsergebnis zu untersuchen, wurde eine ausgewählte binäre Mischung (0.2% SIPERNAT® 320 + Maisstärke/ 1 h Mischzeit) vor der Zugspannungsmessung durch Siebe unterschiedlicher Maschenweite gesiebt (vgl. Standardmessverfahren Kap. 4.2.2.2.1 – hier wurde stets mit einem Sieb der Maschenweite 500 µm gesiebt). Dabei wurde die gesamte zur Messung bestimmte Pulvermenge durch das Sieb passiert. Da kein Siebrückstand vorhanden war, konnte so ein Klassierungseffekt ausgeschlossen werden. Bei ausgewählten Maschenweiten wurde zusätzlich die Porosität im Messzylinder nach der in Kap. 4.2.8 beschriebenen Methode bestimmt.

In **Abb. 74 a** kann man erkennen, dass die Zugspannung durch das Sieben mit kleineren Maschenweiten zunimmt. Zwischen 125 und 180 µm Maschenweite und zwischen 63 und 90 µm Maschenweite steigt die Zugspannung signifikant an.

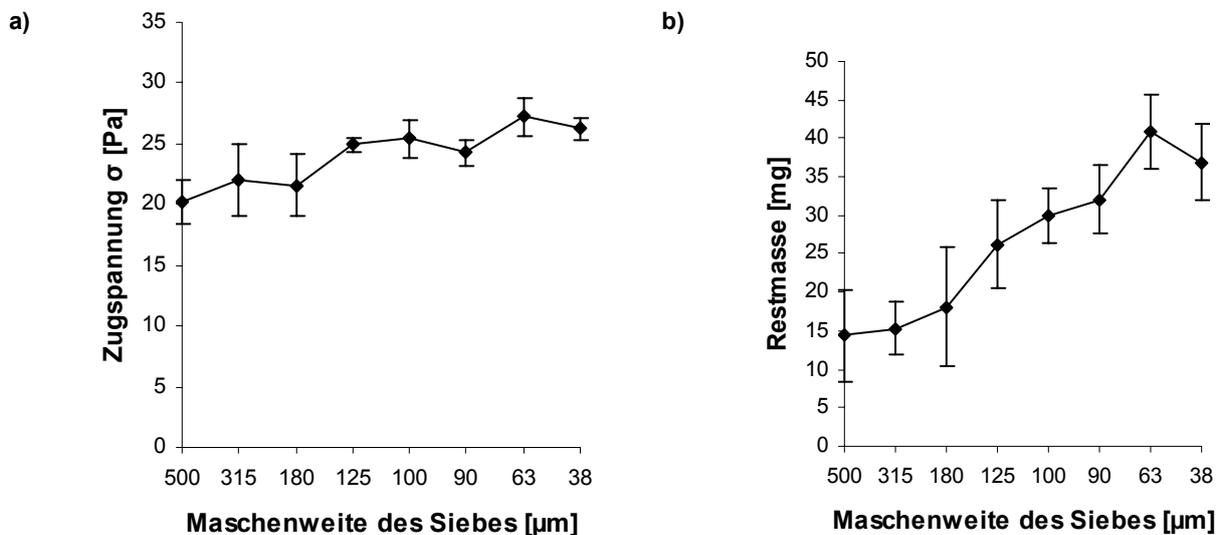


Abb. 74: Einfluss des Siebens auf Messparameter des Zugspannungstesters bei einer 1-h-Mischung von 0.2% SIPERNAT® 320 mit Maisstärke

- a)** Änderung der Zugspannung mit der Maschenweite **b)** Änderung der am Messkörper anhaftenden Pulvermasse mit der Maschenweite

Weit mehr als bei der Zugspannung macht sich der Effekt unterschiedlichen Siebens bei den am Messkörper haftenden Pulvermassen (siehe **Abb. 74 b**) sowie bei der Eintauchtiefe des Messkörpers (siehe **Abb. 75 b**) bemerkbar. Auch hier ist eine signifikante Änderung der Messparameter zwischen 125 und 180 µm Maschenweite sowie zwischen 63 und 90 µm Maschenweite erkennbar. Die Eintauchtiefe des Messkörpers ändert sich zudem noch signifi-

fikant zwischen 38 und 63 μm Maschenweite. Auch die Porosität der Pulverprobe vor der Messung der Zugspannung steigt mit abnehmender Maschenweite des Siebes oberhalb der Maschenweite 315 μm signifikant an.

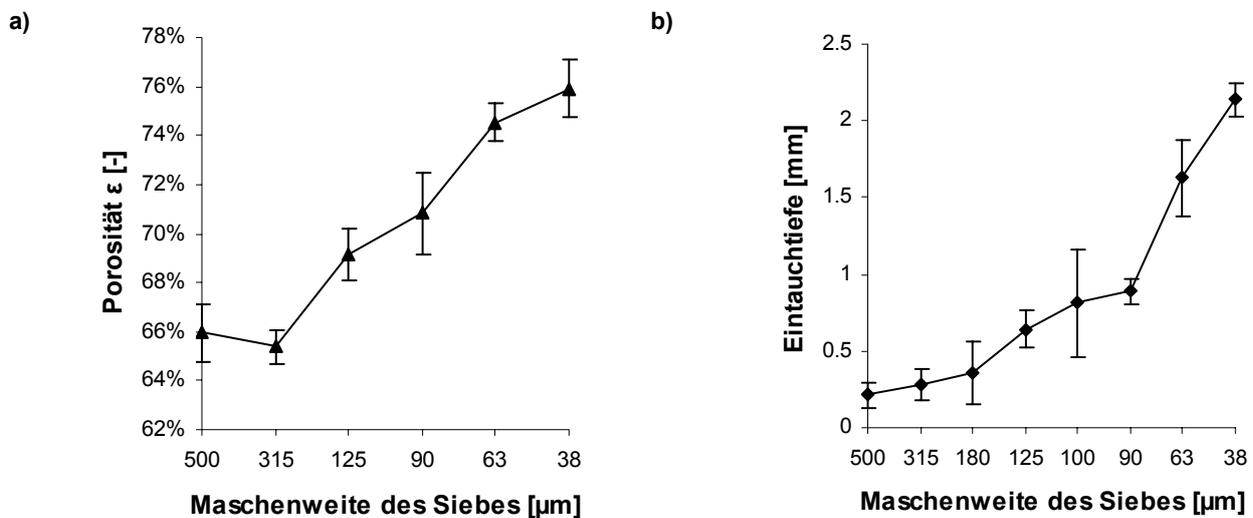


Abb. 75: Einfluss des Siebens auf die Porosität der Pulverprobe und die Eintauchtiefe des Messkörpers bei einer 1-h-Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 320 mit Maisstärke

a) Änderung der Porosität der Pulverprobe im Messzylinder

b) Änderung der Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Zugspannungsmessung

Die Änderung der Eintauchtiefe des Messkörpers ist weitaus größer als bei allen binären Mischungen aus Maisstärke und FRM, die durch ein Sieb der Maschenweite 500 μm gesiebt worden waren. Bei der Maschenweite 500 μm wurden höchstens Eintauchtiefen bis zu 0.85 mm beobachtet. Die bei der Maschenweite 38 μm beobachtete Eintauchtiefe von über 2.1 mm entspricht fast der Hälfte der Höhe der Pulversäule unter dem Messkörper.

5.1.4 Eintauchtiefen und Steigungen der Abreißkurve bei Mischungen mit Kartoffelstärke versus Maisstärke als Trägermaterial

Eine interessante Fragestellung ist, ob es durch den Mischprozess mit FRM auch bei anderen Trägermaterialien zu einer Veränderung der Messparameter „Eintauchtiefe des Messkörpers“ und „Steigung der Abreißkurve“ kommt. Deshalb wurde bei den von Müller¹²¹ vermessenen Mischungen der SIPERNAT[®] Typen 50S, 320DS, 500LS und D10 mit Kartoffelstärke das Datenmaterial nachträglich hinsichtlich der Eintauchtiefe des Messkörpers und der Steigung der Abreißkurve ausgewertet.

Wie man **Abb. 76** entnehmen kann, zeigen die Mischungen mit Kartoffelstärke keine signifikanten Unterschiede in der Eintauchtiefe des Messkörpers. Um zu prüfen, ob es sich um ein für Kartoffelstärke als Trägermaterial spezifisches Phänomen handelt, oder ob die eingesetzt-

ten Fließregulierungsmittel keinen Unterschied in der Eintauchtiefe bewirken, wurden noch verfügbare Daten dieser Materialien auf Maisstärke nachträglich ausgewertet.

Aus **Abb. 77** wird ersichtlich, dass SIPERNAT® 320DS und AEROSIL® 200 mit Maisstärke die Eintauchtiefe beim Messvorgang signifikant verändern. Diese Materialien fallen hinsichtlich der Eintauchtiefe in die gleiche Kategorie wie die SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 160 und D17. Der Vergleich von **Abb. 76** mit **Abb. 77** zeigt, dass es sich bei der Veränderung der Eintauchtiefe des Messkörpers um ein maisstärkespezifisches Phänomen handelt.

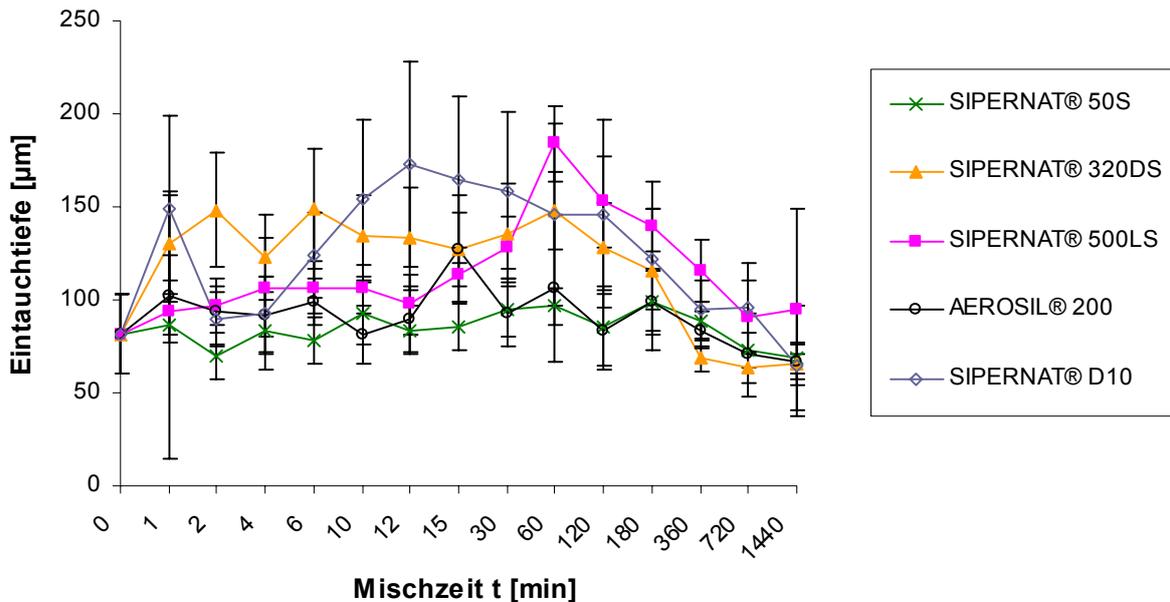


Abb. 76: Eintauchtiefe des Messkörpers bei Mischungen von Kartoffelstärke mit den SIPERNAT® Typen 50S, 320DS, 500LS und D10 sowie mit AEROSIL® 200 (Rohdaten aus Müller¹²¹)

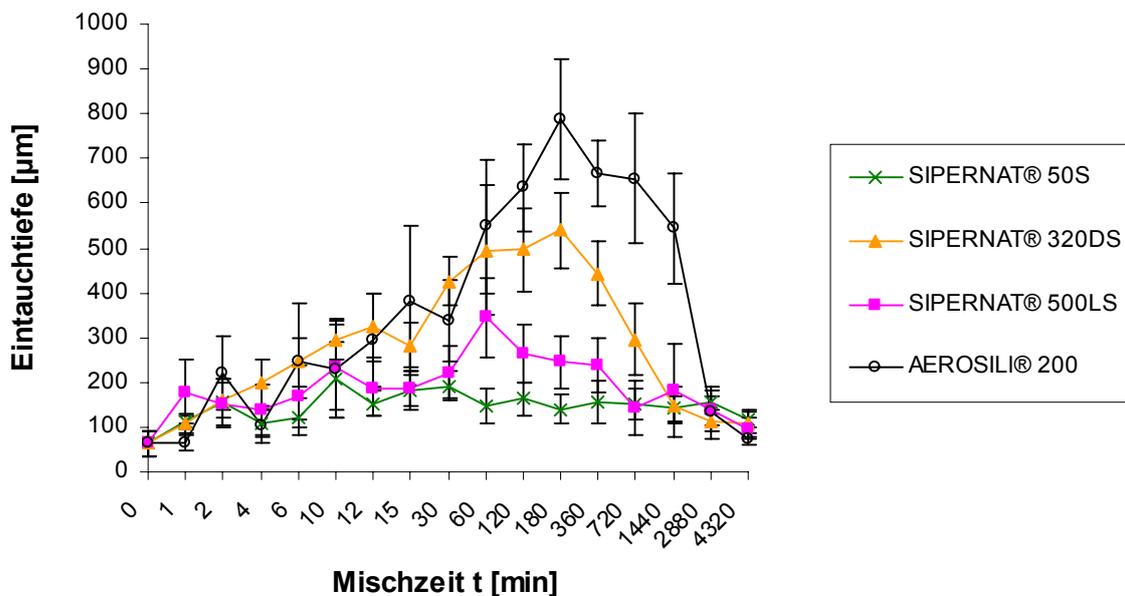


Abb. 77: Eintauchtiefe bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 50S, 320DS, 500LS sowie AEROSIL® 200 (Rohdaten für die SIPERNAT® Typen 50S, 320DS und 500LS aus Müller¹²¹)

Im Gegensatz zur Eintauchtiefe des Messkörpers hat die Steigung der Abreißkurve auch bei den Mischungen mit Kartoffelstärke einen charakteristischen Verlauf (siehe **Abb. 78**). Das hydrophobe SIPERNAT® D10 bewirkt auf Kartoffelstärke analog zu dem hydrophoben SIPERNAT® D17 auf Maisstärke (siehe Kap. 5.1.2.3) einen sehr langsamen Abreißvorgang.

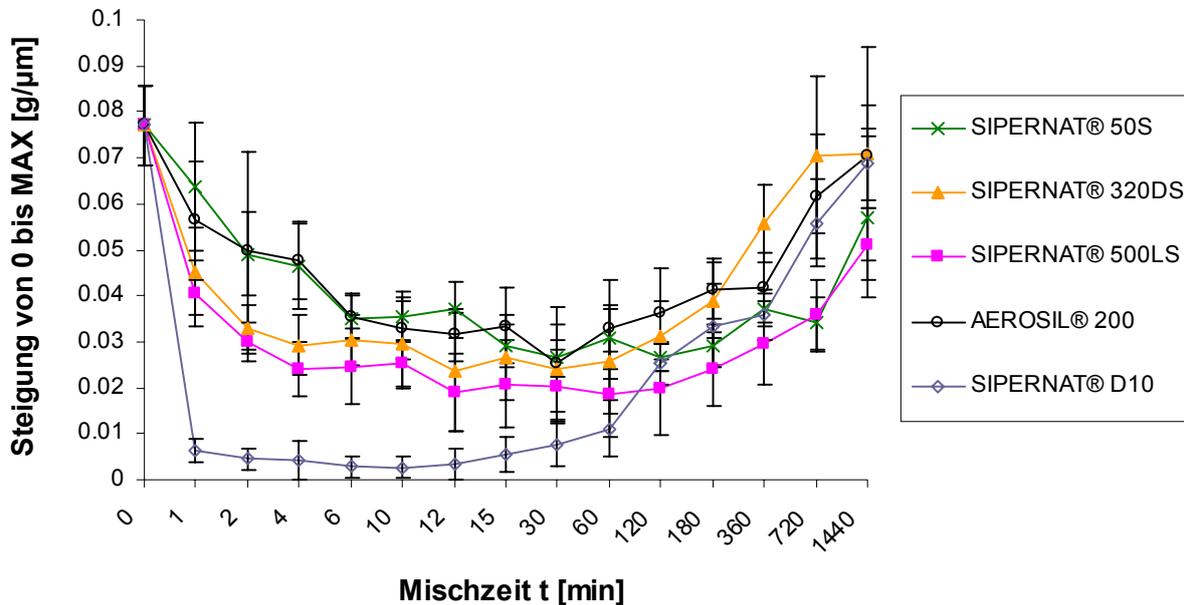


Abb. 78: Steigung der Abreißkurve bei Mischungen von Kartoffelstärke mit den SIPERNAT® Typen 50S, 320DS, 500LS und D10 sowie mit AEROSIL® 200

Ein Vergleich der Steigung der Abreißkurve auf Kartoffelstärke mit der Steigung auf Maisstärke (siehe **Abb. 79**) zeigt, dass die Minima der Steigung bei Maisstärke durch kürzere Mischzeiten erreicht werden als bei Kartoffelstärke.

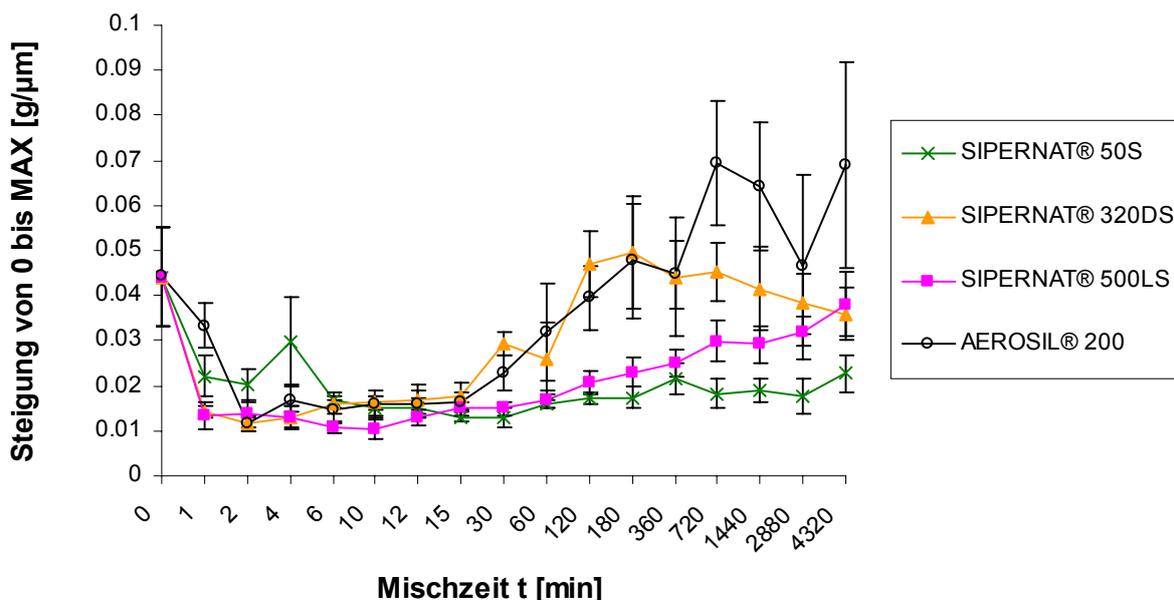


Abb. 79: Steigung der Abreißkurve bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 50S, 320DS und 500LS sowie mit AEROSIL® 200

5.1.5 Eintauchtiefen und Steigungen der Abreißkurve bei Mischungen mit Laktose als Träger

Die von Pabel¹²² aufgenommenen Messkurven von Mischungen von 0.5% AEROSIL[®] 200 mit Laktose als Trägermaterial wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die Messparameter Eintauchtiefe des Messkörpers und Steigung der Abreißkurve hin ausgewertet. **Abb. 80** zeigt, dass die Steigung der Abreißkurve auch bei Mischungen mit Laktose einen charakteristischen Kurvenverlauf hat. Im Fall der Laktose weisen die bei einer Mischzeit gemessenen Steigungen eine geringere Streuung auf, als bei Mischungen von AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke oder Kartoffelstärke (vergleiche die Standardabweichungen bei **Abb. 78**, **Abb. 79** und **Abb. 80**). Die Eintauchtiefe des Messkörpers nimmt durch das Zumischen von AEROSIL[®] 200 im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Mischungen stark ab und bleibt dann während des gesamten Mischverlaufes nahezu konstant.

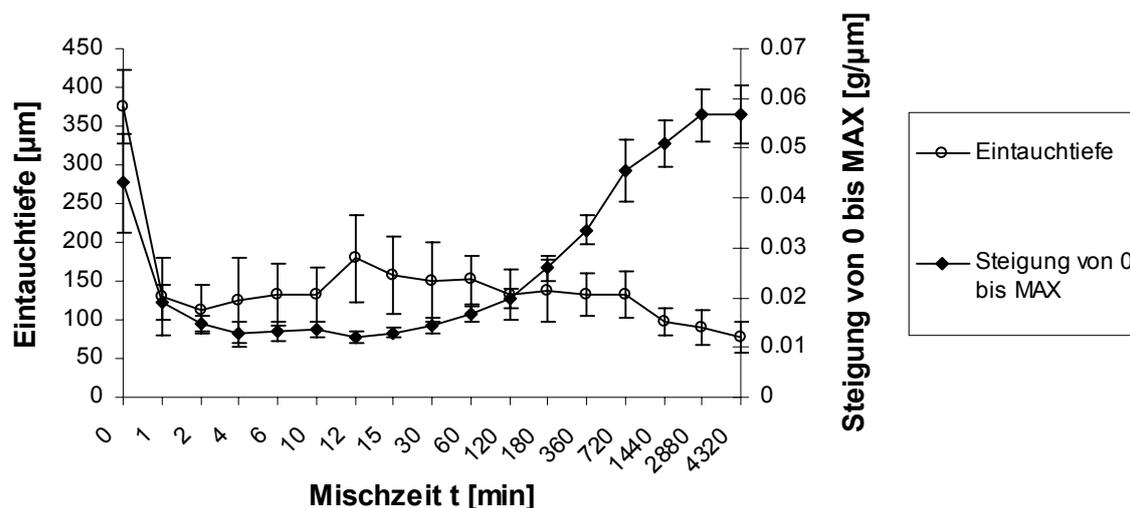


Abb. 80: Eintauchtiefen und Steigung der Abreißkurve bei einer Mischung von 0.5% AEROSIL[®] 200 mit Laktose

5.2 Messungen am modifizierten Auslauftrichter

5.2.1 Binäre Mischungen mit Maisstärke

Binäre Mischungen aus 0.2% Fließregulierungsmittel mit Maisstärke Cerestar[®] wurden unterschiedlich langen Mischzeiten im Turbula[®]-Mischer unterworfen (Umdrehungszahl 49 U/min) und anschließend am modifizierten Auslauftrichter nach Kretzler¹²³ vermessen. Zur Beurteilung der Fließeigenschaften wurden die Messparameter Integral des Drehmomentes, Drehmomentmaxima, Brückenzerstörungszeiten sowie die Massenausflusszeit herangezogen (siehe Kap. 4.2.3.3). Zudem wurden, im Unterschied zu den durch Althaus¹²⁴

durchgeführten Versuchen, alle Parameter bei allen Messläufen vollständig ausgewertet. Dies ermöglicht erstmalig den Vergleich der Aussagekraft der Messparameter hinsichtlich der Beurteilung der Fließeigenschaften von Pulvern (siehe Kap. 6.2.2).

Aufgrund des eingeschränkten Messbereiches des modifizierten Auslauftrichters, gelang es nicht alle binären Mischungen, die am Zugspannungstester vermessen worden waren zu untersuchen. In Kapitel 5.2.1.1 bis 5.2.1.4 werden allen Daten der am Auslauftrichter vermessbaren Mischungen präsentiert. Zusätzlich zu den dargestellten SIPERNAT[®] Typen wurden Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 120, 320, 350 und 50S sowie Tricalciumphosphat getestet. Bei diesen Materialien gab es keine Mischzeit, die zu einer für die Untersuchung mit dem Auslauftrichter ausreichenden Fließfähigkeit geführt hat.

5.2.1.1 Integral des Drehmomentes

Abb. 81 und **Abb. 82** zeigen den Verlauf des Integrals des Drehmomentes pro Gramm ausgeflossener Pulvermasse bei Mischungen von Maisstärke mit allen hydrophilen SIPERNAT[®] Typen, die am Auslauftrichter vermessbar waren. Die Mischung mit SIPERNAT[®] 500LS war lediglich bei einer Mischzeit von 1 h so gut fließfähig, dass sie in den Messbereich des Auslauftrichters fiel. Bei kurzen Mischzeiten knapp unter der Messbereichsgrenze kam es zu sehr unregelmäßigem Ausflussverhalten, das in extrem hohen Abweichungen der einzelnen Ausflussprofile untereinander resultierte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde deshalb auf die Darstellung einzelner Standardabweichungen verzichtet.

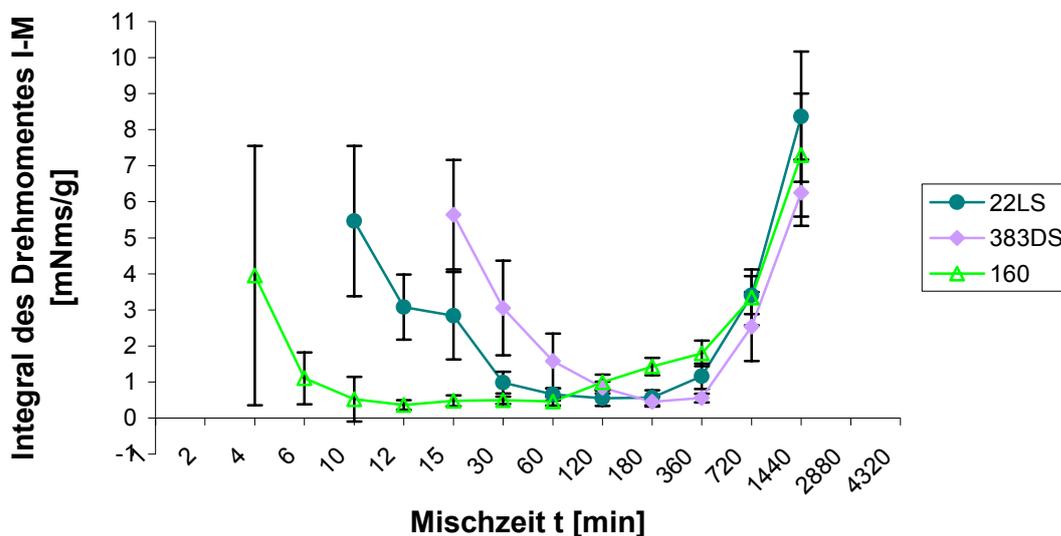


Abb. 81: Integral des Drehmomentes bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS und 160

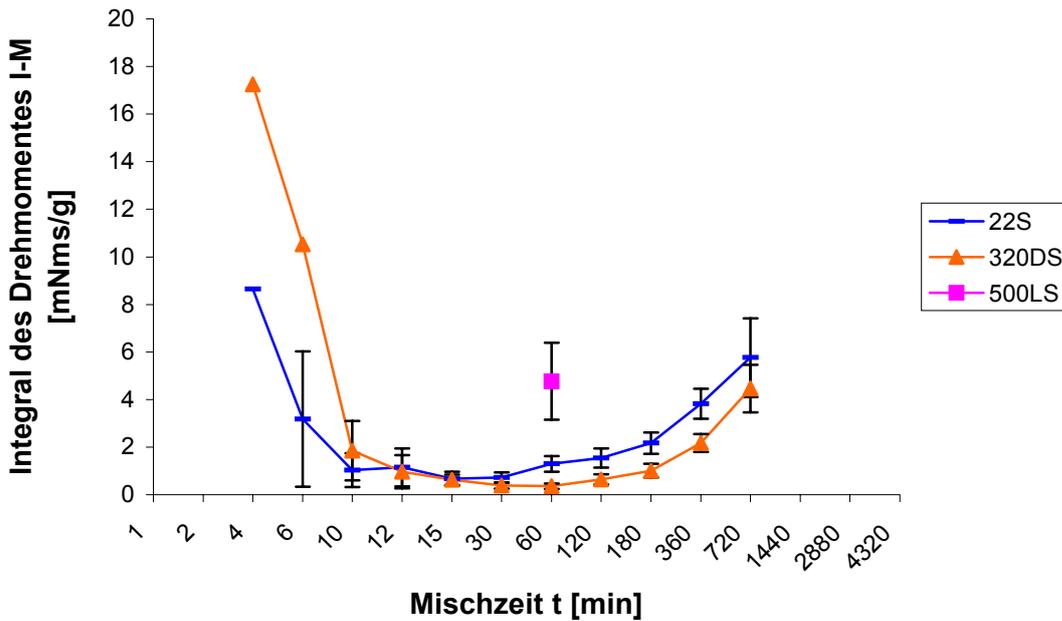


Abb. 82: Integral des Drehmomentes bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPHERNAT[®] Typen 22S, 320DS und 500LS. Auf die Darstellung der Fehlerbalken bei der 4- und 6-min-Mischung von SIPHERNAT[®] 320DS sowie bei der 4-min-Mischung von SIPHERNAT[®] 22S wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet (Werte der sdv siehe Anhang Kap. 9.4).

Abb. 83 zeigt den Verlauf des Integrals des Drehmomentes bei einer Mischung von Maisstärke mit dem hydrophoben SIPHERNAT[®] D17. Analog zu den Zugspannungsmessungen wurden Mischungen mit bis zu 9 Tagen Mischzeit untersucht.

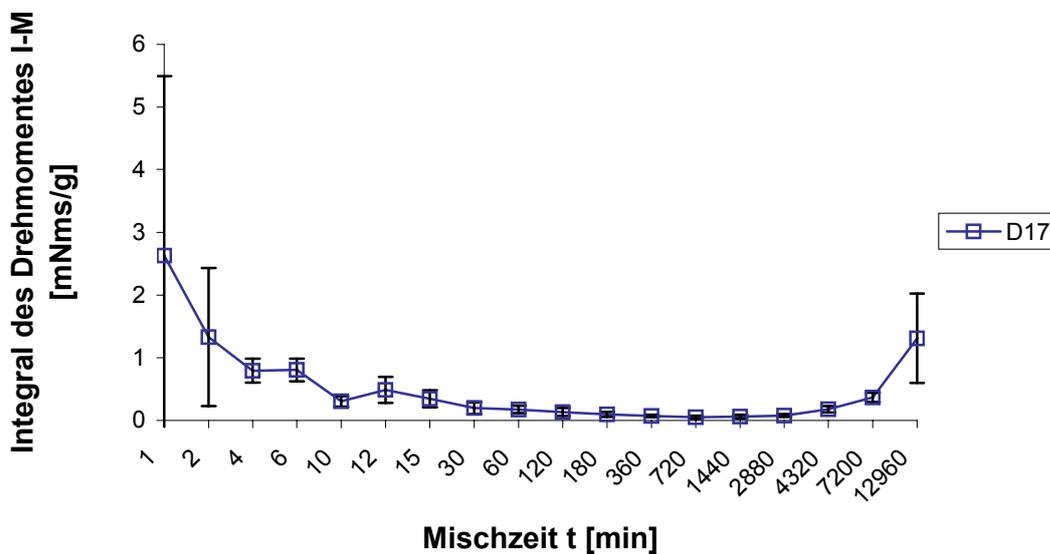


Abb. 83: Integral des Drehmomentes bei Mischungen von Maisstärke mit SIPHERNAT[®] D17

Allgemein kann man bei der Untersuchung der binären Pulvermischungen mit dem Auslauftrichter keine Plateauphase wie bei der Messung mit dem Zugspannungstester erkennen. Die Kurven des Integrals des Drehmomentes haben i.d.R. ein mehr oder weniger eindeutiges Minimum. Zwar lässt sich dieses Minimum nicht immer statistisch signifikant vom vor-

hergehenden oder nachfolgenden Wert abgrenzen, doch ist auch das Zeitfenster in dem sich Werte befinden, die statistisch signifikant niedriger sind als die übrigen Werte nicht so groß, dass man von einer Plateauphase sprechen könnte (siehe **Tab. 7**, rechte Spalte).

Tab. 7: Minimales Integral des Drehmomentes bei binären Mischungen aus 0.2% SIPERNAT[®] mit Maisstärke. Prüft man je zwei aufeinander folgende Werte mittels eines t-Tests (Signifikanzniveau 5%) auf Unterschiedlichkeit, erhält man das Zeitfenster, das die statistisch signifikant niedrigsten Werte des Integrals des Drehmomentes beinhaltet.

Fließhilfsmittel	Minimalwert des Integrals des Drehmomentes $I-M_{\min}$ [mNms/g]	Zeitpunkt des Minimalwertes des Integrals des Drehmomentes	Zeitfenster in dem sich das Minimum statistisch signifikant befindet
SIPERNAT [®] 22LS	0.55	2 h	1 - 3 h
SIPERNAT [®] 383DS	0.45	3 h	3 - 6 h
SIPERNAT [®] 160	0.36	12 min	12 - 15 min
SIPERNAT [®] 22S	0.67	15 min	10 - 30 min
SIPERNAT [®] 320DS	0.36	1 h	30 min - 1 h
SIPERNAT [®] D17	0.05	12 h	12 h - 1 d

5.2.1.2 Drehmomentmaxima

Abb. 84 und **Abb. 85** zeigen den Verlauf der Drehmomentmaxima binärer Mischungen von Maisstärke mit je 0.2% eines SIPERNAT[®] Types. **Tab. 8** gibt das jeweilige Minimum des Kurvenverlaufes sowie das zugehörige statistisch signifikante Zeitfenster an, das die niedrigsten Werte beinhaltet.

Tab. 8: Minimales mittleres Drehmomentmaximum bei binären Mischungen aus 0.2% SIPERNAT[®] mit Maisstärke. Prüft man je zwei aufeinander folgende Werte mittels eines t-Tests (Signifikanzniveau 5%) auf Unterschiedlichkeit, erhält man das Zeitfenster das die statistisch signifikant niedrigsten Werte des Drehmomentmaximums beinhaltet.

Fließhilfsmittel	Minimalwert der Drehmomentmaxima [mNm]	Zeitpunkt des Minimalwertes des Drehmomentmaximums	Zeitfenster in dem sich das Minimum statistisch signifikant befindet
SIPERNAT [®] 22LS	0.22	2 h	2 - 3 h
SIPERNAT [®] 383DS	0.20	3 h	3 - 6 h
SIPERNAT [®] 160	0.23	1 h	12 min - 1 h
SIPERNAT [®] 22S	0.26	30 min	15 - 30 min
SIPERNAT [®] 320DS	0.21	1 h	1 - 2 h
SIPERNAT [®] D17	0.11	12 h	12 h - 1 d

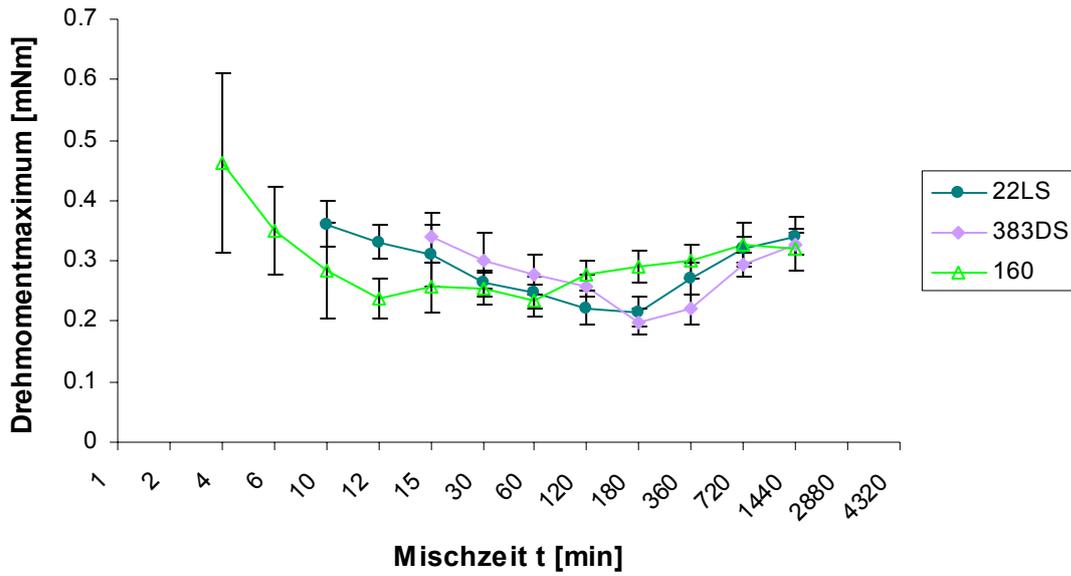


Abb. 84: Mittleres Drehmomentmaximum bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS und 160

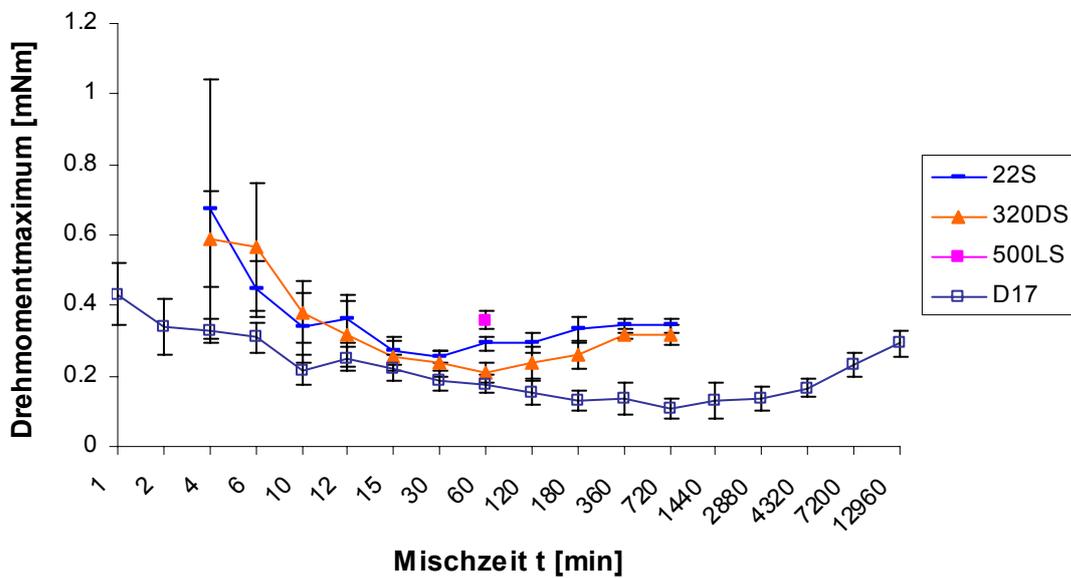


Abb. 85: Mittleres Drehmomentmaximum bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22S, 320DS, 500LS und D17

5.2.1.3 Brückenzerstörungszeiten

Abb. 86 und **Abb. 87** zeigen den Verlauf der mittleren Brückenzerstörungszeiten binärer Mischungen von Maisstärke mit je 0.2% eines SIPERNAT® Typs. **Tab. 9** gibt das jeweilige Minimum des Kurvenverlaufes sowie das zugehörige statistisch signifikante Zeitfenster an, das die niedrigsten Werte beinhaltet.

Tab. 9: Minimale mittlere Brückenzerstörungszeit bei binären Mischungen aus 0.2% SIPERNAT® mit Maisstärke. Prüft man je zwei aufeinander folgende Werte mittels eines t-Tests (Signifikanzniveau 5%) auf Unterschiedlichkeit, erhält man das Zeitfenster das die statistisch signifikant niedrigsten Werte der Brückenzerstörungszeit beinhaltet.

Fließhilfsmittel	Minimalwert der mittleren Brückenzerstörungszeit [s]	Zeitpunkt des Minimalwertes der Brückenzerstörungszeit	Zeitfenster in dem sich das Minimum statistisch signifikant befindet
SIPERNAT® 22LS	6.64	2 h	2 - 3 h
SIPERNAT® 383DS	6.26	3 h	3 - 6 h
SIPERNAT® 160	6.18	1 h	10 min - 1 h
SIPERNAT® 22S	7.34	30 min	10 - 30 min
SIPERNAT® 320DS	5.62	1 h	30 min - 1 h
SIPERNAT® D17	3.64	2 d	3 h - 3 d

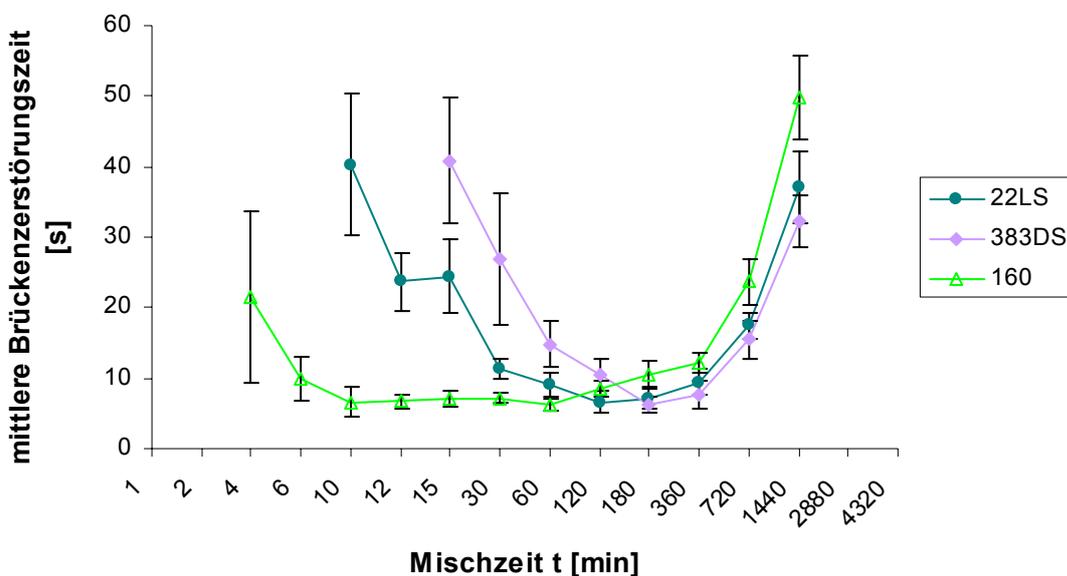


Abb. 86: Mittlere Brückenzerstörungszeit bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS und 160

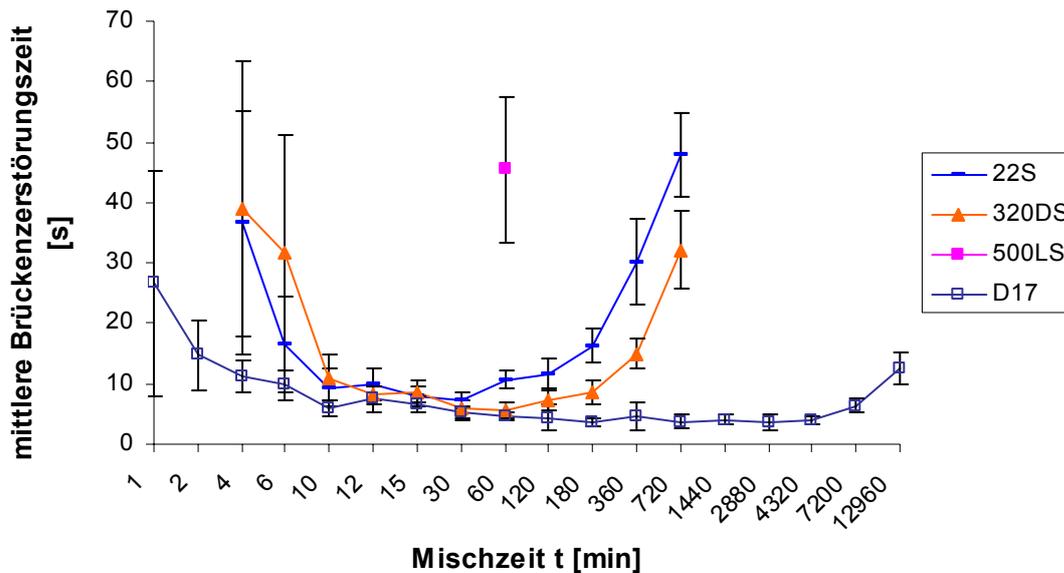


Abb. 87: Mittlere Brückenzerstörungszeit bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22S, 320DS, 500LS und D17

5.2.1.4 Massenausflusszeit

Ein unregelmäßiges Ausflussverhalten bei kurzen Mischzeiten wirkt sich auf die Massenausflusszeit ähnlich aus, wie auf das Integral des Drehmomentes (siehe Kap. 5.2.1.1), so dass extreme Schwankungen in den Messwerten beobachtet werden. Deshalb wurde auf die Darstellung einiger Fehlerbalken in **Abb. 89** verzichtet. **Tab. 10** gibt das jeweilige Minimum der Massenausflusszeit sowie das zugehörige statistisch signifikante Zeitfenster an, das die niedrigsten Werte beinhaltet.

Tab. 10: Minimale Massenausflusszeit bei binären Mischungen aus 0.2% SIPERNAT[®] mit Maisstärke. Prüft man je zwei aufeinander folgende Werte mittels eines t-Tests (Signifikanzniveau 5%) auf Unterschiedlichkeit, erhält man das Zeitfenster das die statistisch signifikant niedrigsten Werte der Massenausflusszeit beinhaltet.

Fließhilfsmittel	Minimalwert der Massenausflusszeit [s]	Zeitpunkt des Minimalwertes der Massenausflusszeit	Zeitfenster in dem sich das Minimum statistisch signifikant befindet
SIPERNAT [®] 22LS	1.90	2 h	1 - 3 h
SIPERNAT [®] 383DS	1.63	3 h	3 h
SIPERNAT [®] 160	1.23	12 min	12 - 15 min
SIPERNAT [®] 22S	1.86	15 min	10 - 30 min
SIPERNAT [®] 320DS	1.31	30 min	30 min - 1 h
SIPERNAT [®] D17	0.48	12 h	6 h - 1 d

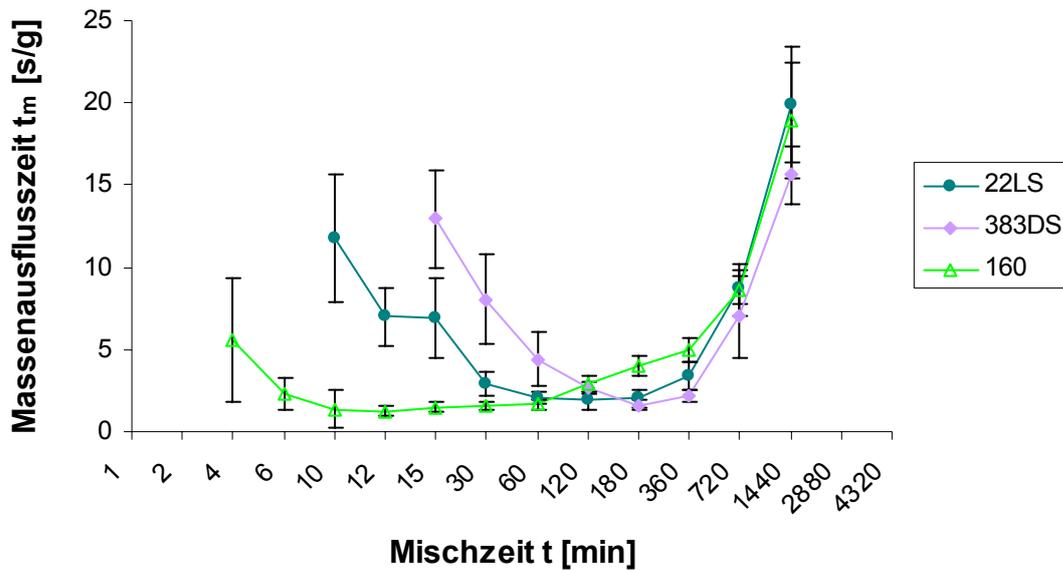


Abb. 88: Massenausflusszeit bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS und 160

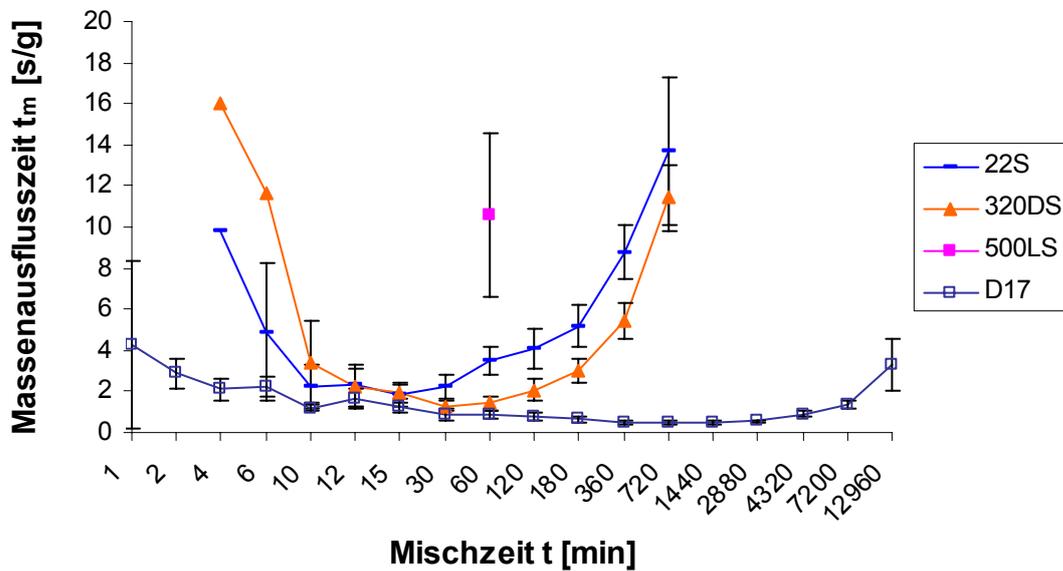


Abb. 89: Massenausflusszeit bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22S, 320DS, 500LS und D17. Auf die Darstellung der Fehlerbalken bei der 4- und 6-min Mischung von SIPERNAT[®] 320DS sowie bei der 4-min-Mischung von SIPERNAT[®] 22S wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

5.2.2 Kohäsives Schüttgut DATEM

Da am modifizierten Auslaufrichter bislang nur Maisstärke als kohäsives Schüttgut untersucht wurde, sollte die Anwendbarkeit der Messmethode bei einer anderen Modellsubstanz überprüft werden. Als Modellsubstanz wurde das kohäsive Schüttgut DATEM gewählt. Es wurden Mischungen mit 0.1% und 0.05% der SIPERNAT[®] Typen 22S, 350 und D17 hergestellt und Mischzeiten bis zu 2 h (49 U/min, Turbula[®]-Mischer) unterworfen. Da sich der modifizierte Auslaufrichter bei keiner Mischung als geeignete Methode erwiesen hat, wird hier auf die detaillierte Darstellung der Versuchsergebnisse verzichtet.

Das Ausflussverhalten des Emulgators unterschied sich stark von der bei Maisstärke üblichen diskontinuierlichen Ausflussweise. Es konnte kein sukzessiver Anstieg und Abfall des Drehmomentes erkannt werden und somit die Messparameter Brückenzerstörungszeit und Drehmomentmaxima nicht ausgewertet werden. Ein gravierendes Problem stellte die Probenveränderung während der Messung und Handhabung der Probe dar. **Abb. 90** zeigt drei hintereinander an derselben Probe aufgenommene Ausflussprofile. Man kann erkennen, dass die Schüttgutbrücken bei der ersten Messung nur sehr schwer zerstört werden konnten, das Integral des Drehmomentes lag hier bei 68 mNms/g. Bei der zweiten Messung floss das Pulver wesentlich bereitwilliger aus ($I-M = 4.3$ mNms/g), während die dritte Messung aufgrund des lawinenartigen Ausfließens der gesamten Pulvermasse kaum noch auswertbar war ($I-M = 0.1$ mNms/g). Da nicht davon auszugehen ist, dass sich die Oberflächenbelegung durch das Einfüllen des Pulvers in den Trichter sowie das Ausfließen aus dem Trichter ändert (es handelte sich hier um eine Probe die bereits 30 min im Turbula[®]-Mischer gemischt worden war), muss sich offensichtlich ein anderer fließfähigkeitsbestimmender Parameter der Probe ändern. Diese Problematik wird in Kap. 6.2.4 ausführlich diskutiert.

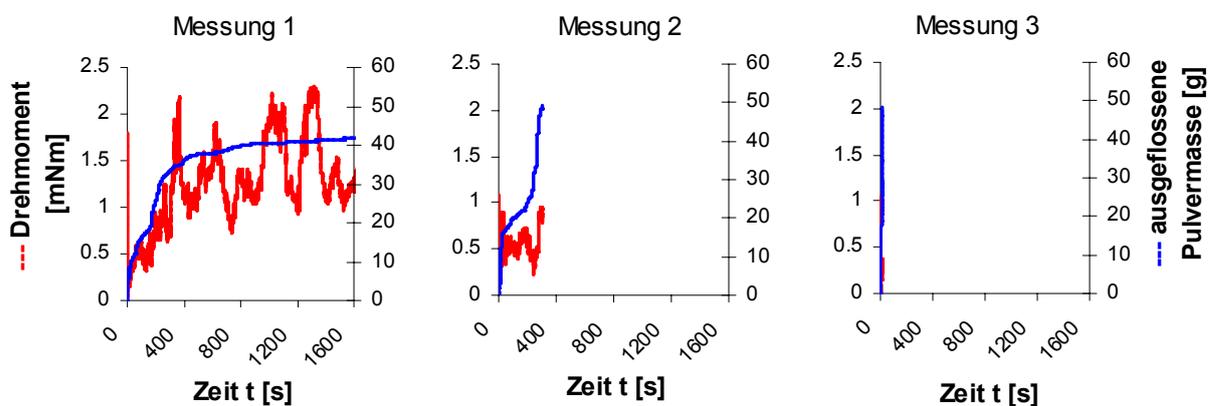


Abb. 90: Drei hintereinander an derselben Pulverprobe aufgenommenen Ausflussprofile einer Mischung von 0.05% SIPERNAT[®] 22S mit dem Schüttgut DATEM (Mischzeit 30 min)

5.3 Ermittlung der Oberflächenstruktur mittels Rasterelektronenmikroskop

5.3.1 Binäre Mischungen von FRM mit Maisstärke

Bei allen nach dem Standardmischverfahren (siehe Kap. 4.2.1) hergestellten Mischungen aus 0.2% Fließregulierungsmittel mit Maisstärke wurde die Oberflächenbelegung des Trägers durch Adsorbate mittels Rasterelektronenmikroskop ermittelt (siehe Kap. 4.2.6). Durch Bestimmung der Größe und Anzahl der Adsorbate für jede Mischzeit und Vergleich dieser Daten mit den Fließeigenschaften des Pulvers sollte es möglich sein, eine optimale Oberflächenbelegung für Maisstärke zu ermitteln bzw. aus einer bestimmten Oberflächenbelegung das Fließverhalten des Pulvers vorherzusagen. Zudem sollten die entwickelten Modelle zur Berechnung von Haftkräften bei bestimmten Oberflächenbelegungen (siehe Kap. 2.1.2.2 und Kap. 5.8) auf ihre Gültigkeit hin überprüft werden.

Abb. 92 und **Abb. 93** präsentieren den Anstieg der Oberflächenbelegung durch Adsorbate des jeweiligen Fließregulierungsmittels. Bei Schüttgutproben, die sehr lange gemischt wurden (2 oder 3 Tage), konnte die Oberflächenbelegung oftmals aufgrund von sehr zahlreichen und/oder sehr kleinen Adsorbaten nicht mehr zuverlässig ermittelt werden. In **Abb. 91** kann man erkennen, dass die Größe der Adsorbate bei kurzen Mischzeiten eine erhebliche Standardabweichung aufweist. Dadurch ergeben sich starke Schwankungen der Messwerte je nach Auswahl der Partikel und der Auswahl des Auszählfeldes. Zudem spielt die Einstellung bei der Bildaufnahme und bei der Vermessung des Auszählfeldes eine Rolle für die Bestimmung der Adsorbatgröße und Adsorbatanzahl. So kann man die Angaben zur Oberflächenbelegung lediglich als Orientierungswerte betrachten, die je nach Durchführung der Untersuchung stark nach oben oder unten abweichen können.

Wie **Abb. 92** zu entnehmen ist, erreichen die SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS und 160 schon nach etwa 2 h Mischzeit hohe Oberflächenbelegungen von über 300 Adsorbaten auf dem Auszählfeld. Eine solch hohe Oberflächenbelegung wird von SIPERNAT® 120 erst nach 1 Tag Mischzeit und bei SIPERNAT® 320 erst nach 2 Tagen Mischzeit erreicht (siehe **Abb. 93**). Bei SIPERNAT® 350 und Tricalciumphosphat können auch bei langen Misch-

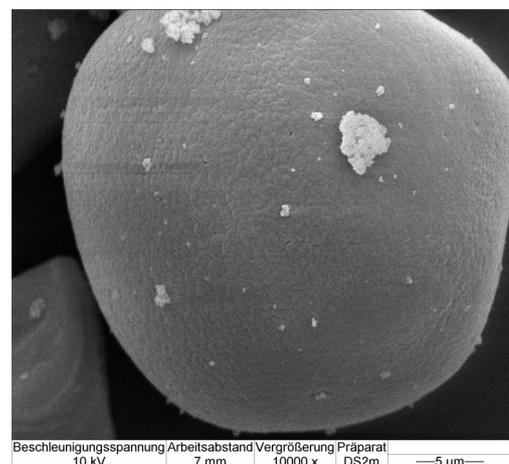


Abb. 91:REM-Aufnahme einer 2-min-Mischung von 0.2% SIPERNAT® 383DS mit Maisstärke (10000fache Vergrößerung)

zeiten keine hohen Oberflächenbelegungen beobachtet werden. Allerdings sind die Adsorbate bei Tricalciumphosphat nach 3 Tagen Mischzeit so klein, bzw. der Kontrast zwischen den Adsorbaten und der Maisstärkeoberfläche so schwach, dass eine Auswertung der Bilder nicht mehr möglich ist.

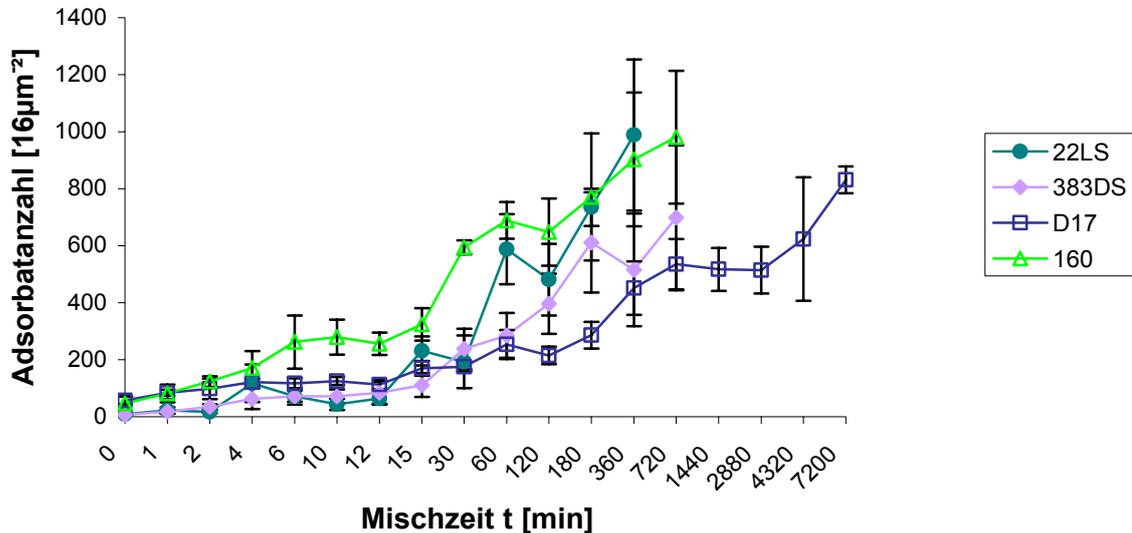


Abb. 92: Anzahl der Adsorbate auf dem Auszählfeld bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, D17 und 160

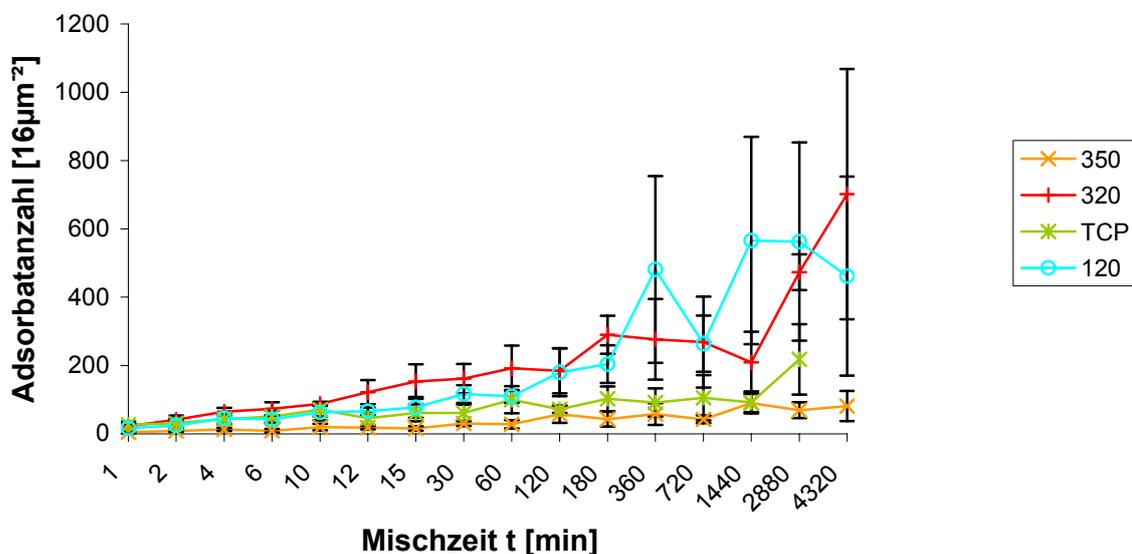


Abb. 93: Anzahl der Adsorbate auf dem Auszählfeld bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 350, 320 und 120 sowie Tricalciumphosphat

Beim Verlauf der Adsorbatgrößen mit der Mischzeit verhalten sich die SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 160 und D17 recht ähnlich (siehe **Abb. 94**); nach einer ausgeprägten Abnahme der Adsorbatgrößen bei kurzen Mischzeiten erreichen die Adsorbatdurchmesser bei Mischzeiten oberhalb 3 h Größen unter 50 nm. SIPERNAT® 120 und Tricalciumphosphat bilden schon bei kurzen Mischzeiten recht kleine Adsorbate, die im weiteren Verlauf des Mischens bald auf Werte unter 50 nm reduziert werden (siehe **Abb. 95**). Die Adsorbatdurch-

messer bei SIPERNAT® 320 liegen schon nach wenigen Minuten Mischzeit bei weniger als 50 nm und sind über die gesamte Mischzeit stets kleiner als die der übrigen FRM.

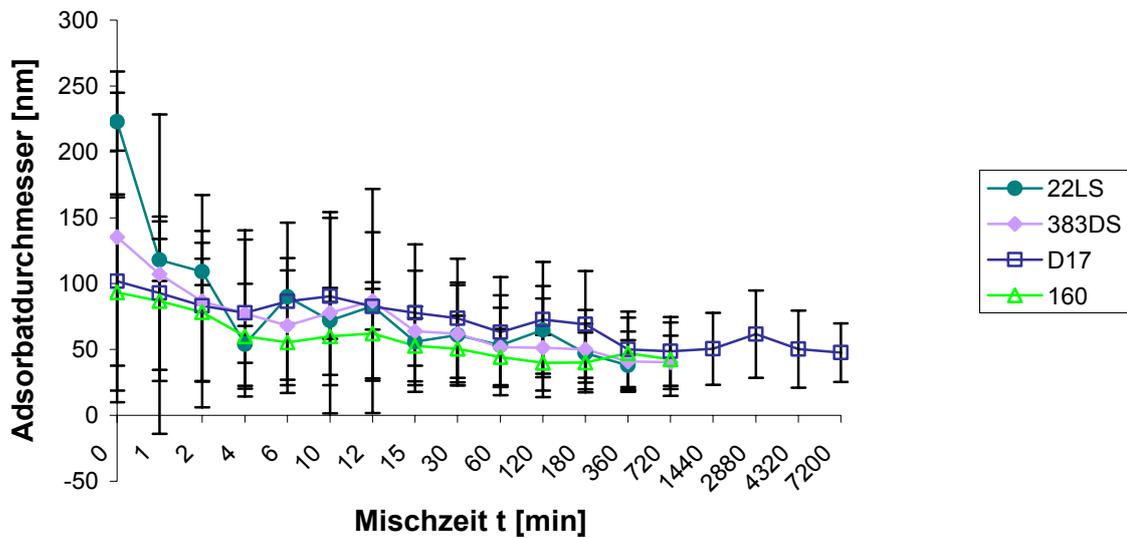


Abb. 94: Adsorbatdurchmesser bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, D17 und 160

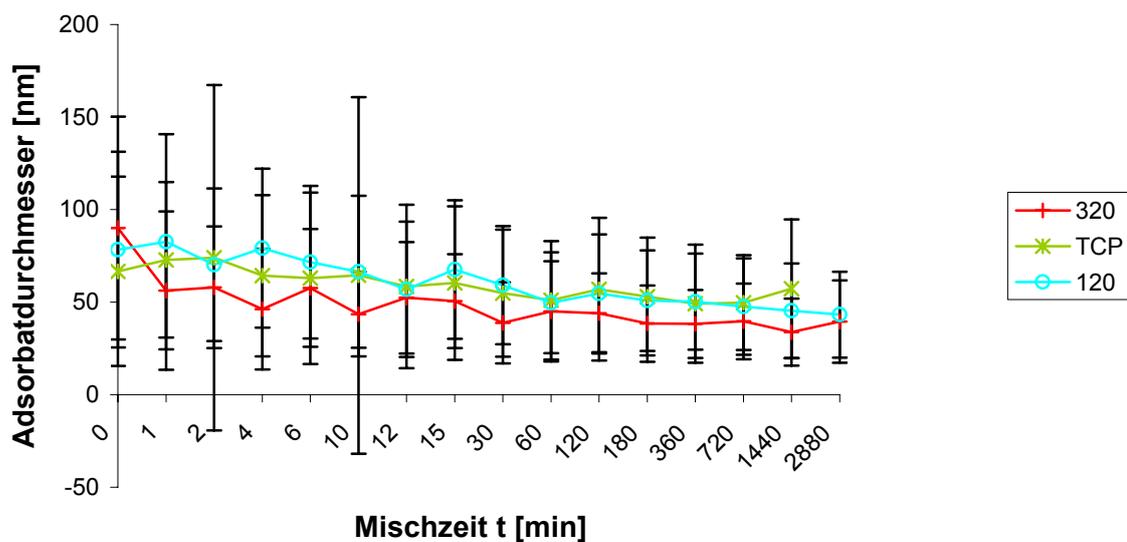


Abb. 95: Adsorbatdurchmesser bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 320 und 120 sowie Tricalciumphosphat

Eine Sonderstellung hinsichtlich der Adsorbatgrößen nimmt SIPERNAT® 350 ein (siehe **Abb. 96**). Es bildet von Anfang an sehr große Adsorbate, die im Verlauf des Mischvorgangs auf lediglich 60 nm Durchmesser reduziert werden.

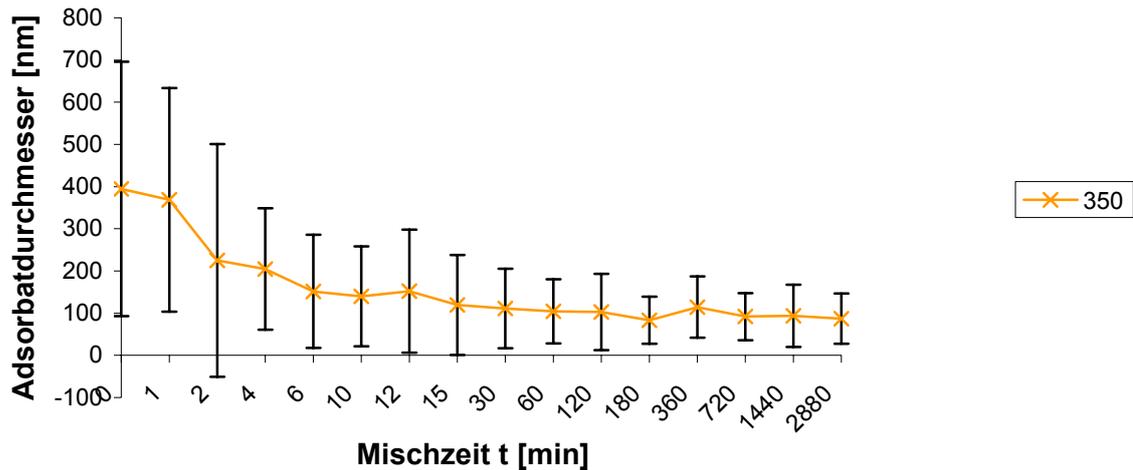


Abb. 96: Adsorbentdurchmesser bei Mischungen von Maisstärke mit SIPERNAT® 350

5.3.2 Binäre Mischungen von FRM mit dem kohäsiven Schüttgut DATEM

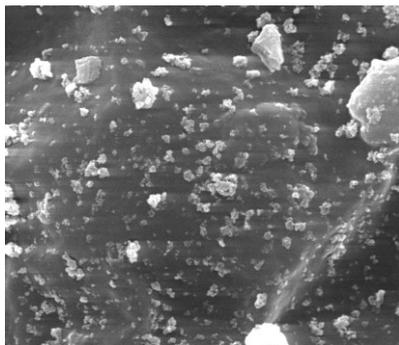


Abb. 97: REM-Aufnahme von 0.1% SIPERNAT® 22S mit DATEM bei 6 min Mischzeit (10000fache Vergrößerung)



Abb. 98: REM-Aufnahme von 0.1% SIPERNAT® 22S mit DATEM bei 2 h Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

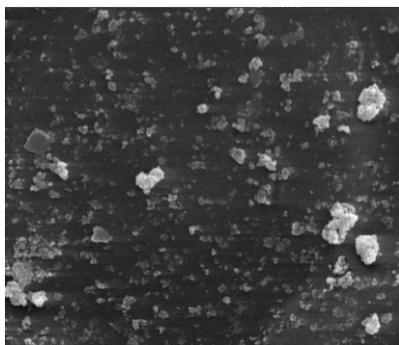


Abb. 99: REM-Aufnahme von 0.1% SIPERNAT® 350 mit DATEM bei 6 min Mischzeit (10000fache Vergrößerung)



Abb. 100: REM-Aufnahme von 0.1% SIPERNAT® 350 mit DATEM bei 2 h Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

REM-Bilder binärer Mischungen des kohäsiven Schüttgutes DATEM mit SIPERNAT® 22S, 350 und D17 weisen darauf hin, dass es bei längeren Mischzeiten (> 1 h) zu einer Einbettung der Adsorbate in das Trägermaterial kommt. Die Zerkleinerung der Adsorbate scheint hingegen weniger ausgeprägt zu sein als bei dem Trägermaterial Maisstärke.

Abb. 97 und **Abb. 98** zeigen, wie die Anzahl der Adsorbate von SIPERNAT® 22S auf der Oberfläche von DATEM mit der Mischzeit abzu-

nehmen schient. Die Kontraste zwischen den Adsorbaten und der Oberfläche von DATEM nehmen mit zunehmender Mischzeit ab, die Adsorbate scheinen in der Oberfläche der Trägerpartikel zu versinken. Ein ähnliches Bild bietet SIPERNAT® 350 auf DATEM (siehe **Abb. 99** und **Abb. 100**). Auch hier scheinen nach längerer Mischzeit nur noch die Spitzen großer Adsorbate aus der Trägeroberfläche herauszuragen.

5.4 Versuche zum Adsorptionsverhalten nanostrukturierter FRM

5.4.1 Versuche zur Mehrfachbelegung des Trägers mit Nanopartikeln

Ziel dieser Versuche war es herauszufinden, ob und in welchem Ausmaß sich auf ein vollständig mit Silica überzogenes Trägerpartikel weitere Silica-Adsorbate aufbringen lassen. Den Versuchen liegt das industrielle Problem des Caking (Verbacken von Partikeln bei langen Lagerzeiten) zugrunde. Durch Auftragen einer Schicht Silica auf die verbackenden Partikel wird das Caking zwar verhindert, jedoch verschlechtern sich die Fließeigenschaften durch die vollständige Oberflächenbelegung im Vergleich zu einer Oberflächenbelegung wie sie zur Fließregulierung angestrebt wird. Die Überlegung bei den Versuchen war, die Trägerpartikel durch lange Mischzeiten zum Zwecke des Anti-Caking vollständig mit einer Schicht nanostrukturierter FRM zu überziehen. Anschließend sollte eine für die Fließregulierung übliche Menge Silica zugegeben werden und durch kurze Mischzeiten die Fließeigenschaften verbessert werden. Als Fließregulierungsmittel wurde SIPERNAT® 22S gewählt, da es von den SIPERNAT® Typen die höchste industrielle Bedeutung im Bereich der Fließregulierung hat.

Zunächst wurde durch 3-tägiges Mischen von 1% SIPERNAT® 22S mit Maisstärke im Turbula®-Mischer (Umdrehungszahl 49 U/min) eine vollständige Belegung der Maisstärke erreicht (siehe **Abb. 101**). In **Abb. 101a** kann man gut erkennen, dass die konkaven Bereiche eines unregelmäßig geform-

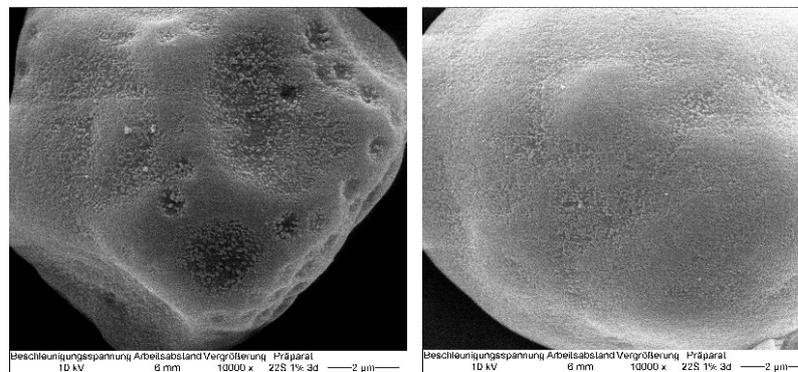


Abb. 101a

Abb. 101b

REM-Aufnahmen von 1% SIPERNAT® 22S mit Maisstärke bei 3 d Mischzeit

ten Maisstärke-Korns nur unvollständig mit Silica belegt sind, während die konvexen Bereiche mit einer dicken Schicht Silica bedeckt sind. In diesen Bereichen sind die einzelnen Partikel des Fließregulierungsmittels so miteinander verschmolzen, dass eine neue, glatte Oberfläche entstanden ist.

Dieser Mischung wurde nun ein weiteres Prozent SIPERNAT[®] 22S zugesetzt und diese 1%+1%-Mischung unterschiedlichen Mischzeiten unterzogen. In **Abb. 102** ist erkennbar, dass Agglomerate von SIPERNAT[®] 22S an die vollständig mit Silica belegte Oberfläche der Maisstärke-Körner adsorbiert werden. Diese Adsorbate werden im weiteren Verlauf des Mischens sukzessive verkleinert und die Adsorbatanzahl nimmt zu (siehe **Abb. 103**).

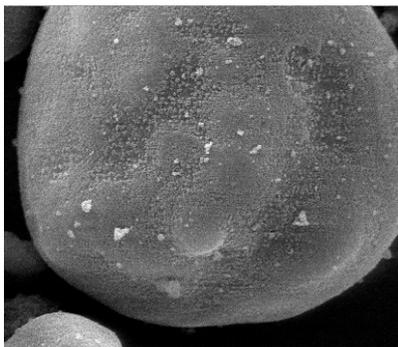


Abb. 102: REM-Aufnahme der 1%+1%-Mischung nach 4 min Mischzeit

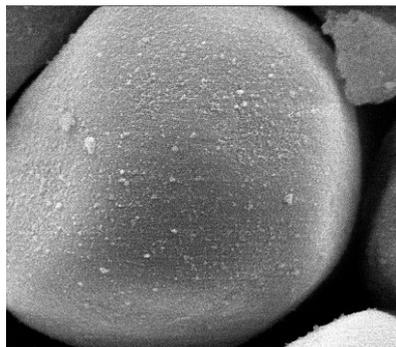


Abb. 103: REM-Aufnahme der 1%+1%-Mischung nach 3 h Mischzeit

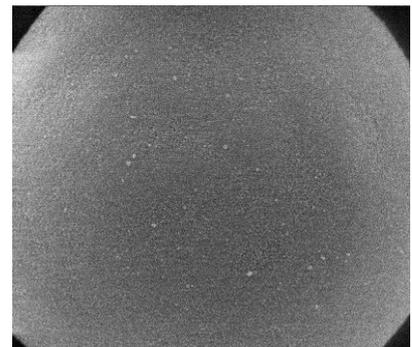


Abb. 104: REM-Aufnahme der 1%+1%-Mischung nach 3 d Mischzeit

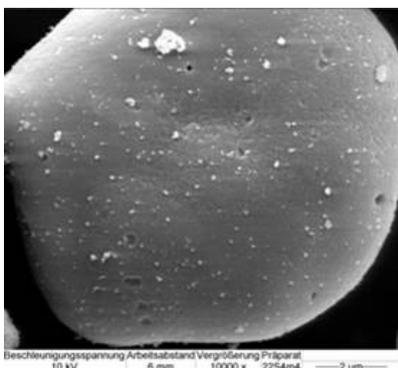


Abb. 105: REM-Aufnahme einer Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 22S mit Maisstärke nach 4 min Mischzeit (Quelle: Müller¹²¹)

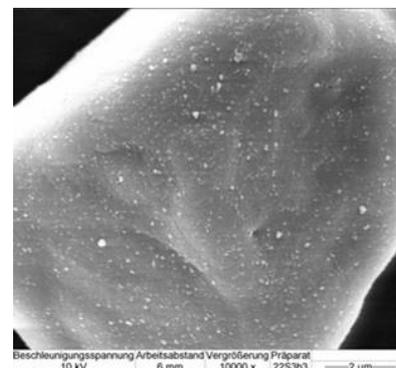


Abb. 106: REM-Aufnahme einer 0.2% Mischung von SIPERNAT[®] 22S nach 3 h Mischzeit (Quelle: Müller¹²¹)

Nach einer Mischzeit von 3 Tagen entsteht wieder eine nahezu glatte Oberfläche (siehe **Abb. 104**). Da keine freien Agglomerate des FRM in der Mischung gefunden werden konnten, ist davon auszugehen, dass das gesamte neu hinzugefügte 1% von SIPERNAT[®] 22S

an die bereits vollständig belegte Oberfläche der Maisstärke adsorbiert wurde. In **Abb. 105** und **Abb. 106** sind die Oberflächenbelegungen von reiner Maisstärke mit 0.2% SIPERNAT[®] 22S bei 4 min bzw. 3 h Mischzeit dargestellt. Der Vergleich mit **Abb. 102** und **Abb. 103** zeigt, dass sich der Adsorptionsvorgang an vollständig belegte Maisstärke nicht wesentlich von der Adsorption an unbelegte Maisstärke unterscheidet.

Der fließregulierende Effekt des Mischens vollständig belegter Maisstärke mit SIPERNAT® 22S wurde mittels Auslauftrichter ermittelt. Die 3-Tage-Mischung von 1% SIPERNAT® 22S mit Maisstärke (vollständig belegte Maisstärke) konnte aufgrund ihrer schlechten Fließeigenschaften nicht am Auslauftrichter vermessen werden. Da am Auslauftrichter Mischungen von Maisstärke mit einem Integral des Drehmomentes bis zu etwa 15 [mNms/g] vermessbar sind (vgl. Kap. 5.2.1.1), muss davon ausgegangen werden, dass die vollständig belegte Maisstärkeprobe ein mindestens so hohes Integral des Drehmomentes aufweist. Die Zugabe von weiterem Fließregulierungsmittel und kurzes Mischen vermag dann die Fließeigenschaften deutlich zu verbessern.

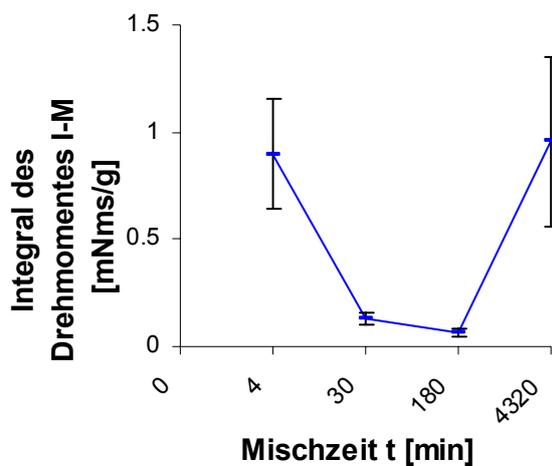


Abb. 107: Integral des Drehmomentes bei der 1%+1%-Mischung von SIPERNAT® 22S mit Maisstärke

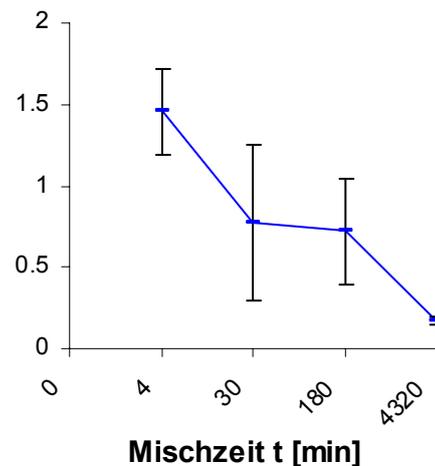


Abb. 108: Integral des Drehmomentes bei der 1%+3%-Mischung von SIPERNAT® 22S mit Maisstärke

Um herauszufinden ob auch größere Mengen Fließregulierungsmittel vollständig an die vorher mit Silica belegte Maisstärke adsorbiert werden können, wurde der vollständig belegten Maisstärke 3% SIPERNAT® 22S zugesetzt und erneut 3 Tage gemischt. **Abb. 109** zeigt, dass auch 3% SIPERNAT® 22S an die vollständig belegte Oberfläche von Maisstärke in ähnlichem Ausmaß wie an unbelegte Maisstärke adsorbiert werden. Allerdings entsteht auch nach 3 Tagen Mischzeit keine vollständig glatte Oberfläche aus Silica (siehe **Abb. 110**). Dies macht

sich in den Fließeigenschaften bemerkbar, die

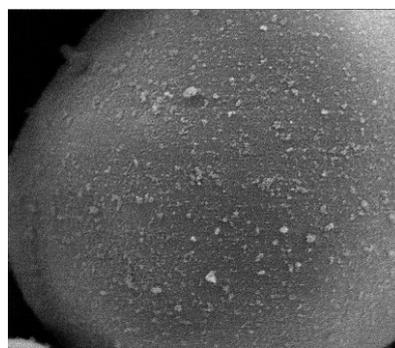


Abb. 109: REM-Aufnahme der 1%+3%-Mischung nach 3 h Mischzeit

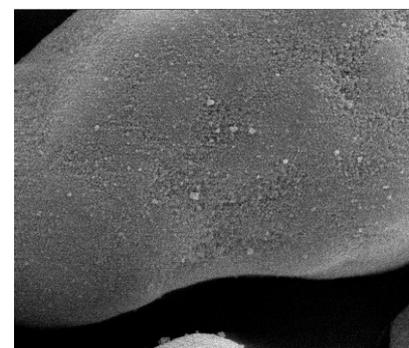


Abb. 110: REM-Aufnahme der 1%+3%-Mischung nach 3 d Mischzeit

sich im Verlaufe des Mischens stets verbessern und nicht zu langen Mischzeiten hin wie bei der 1%+1%-Mischung verschlechtern (vgl. **Abb. 107** mit **Abb. 108**). Allerdings zeigt der Vergleich der Fließeigenschaften, dass sich bei kürzeren Mischzeiten 3% FRM gegenüber 1% FRM verschlechternd auf die Fließeigenschaften von Maisstärke auswirken. Dies mag an den vielen freien Agglomeraten des FRM in der Mischung liegen, die auch noch nach 3 Tagen Mischzeit in der Mischung zu finden sind.

5.4.2 Versuche zur reversiblen Adsorption

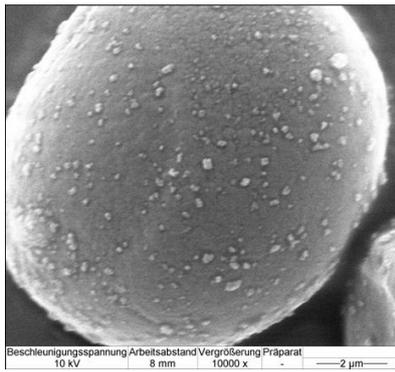


Abb. 111: REM-Aufnahme einer Mischung von 0.2% SIPERNAT® 350 mit Maisstärke bei 3 Tagen Mischzeit

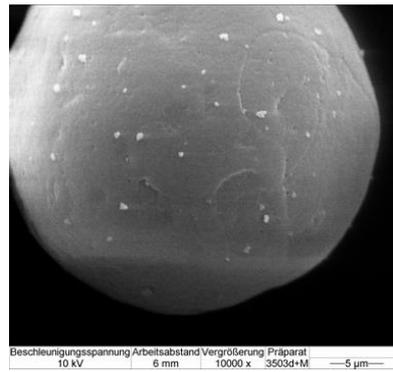


Abb. 112: REM-Aufnahme einer 3-Tage-Mischung von 0.2% SIPERNAT® 350 mit Maisstärke, die 1+3 mit Maisstärke „verdünnt“ wurde

Um zu untersuchen, ob die Adsorbate eines nanostrukturierten FRM reversibel an Maisstärke gebunden sind, wurde eine 0.2%ige Mischung von Maisstärke mit SIPERNAT® 350 3 Tage lang im Turbula®-Mischer gemischt und die Oberflächenbelegung mittels

Rasterelektronenmikroskop untersucht (resultierende Oberflächenbelegung siehe **Abb. 93**, **Abb. 96** sowie **Abb. 111**). Von dieser Mischung wurden nun 25 g mit 75 g reiner Maisstärke in ein Mischgefäß gefüllt und erneut gemischt. Nach 12 h Mischzeit wurde die Mischung rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Auswertung von 10 Bildern ergab, dass alle untersuchten Maisstärkekörner gleichmäßig mit Adsorbaten des FRM belegt waren. Die Anzahl der Adsorbate auf dem Auszählfeld hatte sich gegenüber der „unverdünnten“ Mischung auf etwa ein Viertel reduziert (siehe **Abb. 112**).

5.5 Schüttdichten und Hausner-Faktoren

Abb. 113 bis Abb. 118 zeigen den Verlauf der Schüttdichten sowie der Hausner-Faktoren binärer Mischungen der hydrophilen SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 320, 350, 120, 160, 320DS, 22S sowie Tricalciumphosphat mit Maisstärke. Da das Augenmerk der Untersuchung auf der am Zugspannungstester ermittelten Plateauphase lag, wurden nur Mischungen im Mischzeitenbereich der Plateauphase untersucht.

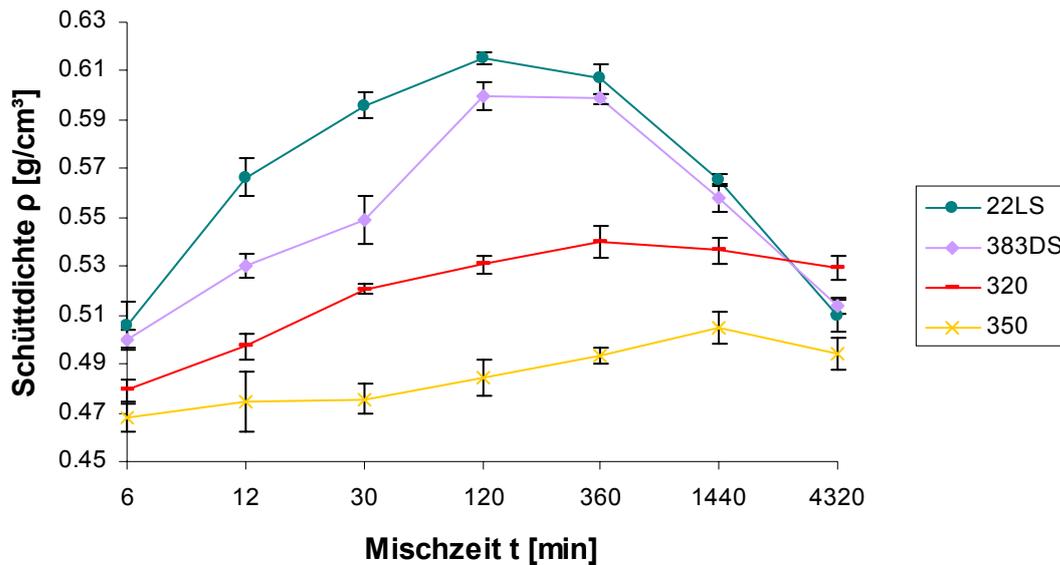


Abb. 113: Schüttdichten binärer Mischungen von 0.2% SIPERNAT® 22LS, 383DS, 320 und 350 mit Maisstärke bei Mischzeiten zwischen 6 min und 3 Tagen

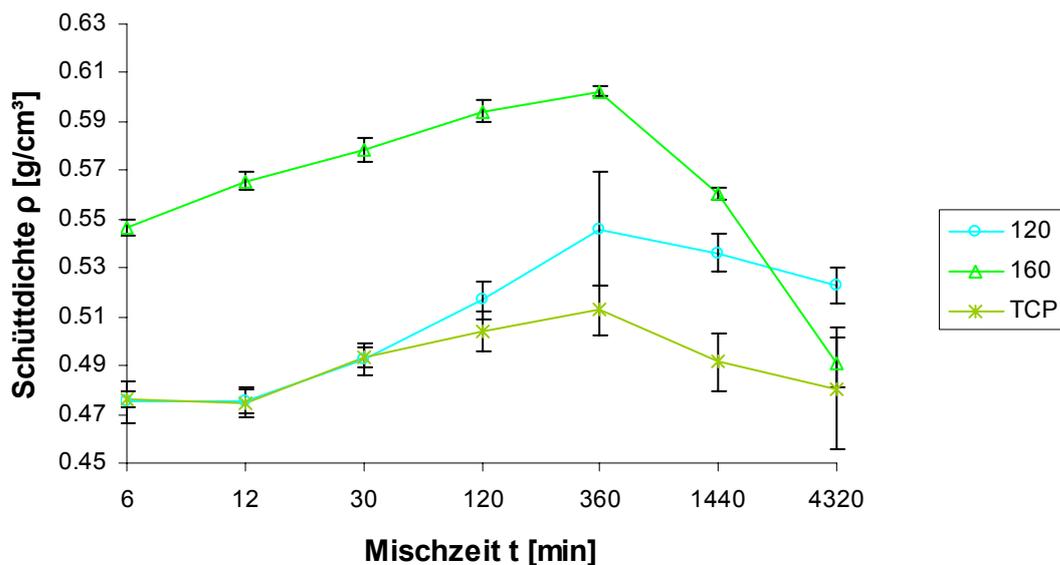


Abb. 114: Schüttdichten binärer Mischungen von 0.2% SIPERNAT® 120 und 160 sowie Tricalciumphosphat mit Maisstärke bei Mischzeiten zwischen 6 min und 3 Tagen

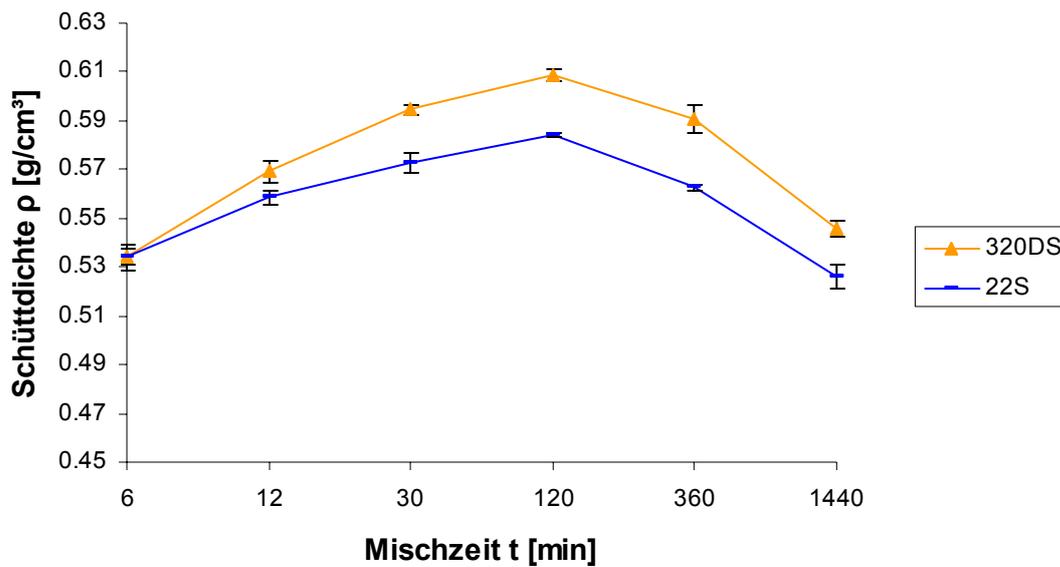


Abb. 115: Schüttdichten binärer Mischungen von 0.2% SIPERNAT® 320DS und 22S mit Maisstärke bei Mischzeiten zwischen 6 min und 1 Tag

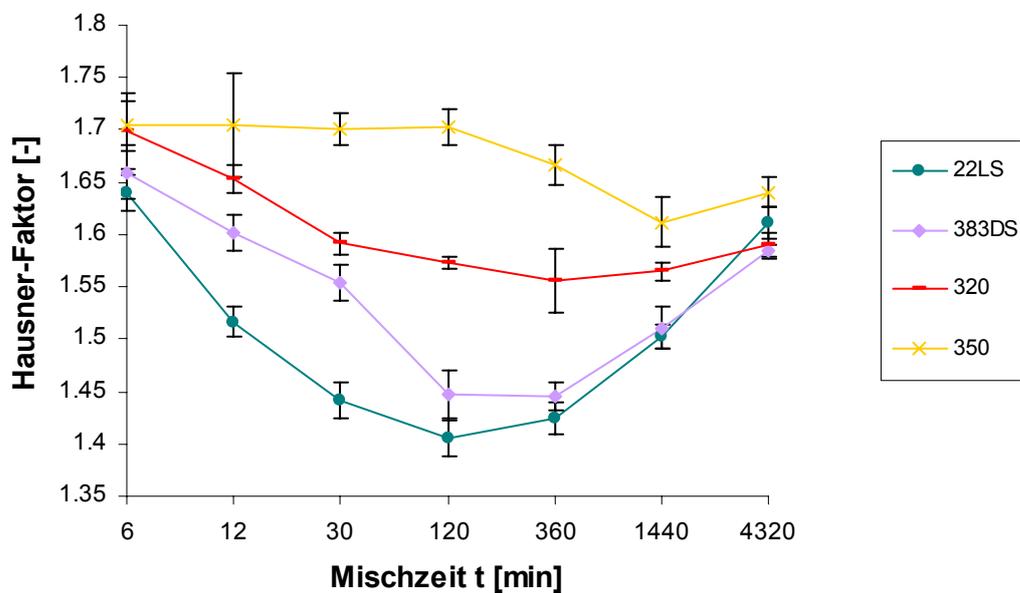


Abb. 116: Hausner-Faktoren binärer Mischungen von 0.2% SIPERNAT® 22LS, 383DS, 320 und 350 mit Maisstärke bei Mischzeiten zwischen 6 min und 3 Tagen

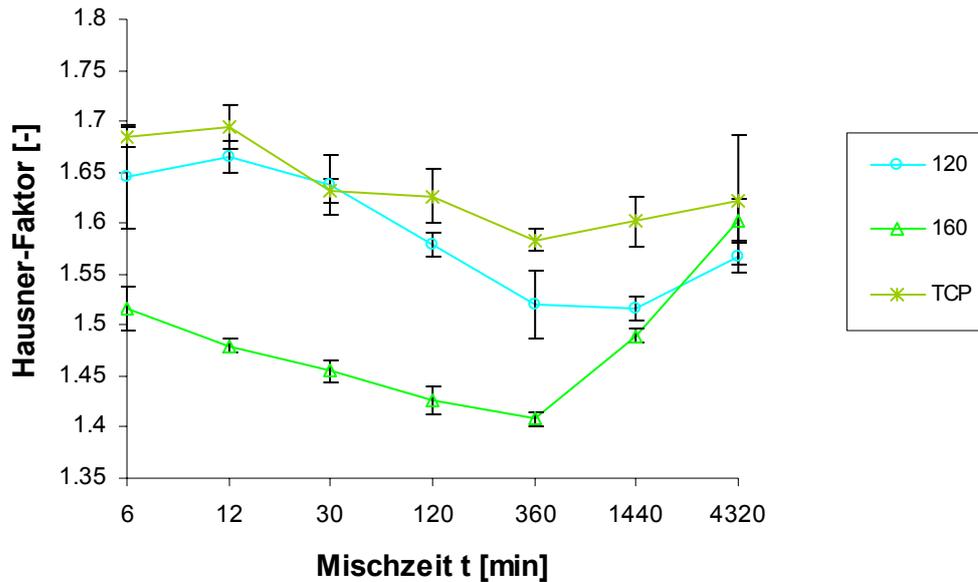


Abb. 117: Hausner-Faktoren binärer Mischungen von 0.2% SIPERNAT[®] 120 und 160 sowie Tricalciumphosphat mit Maisstärke bei Mischzeiten zwischen 6 min und 3 Tagen

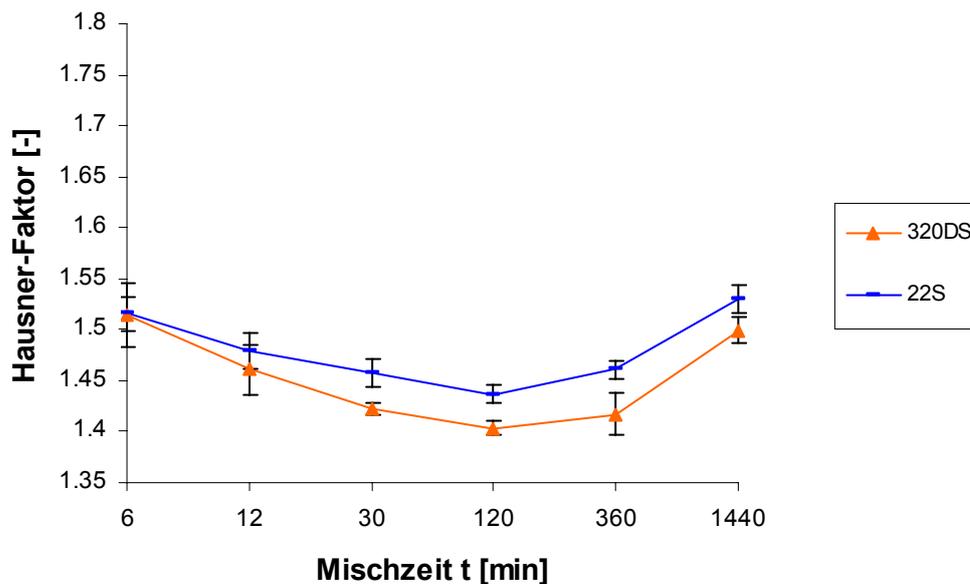


Abb. 118: Hausner-Faktoren binärer Mischungen von 0.2% SIPERNAT[®] 22S und 320DS mit Maisstärke bei Mischzeiten zwischen 6 min und 1 Tag

Der Verlauf der Schüttdichten und der Hausner-Faktoren macht für alle untersuchten Mischungen dieselbe Aussage bezüglich der Fließeigenschaften. Die SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 160, 22S und 320DS setzen sich deutlich von den übrigen SIPERNAT[®] Typen ab. Im Bereich zwischen 12 min und 6 h Mischzeit sind hier wesentlich bessere Fließeigenschaften zu erwarten als bei den übrigen FRM. Der Verlauf der Schüttdichten und Hausner-Faktoren zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei 2-6 h Mischzeit, eine „Plateauphase“ ist nicht erkenn-

bar. Nach 6 h Mischzeit weisen Schüttdichte und Hausner-Faktor auf eine Verschlechterung der Fließeigenschaften hin. Bei den SIPERNAT[®] Typen 120 und 320 sollten sich die Fließeigenschaften zwischen 12 min Mischzeit und 6 h Mischzeit ebenfalls verbessern, jedoch nicht in dem Ausmaß wie bei den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 160, 22S und 320DS. Auch hier werden bei etwa 6 h Mischzeit die besten Fließeigenschaften erwartet. Nach Überschreiten dieser Mischzeit ist mit einer Erhöhung der Kohäsivität der Proben zu rechnen. SIPERNAT[®] 350 und TCP haben über den gesamten Mischzeitbereich niedrigere Schüttdichten bzw. höhere Hausner-Faktoren als die übrigen SIPERNAT[®] Typen. Nach 3 Tagen Mischzeit scheint sich auch hier das Fließverhalten zu verschlechtern.

5.6 Porositäten der Pulverproben im Probenbehälter des Zugspannungstesters

Abb. 119 zeigt den Verlauf der Porositäten der Pulverproben im Messzylinder des Zugspannungstesters vor dem Messvorgang. Man kann erkennen, dass binäre Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS und 160 eine niedrigere Porosität bei Mischzeiten zwischen 2 min und 12 h aufweisen als Mischungen mit den SIPERNAT[®] Typen 320, 350, 120 sowie Tricalciumphosphat. Die Mischung mit SIPERNAT[®] 383DS hat bei Mischzeiten über 30 min ebenfalls eine niedrigere Porosität. Bei den SIPERNAT[®] Typen 22LS und 160 ist zudem ein Wiederanstieg der Porosität bei Mischzeiten > 6 h erkennbar.

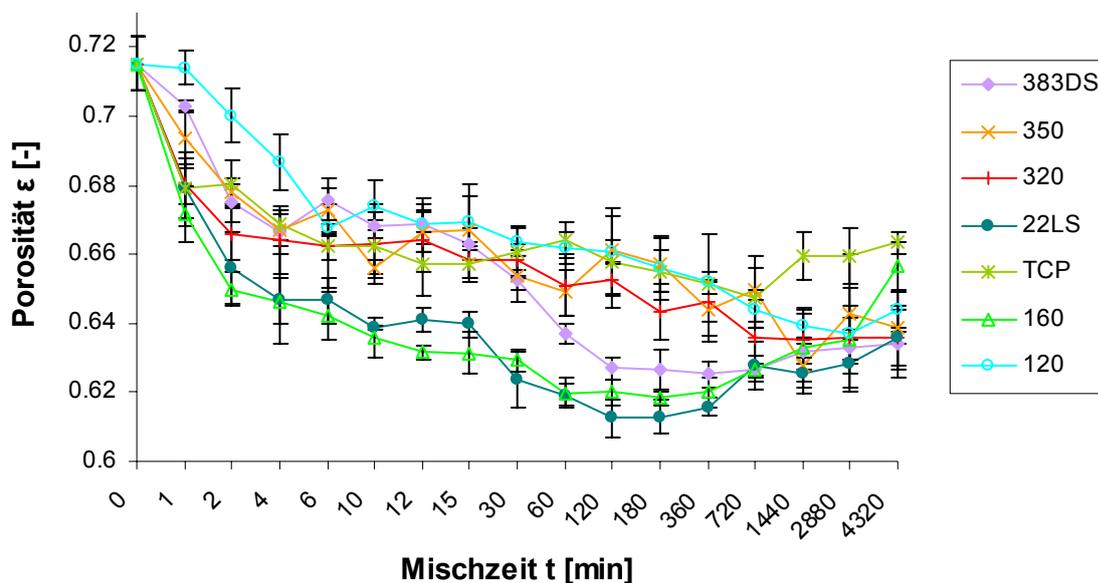


Abb. 119: Verlauf der Porosität mit der Mischzeit bei binären Mischungen von 0.2% SIPERNAT[®] 383DS, 22LS, 160, 320, 350, 120 sowie Tricalciumphosphat und Maisstärke

5.7 Messungen mit dem Ringschergerät

Für die drei mit dem Ringschergerät bei einer Verfestigungsspannung von 3 kPa vermessenen binären Mischungen aus 0.2% FRM mit Maisstärke ergaben sich folgende ff_c -Werte.

Tab. 11: Fließfähigkeit ff_c binärer Mischungen aus 0.2% SIPERNAT[®] und Maisstärke

FRM / Mischzeit	ff_c erste Messung	ff_c zweite Messung
SIPERNAT [®] 383DS / 12 min	4.6	4.5
SIPERNAT [®] 383DS / 3 h	6.2	6.5
SIPERNAT [®] 350 / 3 h	3.8	3.7

5.8 Haftkraftberechnung auf der Grundlage von Modellen

Das von Meyer¹ eingeführte 3-Punkte-Modell wurde in der Arbeit von Meyer nicht zur Berechnung von Haftkräften herangezogen. Meyer berechnete zwar die Kontaktabstände zwischen den Trägerpartikeln in Abhängigkeit vom Abstand der Rauigkeiten, es erfolgte jedoch keine Berechnung von Haftkräften in Abhängigkeit von Größe und Anzahl der Adsorbate. Zimmermann et al.¹²⁵ berechneten mit Hilfe des 3-Punkte-Modells die Haftkräfte für 3 Adsorbatgrößen in Abhängigkeit vom Adsorbatabstand, das Modell wurde jedoch nicht auf real existierende Mischungen angewandt, so dass kein Vergleich zwischen theoretischen Berechnungen und experimentellen Daten erfolgte.

Kurfeß et al.¹⁴² berechneten die Haftkräfte für 3-Punkte-Kontakte unter Berücksichtigung einer zufälligen Verteilung von Adsorbaten auf der Trägeroberfläche. Dabei wurde auch der Haftkraftbeitrag von Adsorbaten in der Nähe der 3-Punkte-Kontakte in die Berechnung der Gesamthaftkraft einbezogen. Das Augenmerk der Berechnungen lag auf der Verminderung der Haftkräfte durch zunehmende Oberflächenbelegung. Eine Veränderung der Adsorbatgrößen durch den Mischvorgang wurde nicht berücksichtigt. Da bei der Simulation der Oberflächenbelegungszunahme stets ein mit Adsorbaten belegtes Partikel mit einem unbelegten Partikel wechselwirkte, wurde nur von der Ausbildung von Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten ausgegangen (vgl. **Abb. 17**). Ein Übergang zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten wurde nicht simuliert.

Meyer¹ postulierte zwar einen Übergang von Träger-Adsorbat-Träger zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten, stellte jedoch kein Modell zur Berechnung der Haftkräfte für Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakte vor.

In diesem Kapitel werden auf der Basis des 3-Punkte-Modells Haftkraftberechnungen durchgeführt um zu zeigen, wie sich Anzahl und Größe von Adsorbaten konkret auf die Haftkräfte auswirken (Kap. 5.8.1). Anschließend soll auch der Beitrag zum Kontaktpunkt benachbarter

Adsorbate zur Haftkraft berücksichtigt werden (erweitertes 3-Punkte-Modell, Kap. 5.8.2). Dieses Modell wird dann auf real existierende Maisstärke-FRM-Mischungen angewandt, d.h. mit der ermittelten Anzahl und Größe der Adsorbate für reale Mischungen werden theoretische Haftkräfte berechnet. In Kap. 5.8.3 werden dann Modelle vorgestellt, die einen Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakt beschreiben. Mit diesen Modellen werden ebenfalls Haftkraftberechnungen durchgeführt.

5.8.1 Haftkraftberechnungen mit dem 3-Punkte-Modell

Aufgrund geometrischer Überlegungen konnte Meyer¹ den Abstand zwischen zwei Trägerpartikeln aus dem Abstand zwischen zwei Adsorbaten, sowie der Größe der Adsorbate und der Trägerpartikel berechnen (siehe Kap. 2.1.2.2.4).

$$\text{Gl. 13} \quad y = 2 \cdot \left[\sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2} - R \right]$$

R	Radius eines Trägerpartikels [m]
r	Radius eines Adsorbates [m]
y	Abstand zwischen den Trägerpartikeln [m]
x_1	halber Abstand zwischen zwei Adsorbatoberflächen [m]

Mit dem Abstand y lässt sich die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln berechnen (vgl. **Gl. 3**):

$$\text{Gl. 45} \quad F_{TT} = \frac{A_{TT} \cdot R}{12 \cdot y^2}$$

F_{TT}	van-der-Waals-Kraft zwischen zwei Trägerpartikeln [N]
A_{TT}	Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zwischen zwei Trägerpartikeln [J]

Bei der Berechnung der Haftkraft zwischen einem Adsorbat und dem Trägerpartikel muss berücksichtigt werden, dass die Normalkraft zwischen Adsorbat und Träger einen Winkel zur Zugrichtung bildet. Dieser Winkel hängt vom Abstand der Adsorbate untereinander ab.

Die Kraftkomponente der Haftkraft in Zugrichtung (y -Richtung) F_y lässt sich aus der Normalkraft zwischen Adsorbat und Träger berechnen (siehe **Abb. 120**).

$$\text{Gl. 46} \quad F_y = \sin \beta \cdot F_{AT}$$

F_{AT}	Normalkraft zwischen Adsorbat und Träger [N]
F_y	Haftkraftkomponente der Haftkraft zwischen Adsorbat und Träger in y -Richtung [N]

Aus geometrischen Überlegungen (siehe **Abb. 120**) folgt für $\sin \beta$

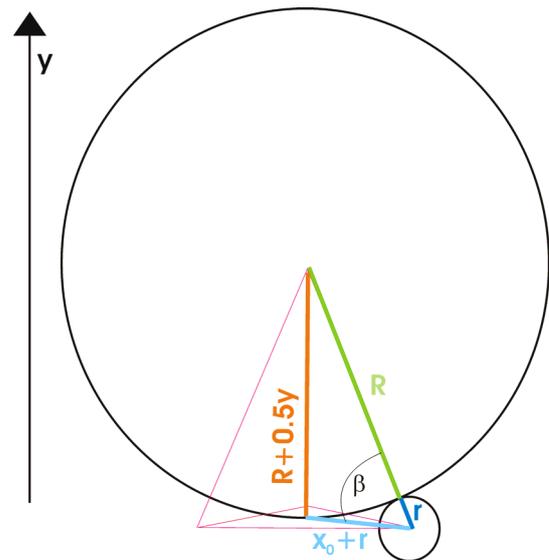


Abb. 120: Verhältnis von Normalkraft zu Haftkraft in Zugrichtung

$$\text{Gl. 47} \quad \sin \beta = \frac{R + 0.5 \cdot y}{R + r}$$

und mit **Gl. 13** für die Komponente der Haftkraft zwischen Adsorbat und Träger in y-Richtung

$$\text{Gl. 48} \quad F_y = \frac{\sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2}}{R+r} \cdot F_{AT}$$

Für die Gesamthaftkraft im 3-Punkte-Kontakt folgt somit:

$$\text{Gl. 49} \quad F_{\text{ges}} = \frac{A_{TT} \cdot R}{48 \cdot \left[\sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2} \right]^2} + 3 \cdot \left[\frac{\sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2}}{R+r} \cdot \frac{A_{AT} \cdot r \cdot R}{6 \cdot a_0^2 \cdot (r+R)} \right]$$

A_{AT} Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Träger [J]

a_0 Kontaktabstand zwischen Adsorbat und Träger [m] (soll 0.4 nm sein)

Mit **Gl. 49** kann somit bei Kenntnis der Adsorbatradien, Adsorbatabstände, Größe der Trägerpartikel und Hamakerkonstanten die Haftkraft im 3-Punkte-Kontakt für eine bestimmte Oberflächenbelegung berechnet werden. Da bei der rasterelektronenmikroskopischen Bestimmung der Oberflächenbelegung nur eine Adsorbatanzahl pro Auszählfeld ermittelt wird, muss diese noch in den entsprechenden Adsorbatabstand umgerechnet werden.

Abb. 121 zeigt eine schematische Darstellung einer gleichmäßigen Verteilung von Adsorbaten auf der Oberfläche eines Trägerpartikels. Im Durchschnitt befinden sich 0.5 Adsorbate in einem dreieckigen Areal. Die Fläche eines Dreiecks S_D beträgt

$$\text{Gl. 50} \quad S_D = \frac{[2 \cdot (x_1+r)]^2}{4} \cdot \sqrt{3}$$

mit dem halben Abstand der Adsorbatmittelpunkte x

$$\text{Gl. 51} \quad x = x_1 + r$$

folgt für die Fläche S_A auf der sich ein Adsorbat befindet

$$\text{Gl. 52} \quad S_A = 2 \cdot x^2 \cdot \sqrt{3}$$

(vgl. auch Berechnung von Kurfeß et al.¹⁴² zur Umwandlung der Parameter aus dem 3-Punkte-Modell zur Berechnung der van-der-Waals-Kraft aus der Oberflächenbelegung)

Die Anzahl n der Adsorbate, die sich auf der Fläche des Auszählfeldes S_{AF} befindet, berechnet sich hiernach zu

$$\text{Gl. 53} \quad n = \frac{S_{AF}}{S_A}$$

Mit der Größe des Auszählfeldes von $16 \mu\text{m}^2$ folgt schließlich für den halben Abstand der Adsorbatmittelpunkte x

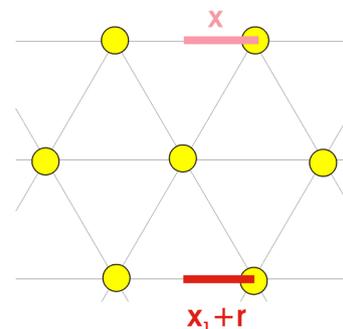


Abb. 121: Darstellung einer gleichmäßigen Verteilung von Adsorbaten auf der Oberfläche des Trägerpartikels

$$\text{Gl. 54} \quad x = \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-12}}{n \cdot \sqrt{3}}} \text{ [m}^2\text{]}$$

Mit **Gl. 54** kann nun die rasterelektronenmikroskopisch ermittelte Anzahl der Adsorbate n in den halben Adsorbatabstand $x = x_1 + r$ umgerechnet werden. Mit der Kenntnis von $x_1 + r$ kann mittels **Gl. 49** die Haftkraft im 3-Punkte-Kontakt für eine beliebige Oberflächenbelegung berechnet werden. **Abb. 122** zeigt den Verlauf der Gesamthaftkraft sowie der Haftkräfte zwischen Träger und Träger bzw. zwischen den Adsorbaten und einem Träger für unterschiedliche Adsorbatgrößen. Mit 200 Adsorbaten im Auszählfeld wurde bei dieser Berechnung eine mittlere Oberflächenbelegung gewählt. Für den Radius der Trägerpartikel wurden $11 \mu\text{m}$ (siehe Radius Maisstärke) eingesetzt. Die Hamakerkonstante wurde sowohl für die Träger als auch für die Adsorbate mit $8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ willkürlich festgelegt. Man erkennt, dass die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln erst ab einem Adsorbatradius von weniger als 5 nm eine Rolle spielt. Da die Adsorbatradien auch nach sehr langen Mischzeiten mindestens eine Größe von etwa $20\text{-}30 \text{ nm}$ aufweisen (vgl. Kap. 5.3), kann davon ausgegangen werden, dass bei mittleren Oberflächenbelegungen nur die Größe der Adsorbate für die Stärke der Haftkraft im 3-Punkte-Kontakt ausschlaggebend ist. Bei höheren Oberflächenbelegungen verschiebt sich das Haftkraftminimum sogar zu noch kleineren Adsorbatradien, d.h. die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln spielt erst bei noch kleineren Adsorbatradien als 5 nm eine Rolle. Allerdings ist zweifelhaft, ob das 3-Punkte-Modell bei hohen Oberflächenbelegungen noch gültig ist, so dass hier auf die Darstellung höherer Oberflächenbelegungen verzichtet wurde.

mittlere Oberflächenbelegung
(200 Adsorbate im Auszählfeld)

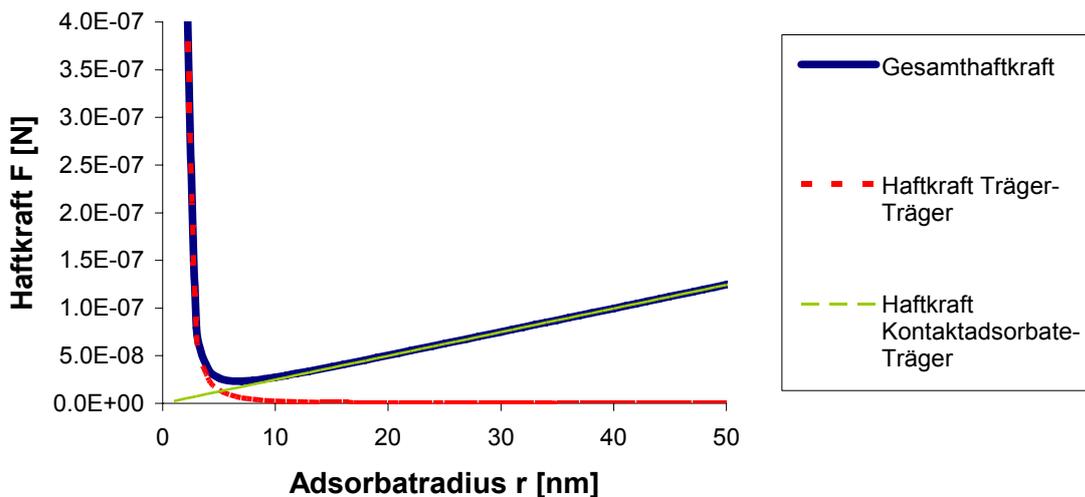


Abb. 122: Mit dem 3-Punkte-Modell berechnete Haftkräfte in Abhängigkeit vom Adsorbatradius für eine Oberflächenbelegung von 200 Adsorbaten auf einem Auszählfeld von $16 \mu\text{m}^2$

Wenn man die Oberflächenbelegung verringert (siehe **Abb. 123**), so hat die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln auch bei einer geringen Oberflächenbelegung von 30 Adsorbaten

im Auszählfeld keine Bedeutung. Bei so geringen Oberflächenbelegungen haben die Adsorbate meistens einen Radius von über 30 nm, so dass wieder nur die Größe der Adsorbate über die Stärke der Anziehung zwischen den Partikeln entscheidet. Allerdings geht man bei dem Modell von einer gleichmäßigen Oberflächenbelegung aus, während in der Realität die Adsorbate gerade bei kurzen Mischzeiten (= geringen Oberflächenbelegungen) nicht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt sind. So könnte es bei so geringen Oberflächenbelegungen noch durchaus zu direkten Träger-Träger-Kontakten kommen (vgl. Kurfeß et al.¹⁴²).

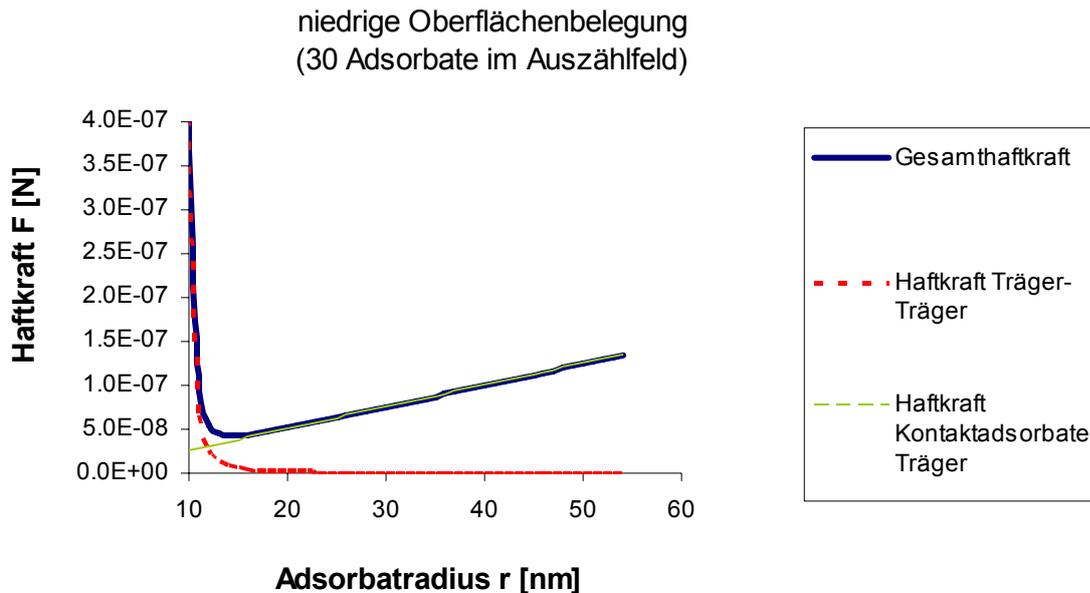


Abb. 123: Mit dem 3-Punkte-Modell berechnete Haftkräfte in Abhängigkeit vom Adsorbatriadius für eine Oberflächenbelegung von 30 Adsorbaten auf einem Auszählfeld von $16 \mu\text{m}^2$

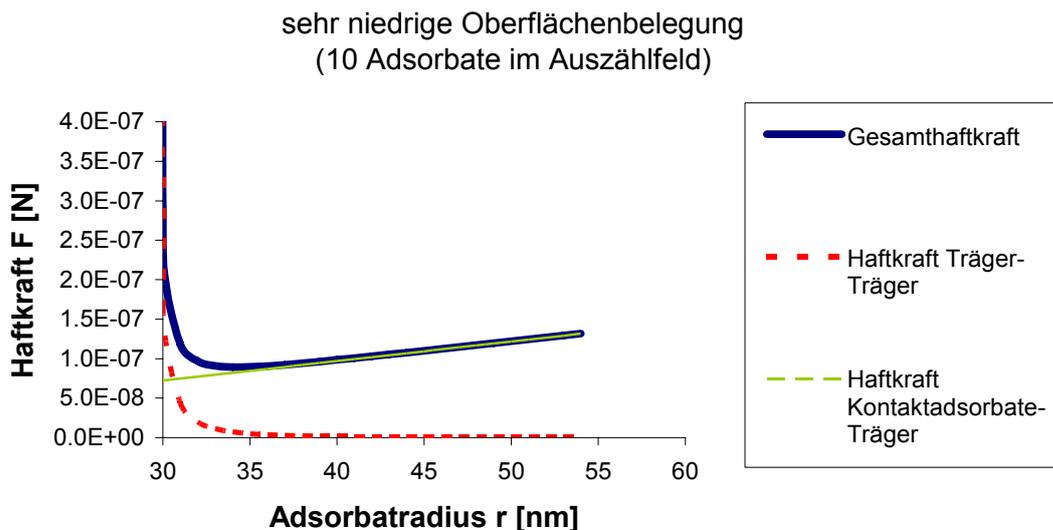


Abb. 124: Mit dem 3-Punkte-Modell berechnete Haftkräfte in Abhängigkeit vom Adsorbatriadius für eine Oberflächenbelegung von 10 Adsorbaten auf einem Auszählfeld von $16 \mu\text{m}^2$

Erst ab einer sehr geringen Oberflächenbelegung von 10 Adsorbaten im Auszählfeld kommt es zu einer nennenswerten Anziehung zwischen den Trägerpartikeln, wenn die Adsorbatri-

dien kleiner als 35 nm sind (siehe **Abb. 124**). Allerdings sind die Adsorbate bei so geringen Oberflächenbelegungen i.d.R. noch sehr groß (>35 nm Radius), da es sich bei geringen Oberflächenbelegungen meistens um Mischungen mit sehr kurzen Mischzeiten mit geringem Fragmentierungsgrad der Adsorbate handelt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass für reale Maisstärke-FRM-Mischungen wahrscheinlich nur bei sehr kurzen Mischzeiten Träger-Träger-Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Schon nach wenigen Minuten Mischzeit sollte die Kohäsion allein von der Größe der Adsorbate bestimmt werden. Werden die Adsorbate durch den Misch- und Mahlvorgang zerkleinert, verringert sich auch die Kohäsivität des Pulvers. Die Anzahl der Adsorbate auf der Maisstärkeoberfläche sollte im Gültigkeitsbereich des 3-Punkte-Modells kaum Einfluss auf die Kohäsivität des Pulvers haben. Allerdings gilt diese Aussage nur, wenn es um die Betrachtung eines isolierten 3-Punkte-Kontaktes geht. In der Nähe eines 3-Punkte-Kontaktes gibt es Nachbaradsorbate, die ebenfalls zur Haftkraft zwischen den Partikeln beitragen könnten. Dieser Einfluss von Nachbaradsorbaten wird in Kap. 5.8.2 näher besprochen. Außerdem gilt das 3-Punkte-Modell nur für Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte, bei höheren Oberflächenbelegungen wird es aber sicherlich zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten kommen. Dieser Übergang vom Gültigkeitsbereich des 3-Punkte-Modells zu anderen Modellen wird in Kap. 5.8.3 näher erläutert.

5.8.2 Erweiterung des 3-Punkte-Modells um Nachbaradsorbate

Wie schon in Kap. 5.8.1 angesprochen, können Adsorbate, die in Nachbarschaft zum 3-Punktekontakt stehen, auch in Wechselwirkung mit dem ihnen gegenüber liegenden Trägerpartikel treten. **Abb. 125** demonstriert die realen Größenverhältnisse im 3-Punkte-Kontakt. Es ist ersichtlich, dass auch Adsorbate, die sich in der Nähe des Kontaktes befinden, eine anziehende Wechselwirkung mit dem gegenüber liegenden Trägerpartikel aufweisen können. **Abb. 126** verdeutlicht die räumliche Nähe der Nachba-

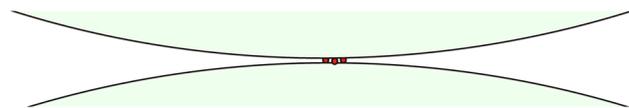


Abb. 125: Darstellung des 3-Punkte-Kontaktes mit realistischen Größen für Adsorbat und Träger ($r_{\text{Adsorbat}} = 30$ nm, $R_{\text{Träger}} = 8$ μm) bei hoher Oberflächenbelegung (Abstand der Adsorbate 60 nm)

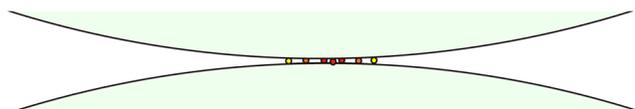


Abb. 126: Darstellung des 3-Punkte-Kontaktes mit realistischen Größen für Adsorbat und Träger ($r_{\text{Adsorbat}} = 30$ nm, $R_{\text{Träger}} = 8$ μm) incl. Nachbaradsorbate

radsorbate zum Kontaktpunkt. In Kap. 5.8.2.3 wird ermittelt, ab welcher Oberflächenbelegung Nachbaradsorbate eine Rolle für die Gesamthafkraft spielen und wie stark der Einfluss der Nachbaradsorbate sein kann.

5.8.2.1 Nachbaradsorbate 2ter Ordnung

In **Abb. 127** sind die zum Kontaktpunkt am nächsten gelegenen Nachbaradsorbate dargestellt. Diese Nachbaradsorbate sollen als „Nachbaradsorbate 2ter Ordnung“ bezeichnet werden. Um den Abstand z zwischen dem Mittelpunkt eines Nachbaradsorbates 2ter Ordnung und dem Mittelpunkt des 3-Punkte-Kontaktes zu berechnen, wird die Oberfläche des Trägerpartikels als planar angenommen. Aus geometrischen Überlegungen folgt für z :

$$\text{Gl. 55} \quad z = \frac{4 \cdot x}{3} \sqrt{3}$$

x halber Abstand zwischen zwei Adsorbatmittelpunkten [m]

Um den Abstand b (siehe **Abb. 128**) zwischen der Oberfläche des Adsorbates 2ter Ordnung und der Oberfläche des gegenüber liegenden Trägerpartikels zu berechnen, muss zuerst der Abstand m des Adsorbatmittelpunktes zur Schnittebene zwischen den beiden Trägerpartikeln berechnet werden. Aus geometrischen Überlegungen folgt:

$$\text{Gl. 56} \quad (R + 0.5y - m)^2 + a^2 = (R + r)^2$$

sowie

$$\text{Gl. 57} \quad a^2 + m^2 = z^2$$

Einsetzen von **Gl. 57** in **Gl. 56** und Auflösen nach m ergibt:

$$\text{Gl. 58} \quad m = \frac{(0.5y)^2 + Ry + z^2 - r^2 - 2Rr}{2 \cdot (R + 0.5y)}$$

Aus weiteren geometrischen Überlegungen folgt für den Abstand b der Adsorbatoberfläche zur Trägeroberfläche:

$$\text{Gl. 59} \quad a^2 + (R + 0.5y + m)^2 = (R + r + b)^2$$

Einsetzen von **Gl. 59** in **Gl. 57** ergibt schließlich für

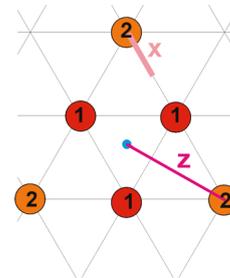


Abb. 127: Darstellung von Kontaktsorbaten (1), den nächstgelegenen Nachbaradsorbaten (2) sowie dem Abstand z zwischen Nachbaradsorbat (2) und Mittelpunkt des 3-Punkte-Kontaktes

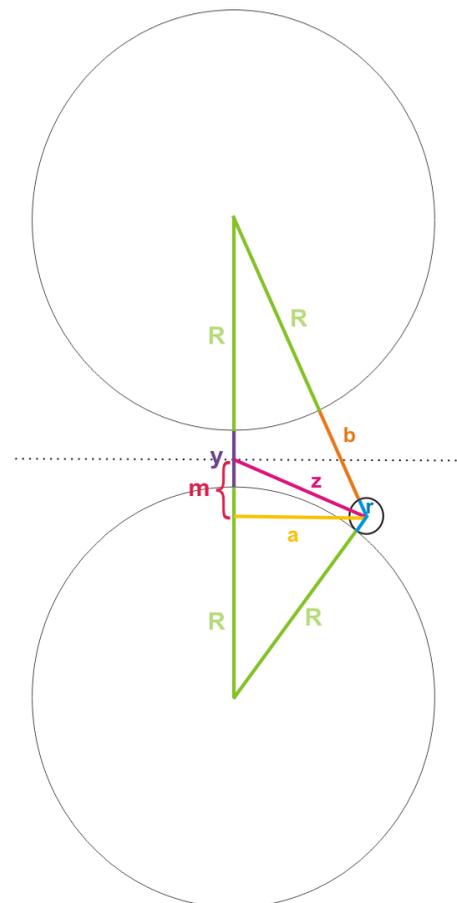


Abb. 128: Darstellung eines Nachbaradsorbates 2ter Ordnung im 3-Punkte-Kontakt

den Abstand b :

$$\text{Gl. 60} \quad b = \sqrt{(R + 0.5y + m)^2 - m^2 + z^2} - R - r$$

Setzt man noch **Gl. 58** für m , **Gl. 55** für z und **Gl. 13** für y in **Gl. 60** kann man aus den Radien von Adsorbat und Träger sowie dem Abstand der Adsorbate die Entfernung b zwischen den Adsorbaten 2ter Ordnung und dem gegenüber liegenden Träger berechnen.

Die Haftkraftkomponente in y -Richtung der Normalkraft zwischen Adsorbat 2ter Ordnung und Träger berechnet sich aus geometrischen Überlegungen (vgl. Überlegungen auf S.101) zu:

$$\text{Gl. 61} \quad F_{y2} = \frac{(R + 0.5y + m)}{(R + r + b)} \cdot F_{A2T}$$

F_{y2} Haftkraftkomponente der Haftkraft zwischen Adsorbat 2ter Ordnung und Träger in y -Richtung [N]

F_{A2T} Normalkraft zwischen Adsorbat 2ter Ordnung und gegenüber liegendem Trägerpartikel [N]

5.8.2.2 Nachbaradsorbate 3ter Ordnung

Für die Berechnung des Abstandes der Oberfläche eines Nachbaradsorbates 3ter Ordnung gelten die selben geometrischen Überlegungen wie in **Abb. 128**. Einzig der Abstand z zwischen dem Adsorbatmittelpunkt und dem Mittelpunkt des 3-Punkte-Kontaktes muss neu berechnet werden. Für den Abstand z' zwischen dem Mittelpunkt eines Adsorbates 3ter Ordnung und dem Mittelpunkt des 3-Punkte-Kontaktes gilt nach geometrischen Überlegungen:

$$\text{Gl. 62} \quad z' = \sqrt{\frac{28}{3}} x^2$$

Analog den Berechnungen in Kap. 5.8.2.1 gilt für den Abstand des Adsorbatmittelpunktes zur Schnittebene zwischen den Trägerpartikeln m' (siehe auch **Abb. 128**):

$$\text{Gl. 63} \quad m' = \frac{(0.5y)^2 + Ry + z'^2 - r^2 - 2Rr}{2 \cdot (R + 0.5y)}$$

sowie für den Abstand zwischen der Oberfläche des Adsorbates 3ter Ordnung b' :

$$\text{Gl. 64} \quad b' = \sqrt{(R + 0.5y + m')^2 - m'^2 + z'^2} - R - r$$

und für die Haftkraftkomponente der Haftkraft zwischen einem Adsorbat 3ter Ordnung und dem Träger in y -Richtung F_{y3} :

$$\text{Gl. 65} \quad F_{y3} = \frac{(R + 0.5y + m')}{(R + r + b')} \cdot F_{A3T}$$

F_{y3} Haftkraftkomponente der Haftkraft zwischen Adsorbat 3ter Ordnung und Träger in y -Richtung [N]

F_{A3T} Normalkraft zwischen Adsorbat 3ter Ordnung und gegenüberliegendem Trägerpartikel [N]

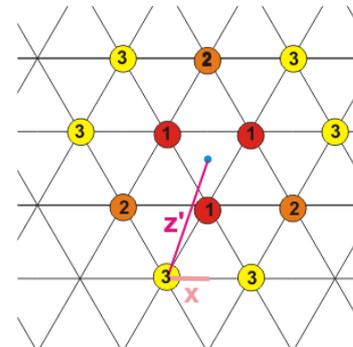


Abb. 129: Darstellung von Kontaktadsorbaten (1), Adsorbaten 2ter Ordnung (2), Adsorbaten 3ter Ordnung sowie des Abstandes z' zwischen Adsorbat 3ter Ordnung (3) und Mittelpunkt des 3-Punkte-Kontaktes

5.8.2.3 Berechnung von Haftkräften unter Berücksichtigung von Nachbaradsorbaten

Um den Einfluss der Nachbaradsorbate auf die Haftkraft im 3-Punkte-Kontakt zu ermitteln, wurden die mit dem 3-Punkte-Modell berechneten Haftkräfte ohne Nachbaradsorbate („Gesamthaftkraft nur Kontaktadsorbate“) mit den Haftkräften verglichen, die mit dem um Nachbaradsorbate erweiterten 3-Punkte-Modell berechnet wurden (siehe **Abb. 130**).

Man erkennt, dass die Nachbaradsorbate sogar bei 1000 Adsorbaten im Auszählfeld keinen erwähnenswerten Beitrag zur Gesamthaftkraft leisten.

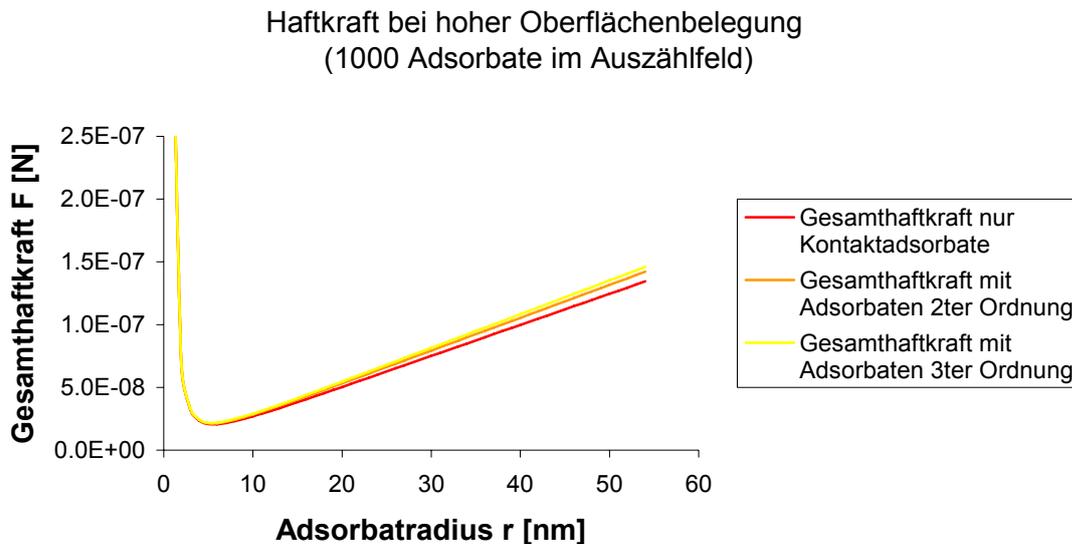


Abb. 130: Haftkraftberechnungen mit dem erweiterten 3-Punkte-Modell bei einer Oberflächenbelegung von 1000 Adsorbaten auf $16 \mu\text{m}^2$

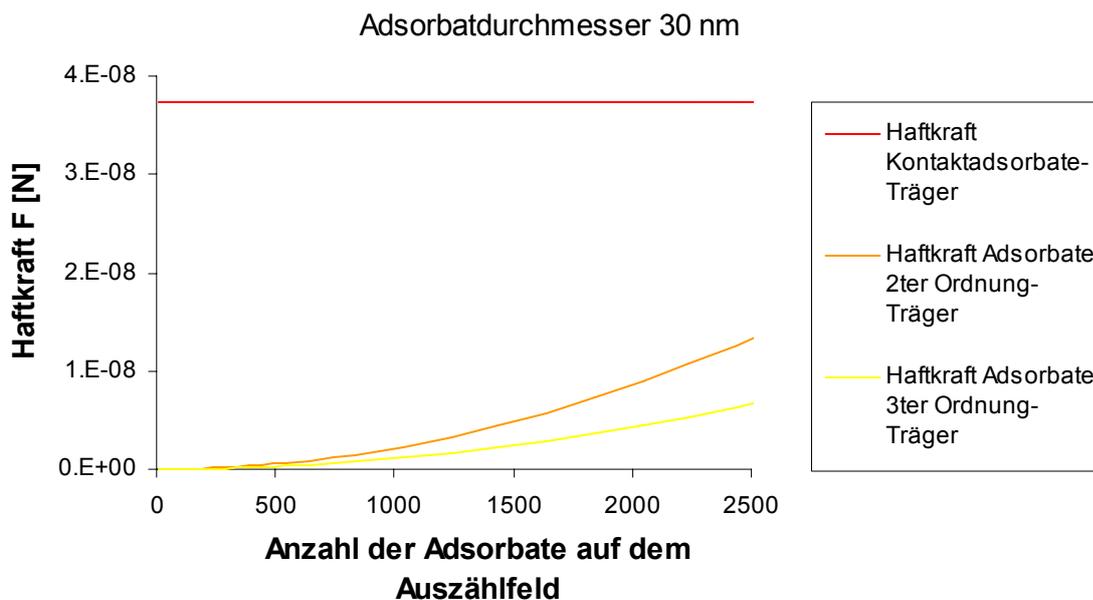


Abb. 131: Haftkraftberechnungen mit dem 3-Punkte-Modell bei einem Adsorbatdurchmesser von 30 nm

In **Abb. 131** erkennt man, dass Nachbaradsorbate für eine konstante Adsorbatgröße von 30 nm erst ab etwa 2000 Adsorbaten im Auszählfeld eine nennenswerte Haftkrafteerhöhung bewirken können. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Berechnungen von Kurfeß et al.¹⁴², die einen nur geringen Beitrag von Nachbaradsorbaten zur Gesamthaftkraft vorhersagen.

Zusammenfassend betrachtet zeigen die Berechnungen, dass Nachbaradsorbate zwar zu einer Fließfähigkeitsverschlechterung bei hohen Oberflächenbelegungen beitragen können, das Modell aber nicht ausreicht um die oft starke Verschlechterung der Fließeigenschaften bei langen Mischzeiten zu erklären. Darüber hinaus sollte bei so hohen Oberflächenbelegungen das 3-Punkte-Modell keine Gültigkeit mehr besitzen, da es zu einem Übergang zu Adsorbat-Adsorbat-Kontakten kommen sollte. Allerdings wurden bei den Berechnungen nur die nächsten Nachbaradsorbate berücksichtigt, es wurde von einer gleichmäßigen Oberflächenbelegung ausgegangen und die Trägerpartikel sollten perfekt rund sein. Man kann sich gut vorstellen, dass bei unregelmäßiger geformten Trägerpartikeln mit z.T. planen Flächen der Einfluss von Nachbaradsorbaten größer sein könnte. Auch bei unterschiedlich großen Adsorbaten könnte es zu deutlich mehr Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten und den Trägerpartikeln kommen.

Pahl und Wicke¹⁴ schätzten die Anzahl der möglichen über Rauigkeiten übertragenen Kontakte mittels **Gl. 16** (siehe Kap. 2.1.2.2.5) ab. Berechnet man analog Pahl und Wicke die Anzahl der möglichen Rauigkeiten im Kontaktbereich zweier kugelförmiger Partikel für den in dieser Arbeit betrachteten Größenordnungsbereich erhält man eine beachtliche Anzahl von möglichen Kontakten zwischen Rauigkeiten (Adsorbaten) und dem gegenüber liegenden Partikel (siehe **Tab. 12**). Mit dem Modell nach Pahl und Wicke ließe sich also die bei langen Mischzeiten beobachtete Verschlechterung der Fließeigenschaften durchaus erklären.

Tab. 12: Berechnung der möglichen Adsorbat-Träger-Kontakte in der Kontaktzone mit dem Modell nach Pahl und Wicke¹⁴ (**Gl. 16**)

Radius des Adsorbates [nm]	Anzahl der möglichen Adsorbat-Träger-Kontakte in der Kontaktzone
70	63
60	73
50	88
40	110
30	147
20	220

5.8.2.4 Berechnung der Haftkräfte für reale Maisstärke-FRM-Mischungen auf der Grundlage des erweiterten 3-Punkte-Modells

Bei allen untersuchten Pulvermischungen wurde die rasterelektronenmikroskopisch ermittelte Anzahl der Adsorbate im Auszählfeld mit **Gl. 54** in Adsorbatabstände umgerechnet. **Gl. 66** erlaubt dann die Berechnung der Haftkräfte im 3-Punkte-Kontakt unter Berücksichtigung von Nachbaradsorbaten.

$$\text{Gl. 66} \quad F_{\text{ges}} = \frac{A_{\text{TT}} \cdot R}{48 \cdot \left[\sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2} \right]^2} + 3 \cdot \left[\frac{\sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2}}{R+r} \cdot \frac{A_{\text{AT}} \cdot r \cdot R}{6 \cdot a_0^2 \cdot (r+R)} \right] \\
 + 3 \cdot \left[\frac{R+0.5y+m}{R+r+b} \cdot \frac{A_{\text{AT}} \cdot r \cdot R}{6 \cdot b^2 \cdot (r+R)} \right] + 6 \cdot \left[\frac{R+0.5y+m'}{R+r+b'} \cdot \frac{A_{\text{AT}} \cdot r \cdot R}{6 \cdot b'^2 \cdot (r+R)} \right]$$

Abb. 132 bis **Abb. 135** zeigen den Verlauf der so mittels des 3-Punkte-Modells berechneten Haftkraft für reale binäre Mischungen aus Maisstärke und FRM. Bei allen Berechnungen wurde in Analogie zu Zimmermann et al.¹²⁵ sowohl für das FRM als auch für den Träger Maisstärke eine fiktive Hamakerkonstante von $8 \cdot 10^{-19}$ [J] gewählt. Die absolute Größe der Hamakerkonstante ist für den qualitativen Verlauf der Haftkräfte im 3-Punkte-Modell nicht von Bedeutung. Erst bei einem Übergang des Modells zu einem Modell das den Kontakt zwischen zwei Adsorbaten beschreibt (vgl. Kap. 5.8.3) würde es auf den absoluten Wert der Hamakerkonstante für Maisstärke und das FRM ankommen.

Bei dem hydrophoben SIPERNAT[®] D17 und Tricalciumphosphat hat die Hamakerkonstante möglicherweise einen anderen Wert als bei den übrigen hydrophilen SIPERNAT[®] Typen. Deshalb sollten die berechneten Haftkräfte für diese Materialien nicht mit den theoretischen Haftkräften der Mischungen mit hydrophilen SIPERNAT[®] Typen verglichen werden.

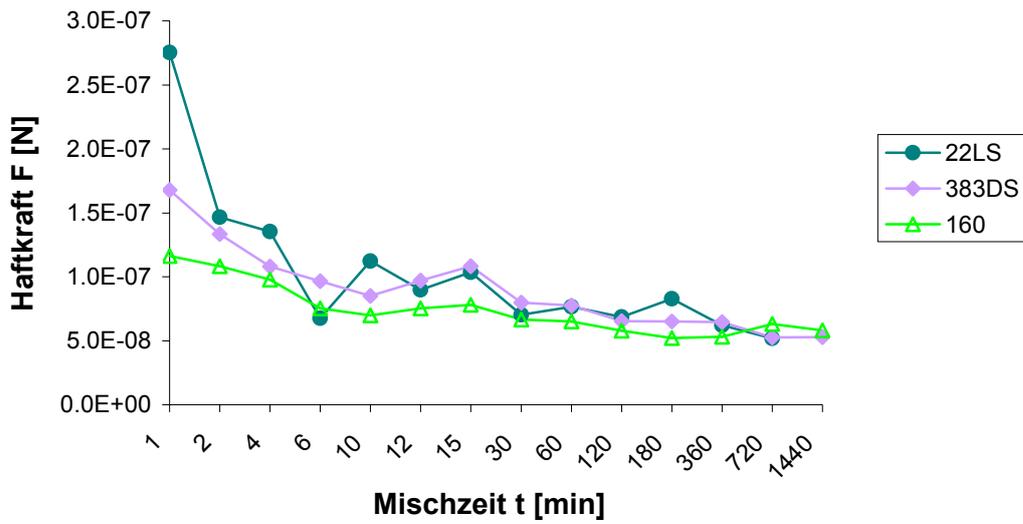


Abb. 132: Mittels des erweiterten 3-Punkte-Modells berechnete Haftkraft für Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS und 160

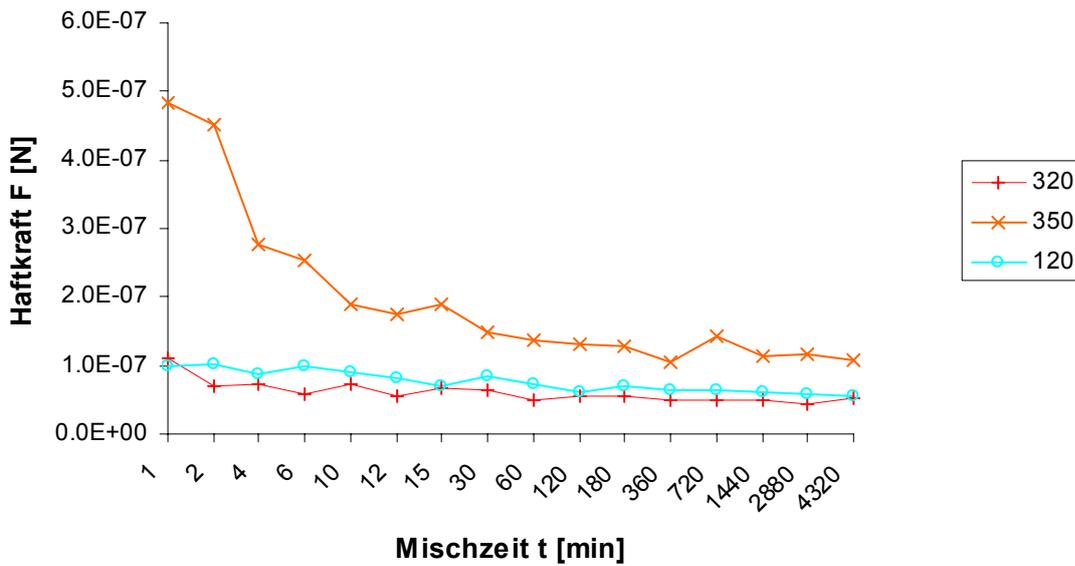


Abb. 133: Mittels des erweiterten 3-Punkte-Modells berechnete Haftkraft für Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 320, 350 und 120

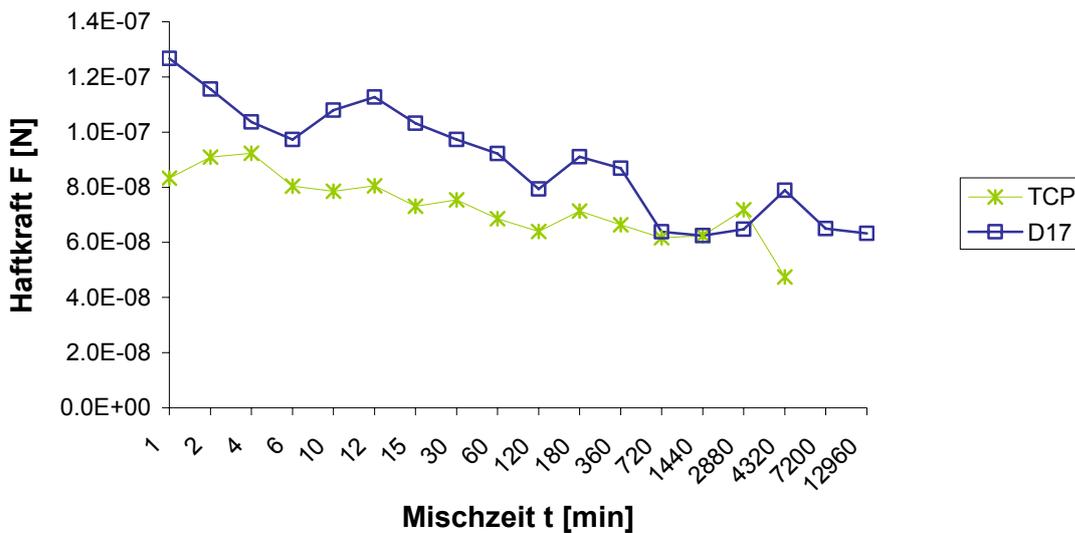


Abb. 134: Mittels des erweiterten 3-Punkte-Modells berechnete Haftkraft für Mischungen von Maisstärke mit SIPERNAT® D17 und Tricalciumphosphat

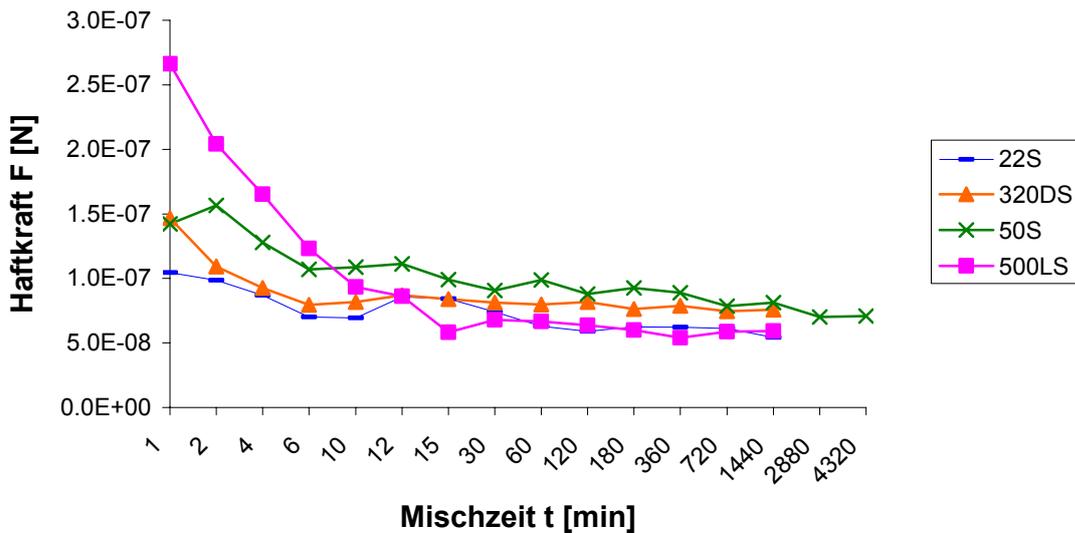


Abb. 135: Mittels des erweiterten 3-Punkte-Modells berechnete Haftkraft für Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 22S, 320DS, 50S und 500LS. Rohdaten zur Oberflächenbelegung stammen aus der Arbeit von Müller¹²¹.

Der Vergleich der berechneten Haftkräfte mit den Adsorbatdurchmessern (siehe Kap. 5.3) zeigt, dass die berechnete Haftkraft vorwiegend durch die Größe der Adsorbate determiniert wird. Je kleiner die Adsorbate, desto geringer ist die mittels des erweiterten 3-Punkte-Modells errechnete Haftkraft. Bei allen untersuchten Mischungen ist schon nach 1 Minute Mischzeit die Oberflächenbelegung so hoch, dass sich stabile 3-Punkt-Kontakte ausbilden können. Ohne Berücksichtigung einer statistischen Verteilung der Adsorbate auf der Trägeroberfläche spielen somit Träger-Träger-Wechselwirkungen zu keinem Zeitpunkt eine Rolle.

5.8.3 Modelle zur Beschreibung von Adsorbat-Adsorbat-Kontakten

Meyer¹ postulierte aufgrund des Ausmaßes der Oberflächenbelegung für eine Mischung von 0.2% AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke ab 3 h Mischzeit einen Übergang von Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten zu Adsorbat-Adsorbat-Kontakten. Meyer erklärte damit die weitere Reduktion der Zugspannung, die ein Minimum nach 6 bis 12 h aufwies. Es wurde vermutet, dass die Zugspannungsreduktion mit einer Verringerung der Kontaktfläche zwischen den Partikeln einhergeht. Allerdings wurde diese Erklärung bislang nicht rechnerisch bewiesen und es wurden keine Modelle vorgestellt, die Adsorbat-Adsorbat-Kontakte beschreiben. In diesem Kapitel sollen zwei Modelle angeführt werden, mit denen sich Haftkräfte für Adsorbat-Adsorbat-Kontakte berechnen lassen.

5.8.3.1 Adsorbat-Adsorbat-Pyramiden-Modell

Da ein einziger Kontakt zwischen zwei Adsorbaten nicht stabil wäre, wurde in Analogie zum 3-Punkte-Modell nach Meyer¹ ein Modell entwickelt, das zu stabilen Kontakten führt (siehe **Abb. 136**).

Die Haftkraft im Pyramidenkontakt setzt sich zusammen aus den Haftkräften zwischen den Trägern, zwischen den Adsorbaten und den gegenüber liegenden Trägern sowie zwischen dem Adsorbat an der Pyramidenspitze (S) und den Adsorbaten an der Pyramidenbasis (B).

Um die Haftkraft zwischen Adsorbat S und dem gegenüber liegenden Träger zu berechnen, muss der Abstand zwischen den Oberflächen der Körper ermittelt werden. Der Abstand setzt sich in diesem Fall zusammen aus dem Abstand y_1 zur Schnittebene zwischen den Trägern und dem halben Abstand zwischen den Trägern y_2 (siehe **Abb. 137**). Analog den Berechnungen beim 3-Punkte-Modell (vgl. Kap. 5.8.1) berechnet sich y_1 wie der halbe Abstand im 3-Punkte-Modell mit der Abweichung dass der Radius des Trägers R durch den Radius des Adsorbates r ersetzt wird (vgl. **Gl. 13**):

$$\text{Gl. 67} \quad y_1 = \sqrt{(r+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2} - r = \sqrt{4r^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2} - r$$

Der Abstand von der Schnittebene zur Oberfläche des Trägers y_2 berechnet sich wie der halbe Abstand zwischen den Trägerpartikeln im 3-Punkte-Modell:

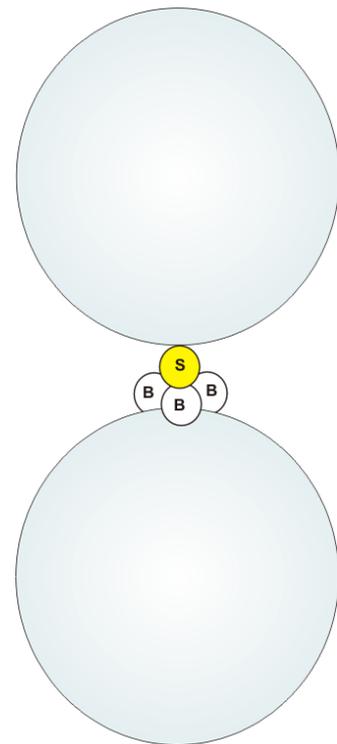


Abb. 136: Adsorbat-Adsorbat-Pyramiden-Modell

$$\text{Gl. 68} \quad y_2 = \sqrt{(r+R)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1+r)^2} - R$$

Der Abstand zwischen den Adsorbaten an der Pyramidenbasis und der gegenüber liegenden Trägeroberfläche ist unter der vereinfachenden Annahme, dass die Trägeroberfläche in diesem begrenzten Bereich als planar angesehen werden kann, derselbe wie der Abstand zwischen Adsorbat S und dem gegenüber liegenden Träger:

$$\text{Gl. 69} \quad y_{AT} = y_1 + y_2$$

y_{AT} Abstand zwischen einem Adsorbat und der gegenüber liegenden Trägeroberfläche [m]

Somit berechnet sich die Haftkraft zwischen einem Adsorbat und dem gegenüber liegenden Träger F_{AT} zu:

$$\text{Gl. 70} \quad F_{AT} = \frac{A_{AT}}{6 \cdot y_{AT}^2} \cdot \frac{r \cdot R}{r+R}$$

Da die Adsorbate B im Pyramiden-Modell sehr nahe beim Kontaktpunkt liegen kann der Beitrag der Haftkraft in y-Richtung als gleich groß mit der Normalkraft zwischen den Adsorbaten und dem Träger angenommen werden.

Für den Abstand zwischen den Trägern y_{TT} gilt:

$$\text{Gl. 71} \quad y_{TT} = y_{AT} + 2r$$

Somit gilt für die Haftkraft zwischen den Trägern F_{TT} :

$$\text{Gl. 72} \quad F_{TT} = \frac{A_{TT} \cdot R}{12 \cdot (y_{AT} + 2r)^2}$$

Bei der Berechnung der Haftkraft zwischen den Adsorbaten B und Adsorbat S muss wieder die Haftkraftkomponente in y-Richtung ermittelt werden. Aus geometrischen Überlegungen heraus gilt:

$$\text{Gl. 73} \quad \frac{F_{AAy}}{F_{BS}} = \frac{r + y_1}{2r}$$

F_{AAy} Haftkraftkomponente der Haftkraft zwischen den Adsorbaten B und dem Adsorbat S in y-Richtung [N]

F_{BS} Normalkraft zwischen den Adsorbaten B und dem Adsorbat S [N]

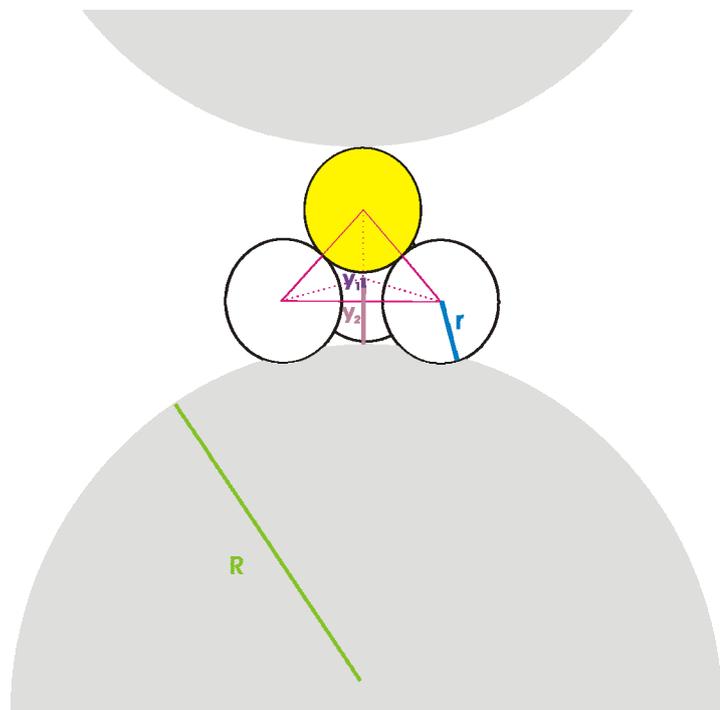


Abb. 137: Ausschnitt aus dem Adsorbat-Adsorbat-Pyramiden-Modell

Für die Haftkraft zwischen den Adsorbaten B und dem Adsorbat S gilt dann:

$$\text{Gl. 74} \quad F_{\text{AAy}} = \frac{(r + y_1) \cdot A_{\text{AA}}}{24 \cdot a_0^2}$$

Die Gesamthaftkraft im Pyramiden-Kontakt F_{Pyr} berechnet sich aus den einzelnen Haftkräften zwischen den Adsorbaten und den Trägern:

$$\text{Gl. 75} \quad F_{\text{Pyr}} = 2 \cdot \left[\frac{A_{\text{AT}}}{6 \cdot y_{\text{AT}}^2} \cdot \frac{r \cdot R}{r + R} \right] + \frac{A_{\text{TT}} \cdot R}{12 \cdot (y_{\text{AT}} + 2r)^2} + 3 \cdot \left[\frac{(r + y_1) \cdot A_{\text{AA}}}{24 \cdot a_0^2} \right]$$

Der Gültigkeitsbereich des Pyramiden-Modells wird durch zwei Zustände begrenzt; wenn die Adsorbate zu weit auseinander liegen, entstehen keine Adsorbat-Doppelschichten, sondern das 3-Punkte-Modell wird gültig. Dies ist der Fall wenn $r < x_0$ (siehe **Abb. 138**) bzw. wenn

$$\text{Gl. 76} \quad 2r < \frac{x_1 + r}{0.5\sqrt{3}}$$

Der andere Extremfall, ab dem das Pyramiden-Modell nicht mehr anwendbar ist, ist die Überlappung der Adsorbate. Dies wäre der Fall wenn $x_1 < 0$.

Abb. 139 zeigt den Verlauf der Haftkräfte mit dem Adsorbatradius für eine Oberflächenbelegung von 10000 Adsorbaten im Auszählfeld. Nur bei so hohen Oberflächenbelegungen ist das Pyramiden-Modell bei kleineren Adsorbatradien rechnerisch gültig. Das Modell geht aber davon aus, dass alle Adsorbate gleich groß und gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sind. Da dies in der Realität nicht der Fall ist, sollte das Pyramiden-Modell für reale Mischungen schon bei kleineren Oberflächenbelegungen gültig sein (siehe auch **Abb. 213**). Aus **Abb. 139** wird ersichtlich, dass im Pyramiden-Modell nur die Haftkraft zwischen den Adsorbaten für die Gesamthaftkraft verantwortlich ist. **Abb. 140** zeigt, dass die Haftkraft zwischen den Adsorbaten ab dem Überschreiten einer gewissen Grenzoberflächenbelegung zunächst steil mit der Anzahl der Adsorbate ansteigt.

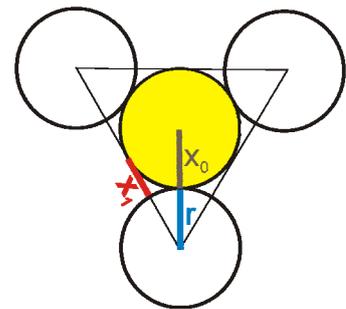


Abb. 138: Beginn des Gültigkeitsbereiches des 3-Punkte-Modells

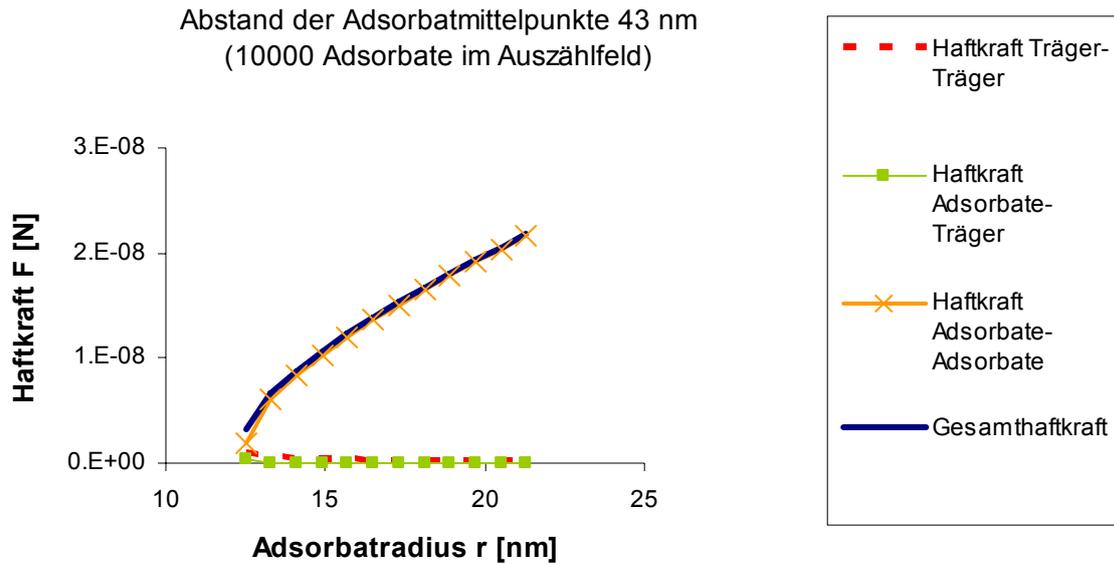


Abb. 139: Verlauf der Haftkräfte mit dem Adsorbatradius im Pyramiden-Modell

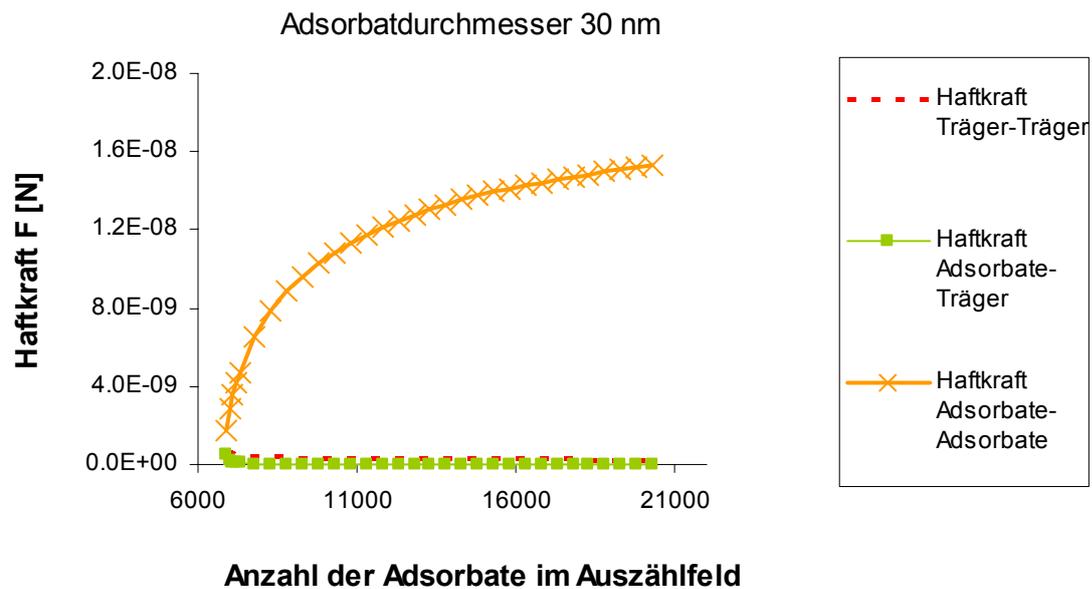


Abb. 140: Haftkraft im Pyramidenmodell bei einem Adsorbatdurchmesser von 30 nm

In **Abb. 141** ist nur der Verlauf der Haftkräfte zwischen Adsorbat und Träger sowie zwischen den Trägern dargestellt. Man kann erkennen, dass diese ohnehin sehr geringen Kräfte schnell mit zunehmender Oberflächenbelegung abnehmen.

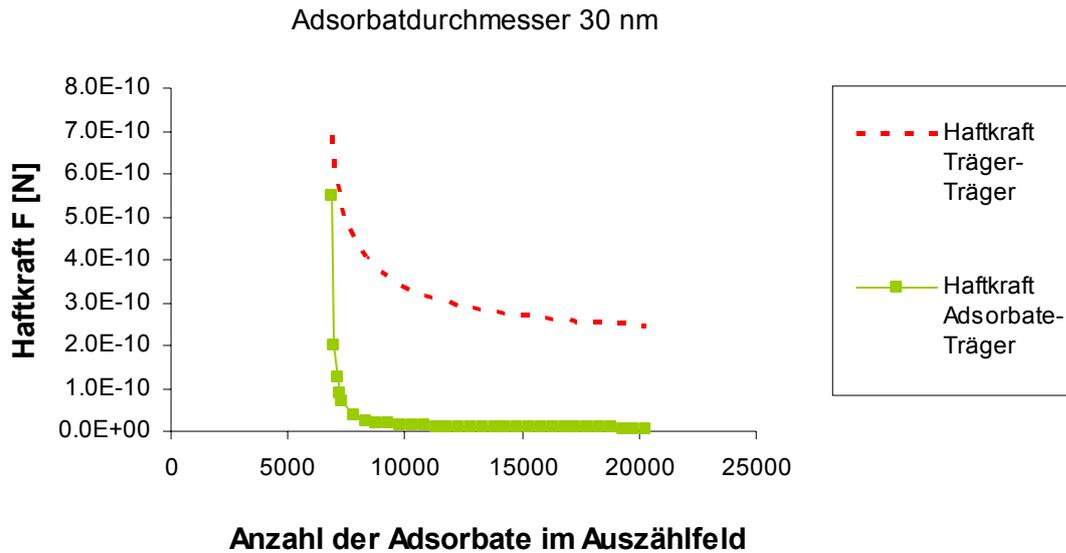


Abb. 141: Haftkräfte im Pyramiden-Modell bei einem Adsorbatdurchmesser von 30 nm

In **Abb. 142** ist der Verlauf der Haftkräfte mit der Oberflächenbelegung bei relativ großen Adsorbaten (70 nm Durchmesser) dargestellt. Hier beginnt der Anstieg der Gesamthaftkraft schon bei Oberflächenbelegungen von etwa 1300 Adsorbaten im Auszählfeld. Dies entspricht schon fast dem Größenordnungsbereich für den Wiederanstieg der Haftkräfte bei realen Maisstärke-FRM-Mischungen.

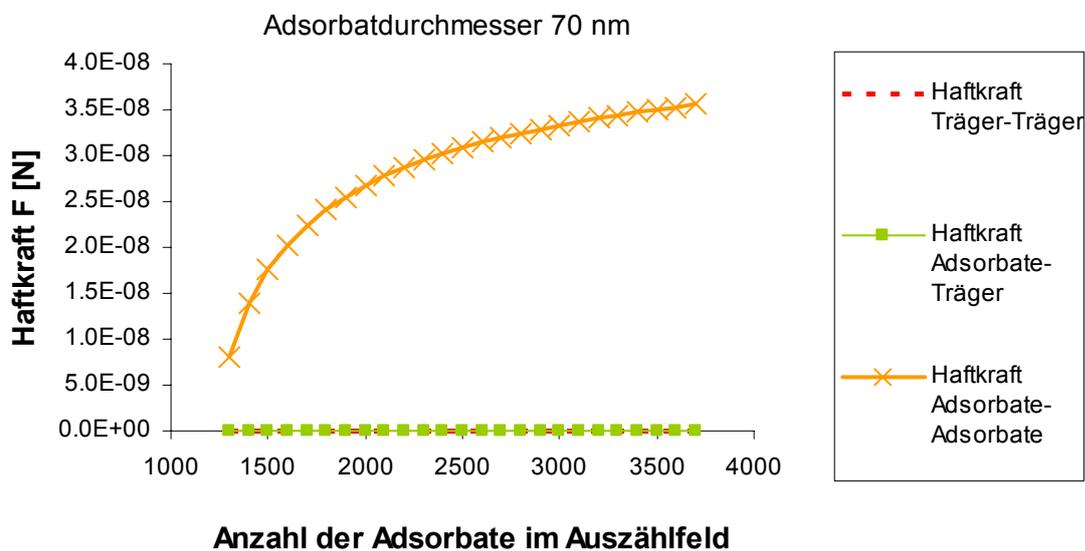


Abb. 142: Haftkraft im Pyramidenmodell bei einem Adsorbatdurchmesser von 70 nm

Vergleicht man den Anstieg der Gesamthaftkraft mit steigender Oberflächenbelegung bei unterschiedlichen Adsorbatdurchmessern (siehe **Abb. 143**), so erkennt man, dass die Gesamthaftkraft umso schneller und stärker ansteigt, je größer die Adsorbate sind. Je kleiner die Adsorbate sind, desto weiter ist der Gültigkeitsbereich des Pyramiden-Modells.

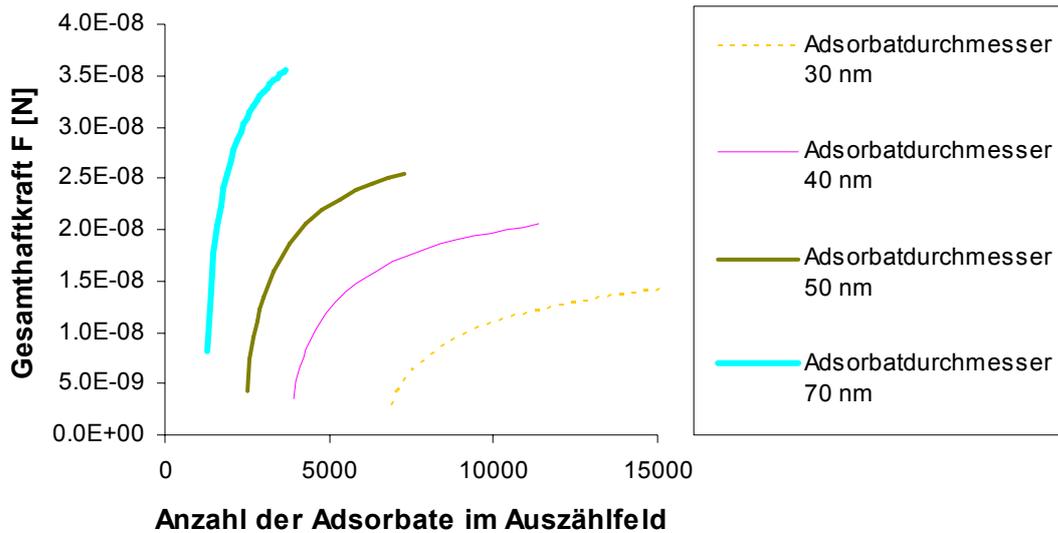


Abb. 143: Gesamthaftkraft im Pyramidenmodell bei verschiedenen Adsorbatdurchmessern

Nachbaradsorbate sollten im Pyramiden-Modell einen entscheidenden Beitrag zur Gesamthaftkraft liefern. **Abb. 145** stellt die realistischen Größenverhältnisse für Maisstärke mit einem nanostrukturierten FRM im Pyramiden-Kontakt mit Nachbaradsorbaten dar. Man erkennt, dass neben dem direkten Kontakt des Spitzen-Adsorbates mit den Basis-Adsorbaten mehrere Reihen von Nachbaradsorbaten räumlich nahe zu den gegenüber liegenden Adsorbaten liegen können. Bei einer so gleichmäßigen Verteilung wie in **Abb. 145** dargestellt, kommt es regelrecht zu einer Verzahnung der Adsorbate, was die Gesamthaftkraft vervielfachen könnte. Aus **Abb. 144** wird ersichtlich, dass eine Beteiligung der Nachbaradsorbate

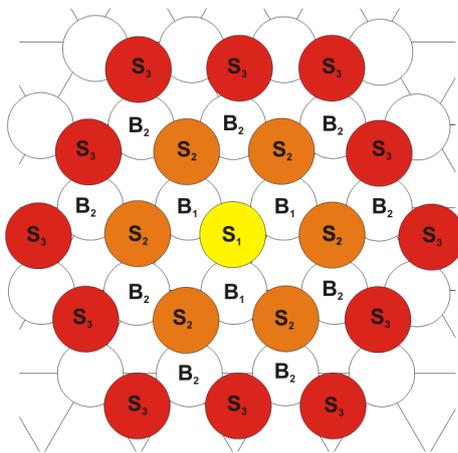


Abb. 144: Darstellung von Nachbaradsorbaten im Pyramiden-Modell die im direkten Kontakt zu den gegenüber liegenden Adsorbaten stehen könnten

2ter Ordnung (S_2) am Pyramiden-Kontakt die Haftkraft nahezu auf das 7-fache erhöhen könnte. Hätten auch Nachbaradsorbate 3ter Ordnung (S_3) einen direkten Kontakt zu den gegenüber liegenden Adsorbaten (B) würde sich die Haftkraft weiter erhöhen.



Abb. 145: Darstellung von Nachbaradsorbaten im Pyramiden-Modell (Radius Adsorbate gleich 30 nm, Radius Träger gleich 8 μm)

5.8.3.2 Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell

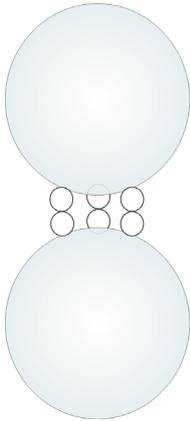


Abb. 146: Darstellung des Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modells

Da das Pyramiden-Modell erst bei sehr hohen Oberflächenbelegungen gültig sein kann, wurde in Analogie zum 3-Punkte-Modell nach Meyer¹ das Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell entwickelt (siehe **Abb. 146**).

Die Gesamthaftkraft im Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell setzt sich zusammen aus der Haftkraft zwischen den Trägern, der Haftkraft zwischen den Adsorbaten und dem gegenüber liegenden Träger und der Haftkraft zwischen den gegenüber liegenden Adsorbaten.

Die Haftkraft zwischen den Trägern kann analog zum 3-Punkte-Modell mit **Gl. 66** berechnet werden, wenn man näherungsweise zwei gegenüber liegende Adsorbate zu einem großen Adsorbat mit dem Radius $2r$ zusammenfasst und damit den Abstand y zwischen den Trägern berechnet:

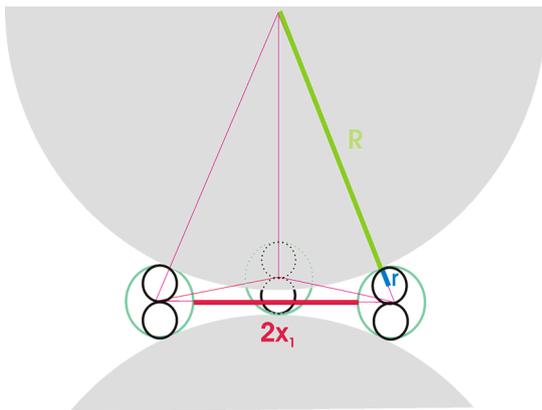


Abb. 147: Darstellung des Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modells

$$\text{Gl. 77} \quad y = 2 \cdot \left[\sqrt{(R + 2r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1 + 2r)^2} - R \right]$$

Zur Berechnung der Haftkraft zwischen einem Adsorbat und dem gegenüber liegenden Träger muss der Abstand s (siehe **Abb. 148**) zwischen der Adsorbatoberfläche und der Trägeroberfläche berechnet werden. Näherungsweise lässt sich dieser Abstand berechnen zu:

$$\text{Gl. 78} \quad s = \sqrt{(R + 0.5y) + (x_0 + r)^2} - R$$

Die Haftkraftkomponente in y -Richtung der Haftkraft zwischen Adsorbat und gegenüber liegendem Träger berechnet sich nach geometrischen Überlegungen zu:

$$\text{Gl. 79} \quad F_{yAT} = F_{AT} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{x_0 + r}{R + s} \right)^2}$$

F_{yAT} Haftkraftkomponente der Haftkraft zwischen Adsorbat und Träger in y -Richtung [m]

F_{AT} Haftkraft zwischen Adsorbat und Träger [m]

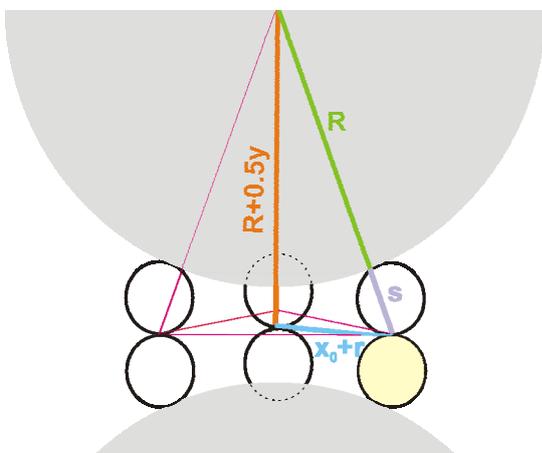


Abb. 148: Berechnung der Strecke s im Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell

Für die Haftkraft zwischen Adsorbat und Träger folgt somit:

$$\text{Gl. 80} \quad F_{yAT} = \frac{A_{AT}}{6 \cdot s^2} \cdot \frac{R \cdot r}{R+r} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{x_0 + r}{R+s}\right)^2}$$

Die Normalkraft zwischen den Adsorbaten F_{AA} entspricht der Haftkraft zwischen den Adsorbaten in y-Richtung und berechnet sich zu:

$$\text{Gl. 81} \quad F_{AA} = \frac{A_{AA} \cdot r}{12 \cdot a_0^2}$$

Somit lässt sich mit **Gl. 82** die Haftkraft im Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell F_{3KM} berechnen:

$$\text{Gl. 82} \quad F_{3KM} = \frac{A_{TT} \cdot R}{12 \cdot y^2} + 3 \cdot \left[\frac{A_{AT}}{6 \cdot s^2} \cdot \frac{R \cdot r}{R+r} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{x_0 + r}{R+s}\right)^2} \right] + 3 \cdot \frac{A_{AA} \cdot r}{12 \cdot a_0^2}$$

Abb. 149 zeigt den Verlauf der Haftkräfte im Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell. Ab einem Adsorbatradius von etwa 5 nm spielt die Haftkraft zwischen den Trägern keine Rolle mehr und es kommt bei der Haftkraftberechnung allein auf die Größe der Adsorbate an.

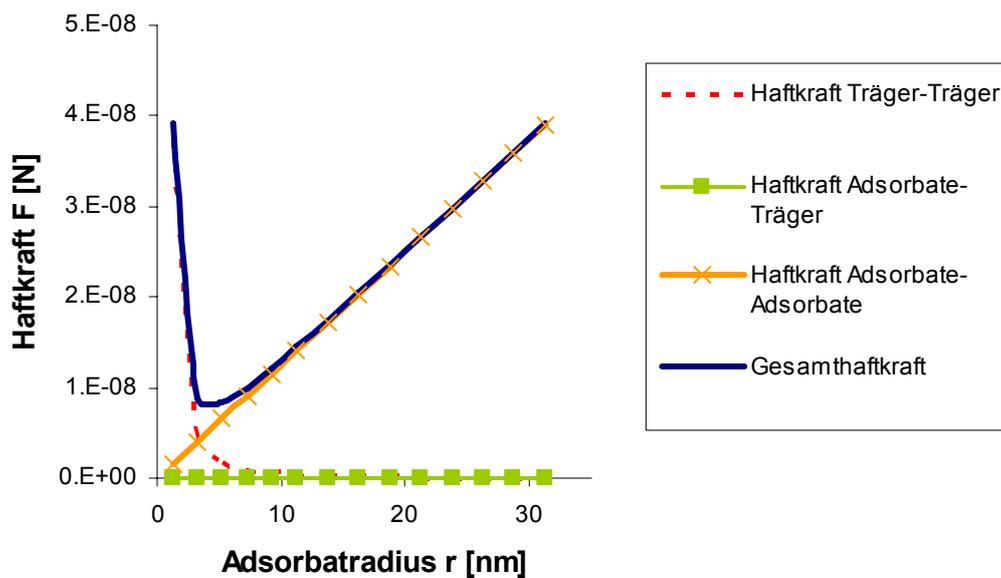


Abb. 149: Haftkräfte im Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell

5.8.4 Vergleich aller theoretischen Modelle

Um die Verminderung der Haftkräfte beim Übergang vom 3-Punkte-Modell zu einem Adsorbat-Adsorbat-Modell zu demonstrieren wurden in **Abb. 150** bis **Abb. 152** die mittels der verschiedenen Modelle (siehe Kap. 5.8.1, 5.8.3.1 und 5.8.3.2) errechneten Haftkräfte verglichen.

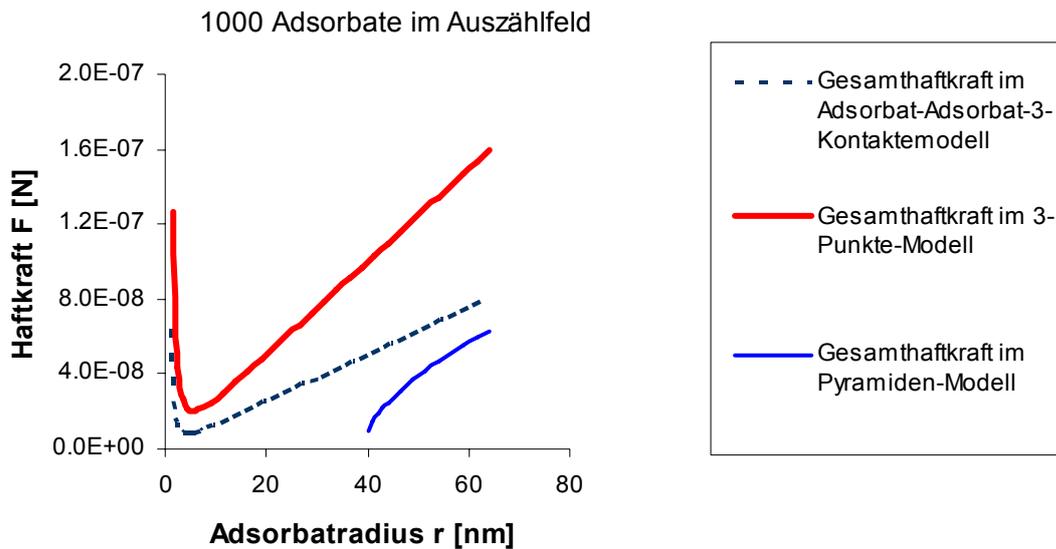


Abb. 150: Vergleich der theoretischen Haftkräfte bei einer Oberflächenbelegung von 1000 Adsorbaten pro $16 \mu\text{m}^2$

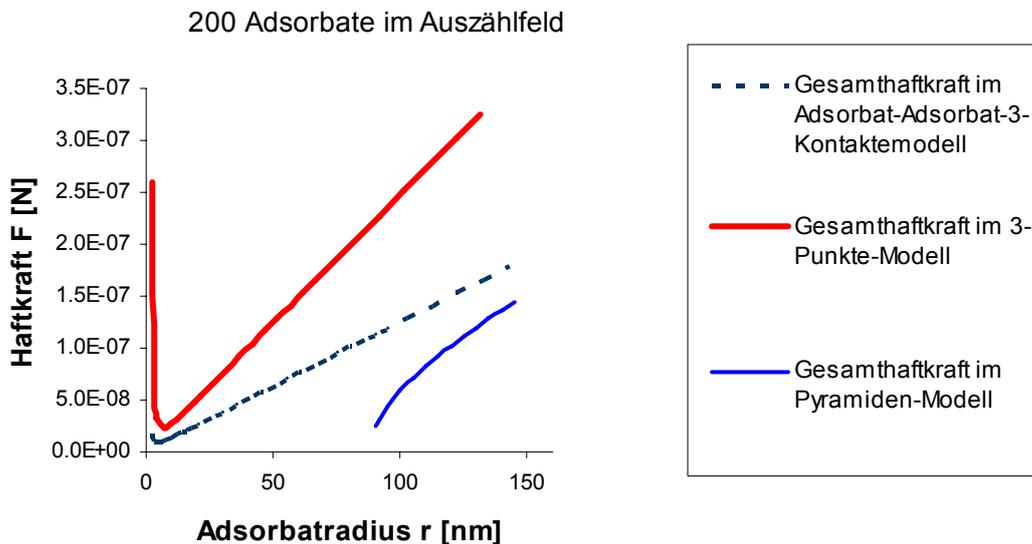


Abb. 151: Vergleich der theoretischen Haftkräfte bei einer Oberflächenbelegung von 200 Adsorbaten pro $16 \mu\text{m}^2$

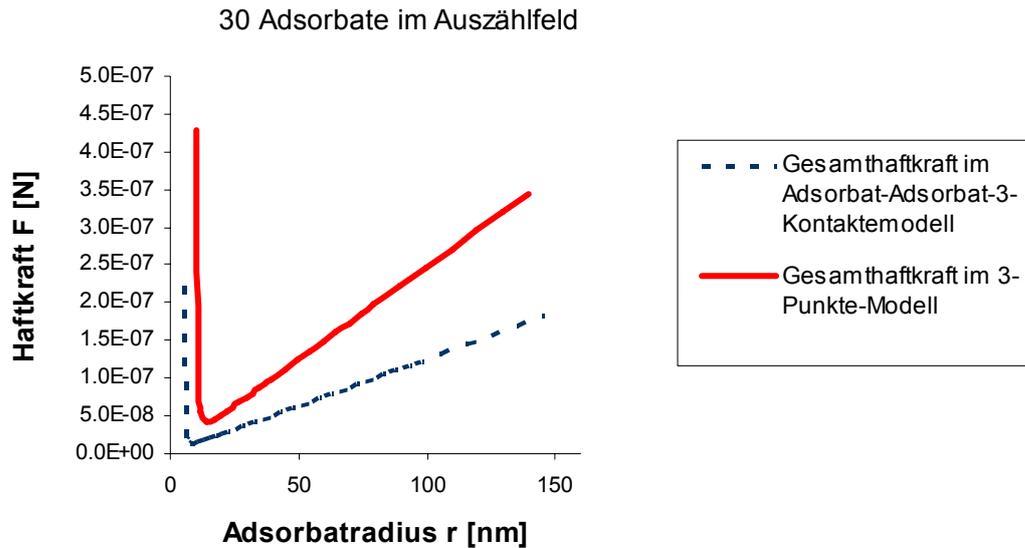


Abb. 152: Vergleich der theoretischen Haftkräfte bei einer Oberflächenbelegung von 30 Adsorbaten pro $16 \mu\text{m}^2$

Aus den **Abb. 150** bis **Abb. 152** wird ersichtlich, dass für alle Oberflächenbelegungen und alle Adsorbatgrößen stets im 3-Punkte-Modell die größte Haftkraft zu erwarten ist. Das heißt, dass es in jedem Fall zu einer Verringerung der Haftkräfte kommt, wenn Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte in Adsorbat-Adsorbat-Kontakte übergehen, vorausgesetzt die Hamakerkonstante zwischen den Adsorbaten ist nicht mehr als doppelt so groß wie die Hamakerkonstante zwischen Adsorbat und Träger (bei den hier dargestellten Berechnungen hatten alle Hamakerkonstanten den gleichen Wert). Allerdings gilt diese Aussage nur, wenn keine Nachbaradsorbate berücksichtigt werden. Besonders im Pyramiden-Modell könnten Nachbaradsorbate die Haftkraft vervielfachen und somit bei hohen Oberflächenbelegungen zu einem starken Anstieg der Haftkräfte führen.

Wenn die Oberflächenbelegungen zwischen 200 und 1000 Adsorbaten liegt, haben die Adsorbate bei realen Mischungen von SIPERNAT[®] Typen mit Maisstärke i.d.R. einen Radius von 20-30 nm. In diesem Größenordnungsbereich ist die Haftkraft im 3-Punkte-Modell etwa doppelt so groß wie die Haftkraft im Adsorbat-Adsorbat-3-Kontakte-Modell.

6 Diskussion

6.1 Kritische Beurteilung des Zugspannungstesters

6.1.1 Beurteilung der Messparameter des Zugspannungstesters

Der Messparameter „Eintauchtiefe des Messkörpers“ wurde bereits von Meyer¹ beschrieben. Da dieser Parameter jedoch nur für die binäre Mischung aus AEROSIL[®] 200 und Maisstärke über den gesamten Mischverlauf hin ausgewertet wurde, bestand das Ziel der vorliegenden Arbeit darin, die Aussagekraft dieses Parameters anhand einer größeren Datenmenge zu untersuchen.

Der Messparameter „Steigung der Abreißkurve“ wurde von Dünisch² als das Variieren des Kraft-Weg-Verlaufes bei der Zugspannungsmessung beschrieben. Da Dünisch jedoch nur insgesamt 4 isolierte Messkurvenverläufe ausgewertet hat, war bisher eine qualitative oder quantitative Aussage über diesen Messparameter bei unterschiedlichen Materialien oder Mischzeiten nicht möglich. Ziel der vorliegenden Arbeit war also, den Kraft-Weg-Verlauf bei der Zugspannungsmessung anhand einer größeren Probenzahl systematisch auszuwerten. Zudem wurde in der vorliegenden Arbeit als weiterer Messparameter die „Fläche unter der Abreißkurve“ definiert.

6.1.1.1 Beurteilung der Messparameter Steigung der Abreißkurve und Fläche unter der Abreißkurve

6.1.1.1.1 Mögliche physikalische Bedeutung der Steigung der Abreißkurve

In Kap. 5.1.2.3 wurde die Trenngeschwindigkeit der Pulverschichten mittels der Steigung der Abreißkurve (siehe **Abb. 58**) quantifiziert.

Auch andere Autoren haben sich mit dem Phänomen einer verzögerten Trennung der Pulverschichten bei der Zugspannungsmessung beschäftigt. Lohrmann¹²⁶ beobachtete eine überproportional langsame Trennung der Pulverschichten bei langsamen Geschwindigkeiten des Linearpositionierers und vermutete, dass sich bei langsamen Bewegungen des Linearpositionierers einzelne Partikelkontakte zu unterschiedlichen Zeiten voneinander trennen

können und somit kein ausgeprägtes Maximum im Kurvenverlauf der Zugspannung erscheint.

Fukuoka et al.⁸⁷ teilten die von ihnen untersuchten Schüttgüter in zwei Gruppen ein. Bei Schüttgütern mit gleichmäßiger Partikelform und bei sehr feinen Pulvern hatte die Abreißkurve ein eindeutiges Maximum. Die Autoren gaben an, dass hier die Trennung zwischen allen Partikeln der beiden Pulverschichten fast gleichzeitig stattfand. Bei unregelmäßig geformten oder nadelförmigen Partikeln wurde ein komplizierter Zugspannungsverlauf mit mehreren Peaks beobachtet. Fukuoka et al. nahmen an, dass hier die Partikel durch Verhakung untereinander nicht simultan getrennt werden. Die Autoren äußerten daraufhin die Vermutung, dass die Unfähigkeit eines Pulvers alle Partikelkontakte gleichzeitig zu lösen mit einer schlechteren Fließfähigkeit einhergehen könnte.

Auch Terashita et al.⁹⁰ erklärten eine geringe Steigung der Abreißkurve bei der Zugspannungsmessung mit einem nicht zeitgleichen Bruchverhalten zwischen den Pulverschichten. Die Autoren stellten fest, dass die Abreißkurve bei derselben Pulverprobe umso steiler verlief und das Zugspannungsmaximum umso definierter war, je stärker das Pulver vorverdichtet wurde. Terashita et al. schlugen zwei unterschiedliche Bruchmechanismen vor, die zu unterschiedlichen Abreißgeschwindigkeiten führen sollten; „Aggregatpartikelbruch“ (aggregate

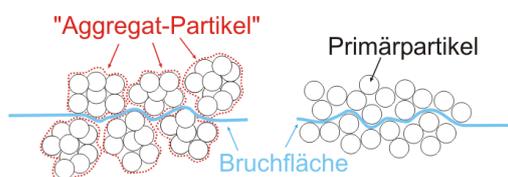


Abb. 153: Illustration der von Terashita et al.⁹⁰ postulierten unterschiedlichen Bruchmechanismen

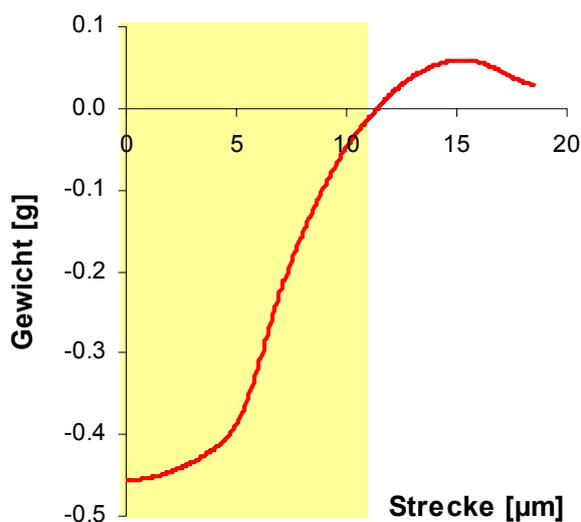


Abb. 154: Beispielhafte Abreißkurve. Der farbig unterlegte Bereich markiert die Phase des Abreißvorgangs, in der sich das Pulver elastisch rückzudehnen scheint.

particle breakup) und „Primärpartikelbruch“ (primary particle breakup). Bei stark verdichteten Pulvern sollten im Zugspannungsmaximum Aggregatpartikel, d.h. Aggregate, die aus mehreren Primärpartikeln bestehen, voneinander getrennt werden.

Dies würde nach Meinung der Autoren zu einem steilen Anstieg der Zugspannung und einem definierten Zugspannungsmaximum führen. Bei wenig verdichteten Pulverproben sollten hingegen im Zugspannungsmaximum Primärpartikel voneinander getrennt werden, was einen flachen Verlauf der Abreißkurve bewirken sollte. Zudem beschäftigten sich die Autoren mit der Frage, warum erst nach Durchlaufen einer bestimmten Strecke durch den Linearpositionierer positive Zugspannungswerte gemessen

werden (siehe **Abb. 154**). Die Autoren erklärten dieses Phänomen mit einer elastischen Rückdehnung des Pulvers, das allerdings zuvor mit Drücken zwischen 1.6 und 16.1 kPa belastet worden war (vgl. Vorlast von 0.152 kPa bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen). Sie teilten die untersuchten Pulver nach den Kriterien Aggregatpartikelbruch versus Primärpartikelbruch sowie elastische Rückdehnung ein. Maisstärke und Laktose wurden dabei als Pulver mit Aggregatpartikelbruch und ohne elastische Rückdehnung eingestuft.

Schweiger⁸⁰ erklärte die längere Strecke, die der Linearpositionierer zurücklegen muss bis es zur Trennung der Pulverschichten kommt, damit, dass die Partikel zunächst aneinander vorbeigleiten. Durch unterschiedliche Partikelgrößen und die Ausbildung neuer Kontakte ergibt sich kein scharfes Maximum der Zugspannung, sondern die Zugspannung zeigt auch nach Durchschreiten des eigentlichen Maximums noch einige Peaks.

Da Schweiger⁸⁰ nur eine Pulverprobe auf den Verlauf der Abreißkurve hin untersuchte, konnte er nicht wissen, dass sich die Pulverschichten unterschiedlich schnell trennen können obwohl die Partikelgröße bzw. Partikelgrößenverteilung unverändert bleibt (siehe z.B. **Abb. 57** bzw. Kap. 5.1.2.3, Kap. 5.1.4 und Kap. 5.1.5).

Auch die von Fukuoka et al.⁸⁷ geäußerte Vermutung, die Steigung der Abreißkurve würde mit der Fließfähigkeit des Pulvers korrelieren, kann durch die hier gemachten Versuche nicht bestätigt werden. Die Steigung der Abreißkurve korreliert nicht mit der Zugspannung oder den fließfähigkeitsbestimmenden Parametern anderer Messgeräte.

Dennoch könnten sowohl Schweiger⁸⁰ als auch Fukuoka et al.⁸⁷ mit ihren Vermutungen, dass die langsame und ungleichmäßige Trennung der Pulverschichten etwas mit der Größenverteilung der Partikel und der Haftkraft zwischen den Partikeln zu tun hat, richtig liegen. Im Folgenden werden Hypothesen zur Ursache der Veränderung der Abreißgeschwindigkeit mit der Mischzeit aufgestellt und diskutiert.

6.1.1.1.1 Abreißgeschwindigkeit als eine Funktion der Partikelform

Durch den Mischvorgang einer binären Pulvermischung bestehend aus einem FRM und einem Trägermaterial ändert sich die Oberflächenstruktur der Trägerpartikel. Bei kurzen Mischzeiten sind die Adsorbate sehr ungleichmäßig auf der Oberfläche des Trägers verteilt und auch die Größe der Adsorbate schwankt beträchtlich. Die zunächst nahezu kugelförmigen Maisstärkepartikel bekommen durch Anhaftung größerer FRM-Agglomerate eine unregelmäßigere Form. In **Abb. 155** ist je eine SIPERNAT[®]-Maisstärke-Mischung an ihrem Minimum der Steigung der Abreißkurve zu sehen (rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen). Man erkennt, dass an der Oberfläche des Trägerpartikels z.T. sehr große Adsorbate haften, was zu einer unregelmäßigen Form der Einheit führt.

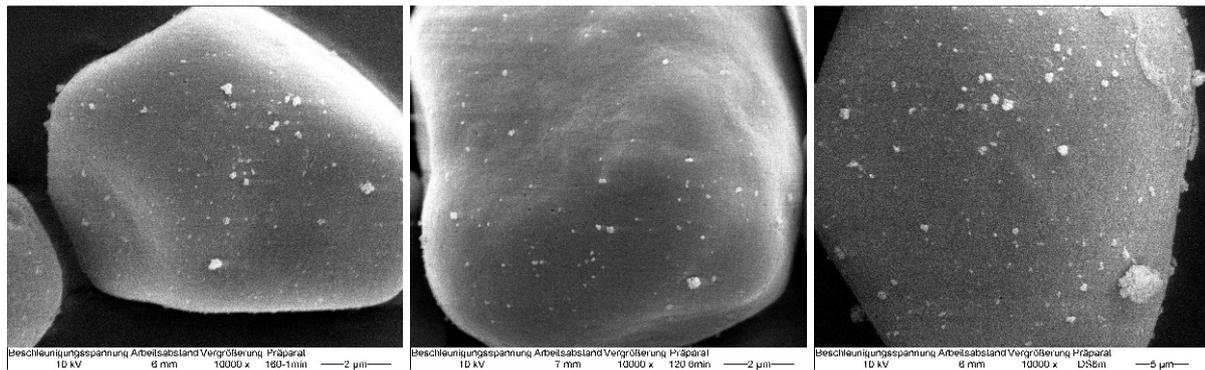


Abb. 155: REM-Aufnahmen binärer Mischungen von Maisstärke mit 0.2% FRM am jeweiligen Minimum der Steigung der Abreißkurve. Links: SIPERNAT[®] 160, 1 min Mischzeit. Mitte: SIPERNAT[®] 120, 6 min Mischzeit. Rechts: SIPERNAT[®] 383DS, 6 min Mischzeit.

Mit fortschreitender Mischdauer werden die Trägerpartikel immer homogener durch FRM-Adsorbate bedeckt. Auch die Größe der Adsorbate schwankt immer weniger. In **Abb. 156** werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von SIPERNAT[®]-Maisstärke-Mischungen gezeigt, die wieder eine genauso steile Abreißkurve aufweisen wie unbelegte Maisstärke. Es wäre möglich, dass die durch Adsorption größerer FRM-Agglomerate veränderte Form der Trägerpartikel bei kurzen Mischzeiten zu Verhakung der Partikel untereinander und somit zu einer ungleichmäßigen Trennung der Pulverschichten führt. Durch längeres Mischen nähert sich die Form der Partikel wieder der kugelförmigen Ausgangsform an und die Trennung der Pulverschichten erfolgt simultaner.

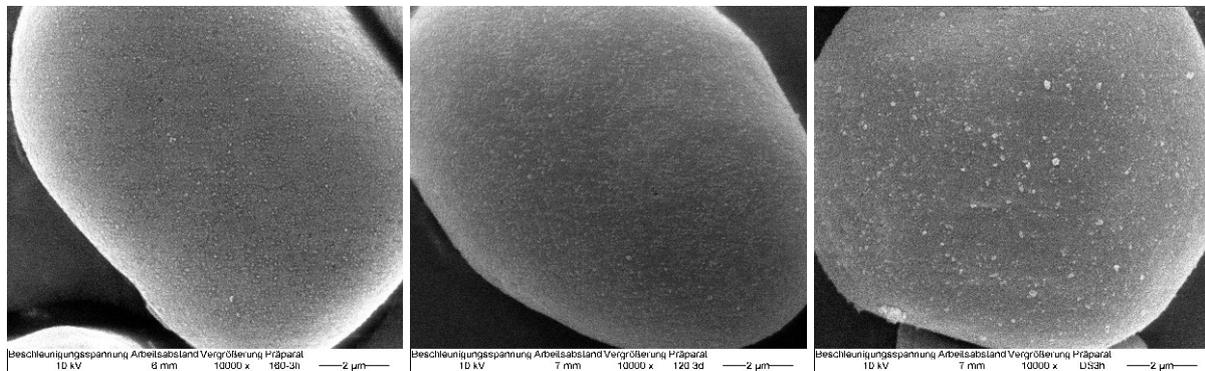


Abb. 156: REM-Aufnahmen binärer Mischungen von Maisstärke mit 0.2% FRM zu einem Zeitpunkt an dem die Steigung der Abreißkurve wieder das Ausgangsniveau (unbelegte Maisstärke) erreicht hat. Links: SIPERNAT[®] 160, 3 h Mischzeit. Mitte: SIPERNAT[®] 120, 3 d Mischzeit. Rechts: SIPERNAT[®] 383DS, 3 h Mischzeit.

6.1.1.1.2 *Abreißgeschwindigkeit als eine Funktion der Varianz der effektiven Partikelradien*

Quintanilla et al.⁸² beobachteten bei den von ihnen untersuchten binären Pulvermischungen eine starke Agglomeration der Trägerpartikel, die zu dem von Terashita et al.⁹⁰ postulierten „Aggregatpartikelbruch“ bei der Trennung der Pulverschichten führen sollte (siehe **Abb. 153**). Allerdings konnten Quintanilla et al.⁸² durch Vergleich der experimentellen Werte mit (über

die Maugis-Pollock-Gleichung⁸² berechneten) theoretischen Werten zeigen, dass es gerade bei geringen Verdichtungen des Pulvers zur Trennung von Aggregaten anstelle von Primärpartikeln kommt. Dies ist genau konträr zur Vermutung von Terashita et al.⁹⁰, die einen „Aggregatpartikel-Bruch“ bei hohen Vorlasten postulierten. Da Valverde und Castellanos⁸⁴ nachweisen konnten, dass Trägerpartikel-Aggregate schon beim Einfüllen der Pulverprobe in das Messgefäß existieren und allenfalls durch hohe Drücke zerstört werden, erscheint die von Quintanilla et al.⁸² aufgestellte These plausibler als diejenige von Terashita et al.⁹⁰.

Quintanilla et al.⁸² schlugen zur Beschreibung der Aggregatgrößen den Begriff „effektiver Partikeldurchmesser“ vor (siehe auch Kap. 2.2.4.2.2). Dabei werden die Aggregate als durch den Zugspannungstester zu trennende Einheiten betrachtet. Maisstärkepartikel lagern sich aufgrund der starken Kohäsivität zu Aggregaten zusammen. Da die Haftkräfte zwischen den einzelnen Maisstärkepartikeln ähnlich sein sollten, sollten auch die Aggregatgrößen homogen sein. Durch Mischen der Maisstärke mit einem FRM werden die Haftkräfte zwischen den Maisstärkepartikeln dort herabgesetzt, wo sich FRM-Agglomerate angelagert haben. Es ist denkbar, dass bei kurzen Mischzeiten schon einige Maisstärkepartikelaggregate aufgebrochen vorliegen und die Maisstärkepartikel mit FRM belegt sind, während andere Maisstärkepartikelaggregate nur von außen mit FRM bedeckt sind und in das Innere der Aggregate noch kein FRM eingedrungen ist. Da die Aggregatgröße von den Haftkräften zwischen den Partikeln abhängt⁸³, könnten so große, im Inneren nicht von FRM bedeckte, Maisstärkepartikelaggregate neben kleineren Aggregaten, die aus mit FRM belegten Maisstärkepartikeln bestehen vorliegen. Wenn so bei kurzen Mischzeiten die Aggregatgrößen in der Pulverprobe am stärksten schwanken, schwankt auch der „effektive Partikelradius“ am stärksten (siehe **Abb. 157**). Wie von Schweiger⁷⁷ vermutet, würden so unterschiedliche Partikelgrößen zu einer langsamen und ungleichmäßigen Trennung der Pulverschichten bei der Zugspannungsmessung führen. Allerdings würden die Partikel nicht wie von Schweiger vermutet aus Primärpartikeln bestehen, sondern aus Aggregaten von Primärpartikeln.

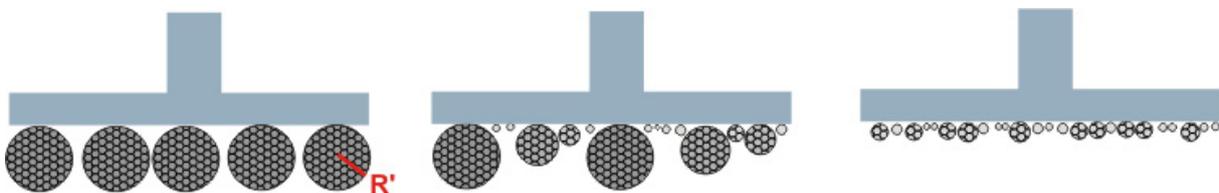


Abb. 157: Illustration der Änderung der „effektiven Partikelradien“ R' mit der Mischzeit. Links: gleich große Aggregate reiner Maisstärkepartikel die am Messkörper haften und eine gleichzeitige Trennung der Pulverschichten bewirken. Mitte: größte Schwankung der Aggregatgrößen nach wenigen Minuten Mischzeit. Rechts: kleine Aggregate neben Primärpartikeln bei langen Mischzeiten

Leider gelang es bisher nicht diese These durch mikroskopische Aufnahmen zu stützen. Rasterelektronische Aufnahmen der am Messkörper nach der Messung anhaftenden Partikelschicht sind nicht möglich, da sich lose anhaftende Partikel bei der Probenvorbereitung (Beschichtung der Proben mit Platin-Palladium) im Hochvakuum ablösen würden und das

Gerät beschädigen würden. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Pulverproben nach dem Messvorgang zeigen zwar starke Ungleichmäßigkeiten der Pulveroberfläche, die tendenziell zu längeren Mischzeiten hin abnehmen (siehe **Abb. 158**), eine systematische Auswertung der Bilder scheint aber nicht Erfolg versprechend zu sein.

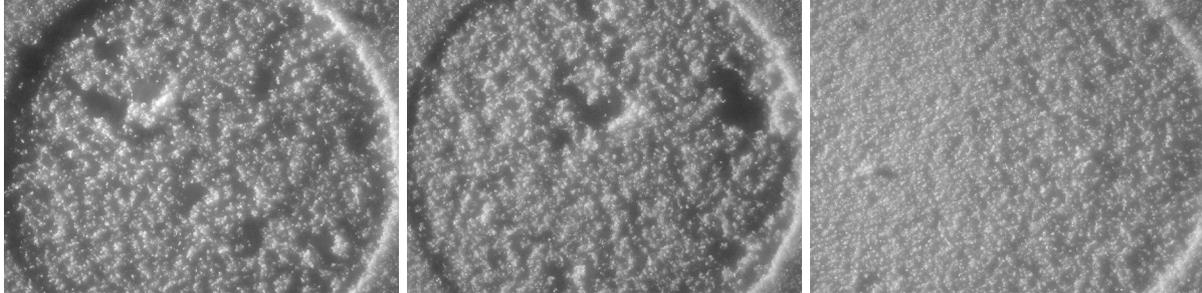


Abb. 158: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Pulveroberfläche nach einer Messung am Zugspannungstester bei einer Mischung von 0.2% Tricalciumphosphat mit Maisstärke. Mischzeiten: 30 min (links), 2 h (mitte) und 3 d (rechts)

6.1.1.1.3 *Abreißgeschwindigkeit als eine Funktion der Varianz der Haftkräfte zwischen den Partikeln*

Das von Schweiger⁸⁰ postulierte Lösen und Neubilden von Kontakten beim Abreißvorgang der beiden Pulverschichten ist eine plausible Erklärung für die langsame Trennung der Pulverschichten. Dabei sollten schwache Kontakte schneller getrennt werden als starke Kontakte. Es ist denkbar, dass sich bei homogenen Kräften zwischen den Partikeln mehr Partikel zum gleichen Zeitpunkt voneinander trennen als bei sehr unterschiedlichen Kräften. Wenn nach kurzen Mischzeiten kaum belegte Trägerpartikel neben stärker belegten Trägerpartikeln vorliegen, bzw. Träger-Träger-Kontakte neben Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten vorkommen, ist es denkbar dass sich die schwachen Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte vor den Träger-Träger-Kontakten lösen. Neben der stark schwankenden Anzahl der Adsorbate auf der Trägeroberfläche variieren zusätzlich die Adsorbatgrößen bei kurzen Mischzeiten beträchtlich, was zu sehr unterschiedlichen Haftkräften führt (siehe Kap. 6.3.1.2.1). Nach längerem Mischen ist die Oberfläche der Trägerpartikel so homogen belegt, dass die Haftkräfte zwischen den Partikeln wieder den homogenen Ausgangszustand reiner Trägerpartikel erreichen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Steigung der Abreißkurve ein Maß für die Inhomogenität der Pulverprobe darstellen könnte. Ob vorwiegend die Varianz von Aggregatgrößen, die Varianz der Haftkräfte zwischen Primärpartikeln oder die Varianz der Haftkräfte zwischen Aggregaten einen Einfluss auf die Steigung der Abreißkurve hat, steht noch zur Diskussion offen.

Die Steigung der Abreißkurve könnte somit eine wertvolle Zusatzinformation über die Pulverprobe darstellen. Man kann z.B. beobachten, dass sich binäre Mischungen aus Maisstär-

ke und FRM am Auslauftrichter nach Kretzler¹²³ bei kurzen Mischzeiten deutlich schlechter vermessen lassen als bei langen Mischzeiten. Aus **Tab. 13** wird ersichtlich, dass die 4-min-Mischung von SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke gegenüber der 12-h-Mischung am Auslauftrichter ein höheres Integral des Drehmomentes aufweist, während die Fließeigenschaften laut Zugspannungstester bei der 4-min-Mischung besser sein sollten. Da sich die Eintauchtiefen der 4-min-Mischung kaum von der 12-h-Mischung unterscheiden, sollte ein möglicher Messfehler des Zugspannungstesters ausgeschlossen sein (zu dieser Problematik siehe Kap. 6.1.1.2.2 und Kap. 6.1.2.4).

Tab. 13: Gegenüberstellung ausgewählter Messwerte am Zugspannungstester und am Auslauftrichter nach Kretzler¹²³ einer binären Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 160 auf Maisstärke

Mischzeit	Zugspannung [Pa]	sdv Zugspannung [Pa]	Integral des Drehmomentes [mNms/g]	sdv Integral des Drehmomentes [mNms/g]
4 min	14.54	1.56 (= 10.7 %)	3.95	3.60 (= 91.9 %)
12 h	24.06	3.09 (= 12.8 %)	3.35	0.77 (= 23.0 %)

Die Ursache für die Abweichung der fließfähigkeitsbeurteilenden Parameter des Zugspannungstesters vom Auslauftrichter könnte also an der Inhomogenität der Pulverprobe nach 4 min Mischzeit liegen. Während sich diese Inhomogenität auf die Zugspannung eher erniedrigend auswirken sollte (siehe Kap. 6.1.1.1.2), könnten vereinzelt auftretende starke Schüttgutbrücken das Integral des Drehmomentes bei der Messung am Auslauftrichter eher erhöhen. Wesentlich frappierender als auf den Absolutwert des Messparameters wirkt sich eine Inhomogenität allerdings auf die Varianz der Messwerte am Auslauftrichter aus. Die 4-min-Mischung von SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke hat am Auslauftrichter eine Standardabweichung von 91%. Das extrem ungleichmäßige Ausflussverhalten könnte durch stark schwankende Kräfte innerhalb der zu zerstörenden Schüttgutbrücken verursacht werden (weitere Diskussion siehe Kap. 6.2.2). Im weiteren Mischverlauf werden die Kräfte innerhalb der Probe gleichmäßiger, so dass die Varianz der einzelnen Messwerte auf ein verwertbares Maß abnimmt (siehe **Tab. 13**: sdv des Integrals des Drehmomentes ist nach 12 h Mischzeit nur noch 23%). Da die extrem hohe Standardabweichung bei kurzen Mischzeiten die Verwendung des Auslauftrichters als Messinstrument limitiert, könnte die am Zugspannungstester gemessene Steigung der Abreißkurve ein Kriterium für die Anwendbarkeit des Auslauftrichters bei kurzen Mischzeiten darstellen.

6.1.1.1.2 Möglicher Einfluss der Geschwindigkeit des Abreißvorgangs auf die gemessene Zugspannung

Alle in Kap. 6.1.1.1.1 diskutierten Hypothesen zur Ursache der beobachteten langsamen Trennung der Pulverschichten bei der Zugspannungsmessung lassen sich auf eine gemeinsame Kernaussage zusammenfassen: die Trennung der Partikel zweier Pulverschichten erfolgt bei der Messung am Zugspannungstester nicht simultan. Aufgrund unterschiedlicher Kräfte zwischen den Partikeln bzw. zwischen den Aggregaten von Primärpartikeln und/oder aufgrund unterschiedlicher Partikelgrößen, Partikelformen oder Aggregatgrößen werden die Kontakte zu unterschiedlichen Zeiten gelöst. Dabei kann es auch zur Ausbildung neuer Kontakte kommen die im späteren Verlauf der Zugspannungsmessung wieder getrennt werden. Für das Zugspannungsmaximum bedeutet dies, dass je nach Trenngeschwindigkeit der Pulverschichten mehr oder weniger Partikel voneinander getrennt werden. Wird das Zugspannungsmaximum schnell und definiert erreicht, sollten mehr Partikel im Zugspannungsmaximum voneinander getrennt werden als bei einer geringen Steigung der Abreißkurve. Hier könnte ein beachtlicher Teil der Kontakte bereits vor dem eigentlichen Maximum getrennt worden sein, so dass im Zugspannungsmaximum nur noch wenige (stärkere) Kontakte voneinander getrennt werden (siehe **Abb. 159**).

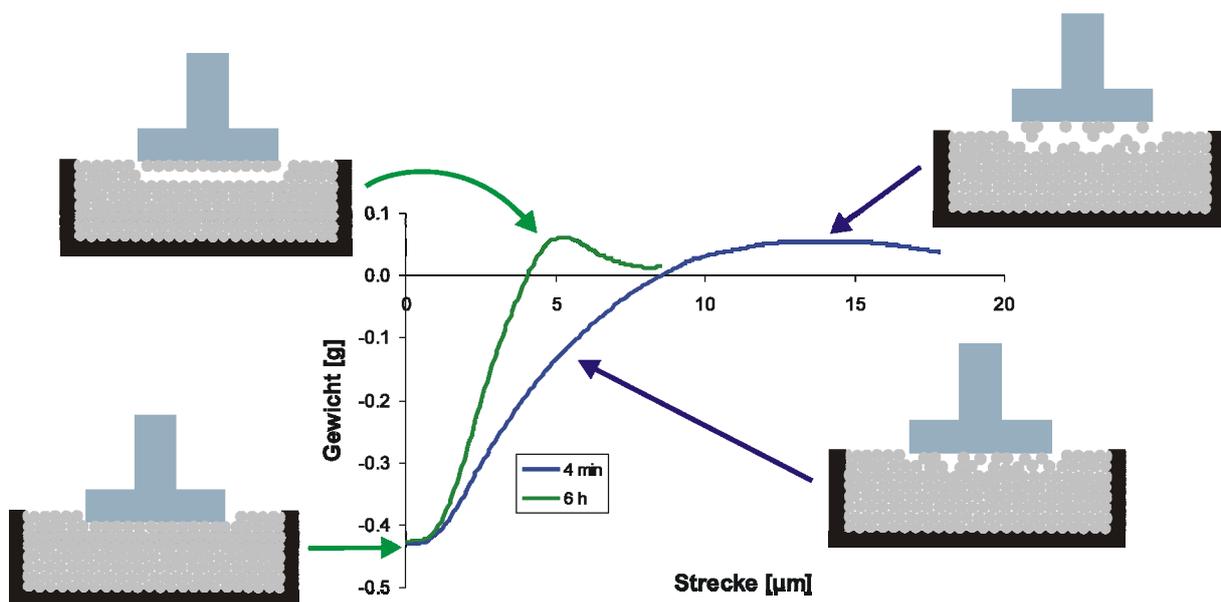


Abb. 159: Zwei repräsentative Abreißkurven einer Mischung aus SIPERNAT[®] 22LS mit Maisstärke bei zwei verschiedenen Mischzeiten. Die Bilder des Messkörpers und der Pulverprobe illustrieren einen möglichen Unterschied in der Anzahl der zu trennenden Kontakte im Zugspannungsmaximum.

Da sich die gemessene Zugspannung aus der Summe der Haftkräfte aller im Maximum getrennter Partikel zusammensetzt, sollte so bei einem langsam erreichten, schlecht definierbaren Zugspannungsmaximum die gemessene Kraft niedriger ausfallen als bei einer simulta-

nen Trennung aller Kontakte in der Trennebene. Dies würde zur Unterbewertung der Haftkräfte zwischen zwei Partikeln führen.

Tab. 14 zeigt an einigen Beispielen wie sich diese Hypothese stützen lässt. Es wird hier jeweils eine kurze (= langsame Trennung der Pulverschichten) mit einer langen (= schnelle Trennung der Pulverschichten) Mischzeit eines FRM mit Maisstärke verglichen. Um den Einfluss der Eintauchtiefe des Messkörpers auf den Zugspannungswert vernachlässigen zu können, werden nur Mischungen miteinander verglichen, bei denen sich die Eintauchtiefen nicht signifikant voneinander unterscheiden.

Man kann erkennen, dass die Zugspannungen der kurz gemischten Proben jeweils niedriger sind als die Zugspannungen der lange gemischten Proben. Der unabhängige Messparameter Hausner-Faktor weist hingegen auf jeweils bessere Fließeigenschaften der lange gemischten Proben gegenüber den kurz gemischten Proben hin. Diese Diskrepanz lässt sich über die simultaner erfolgende Trennung der Pulverschichten bei den lange gemischten Proben erklären, die in einem relativ höheren Zugspannungswert resultiert.

Tab. 14: Gegenüberstellung ausgewählter Messparameter des Zugspannungstesters und des Hausner-Faktors

0.2% FRM + Maisstärke	Mischzeit [min]	Hausner-Faktor [-]	sdv Hausner-Faktor [-]	Zugspannung [Pa]	sdv der Zugspannung [Pa]	Steigung von 0 bis MAX [g/μm]	sdv der Steigung von 0 bis MAX [g/μm]
SIPERNAT® 22LS	6	1.640	0.017	13.1	1.97	0.0138	0.0022
	1440	1.503	0.011	19.3	4.63	0.0438	0.0104
SIPERNAT® 350	30	1.701	0.016	13.0	2.16	0.0237	0.0062
	4320	1.641	0.015	15.6	3.13	0.0463	0.0129
SIPERNAT® 320	12	1.653	0.013	22.7	2.15	0.0160	0.0021
	4320	1.590	0.011	23.9	4.42	0.0375	0.0046
SIPERNAT® 160	6	1.516	0.021	14.6	1.47	0.0162	0.0017
	360	1.408	0.007	22.3	2.96	0.0486	0.0054
TCP	6	1.685	0.009	27.2	3.96	0.0231	0.0038
	1440	1.602	0.025	28.1	6.05	0.0407	0.0060

Allerdings sind die physikalischen Grundvoraussetzungen bei der Zugspannungsmessung so verschieden von denen bei der Ermittlung des Hausner-Faktors, dass sich die aufgestellte Hypothese nicht mittels der in **Tab. 14** dargestellten Daten zweifelsfrei belegen lässt. Dennoch sollte der Ermittlung der Abreißgeschwindigkeit bei der Zugspannungsmessung eine Bedeutung beigemessen werden. Im Extremfall findet nämlich die Trennung der Pulverschichten so langsam statt, dass überhaupt kein richtiges Zugspannungsmaximum mehr erkennbar ist (siehe **Abb. 69**, Kap. 5.1.2.3). Man muss sich dann fragen, ob ein auf diese Weise gemessener Zugspannungswert verlässlich die Abschätzung der Kohäsionskräfte erlaubt.

6.1.1.1.3 Fläche unter der Abreißkurve als Maß für die Brucharbeit

Bei einer nicht simultanen Trennung aller in der Trennebene vorhandener Kontakte wird schon vor dem Erreichen des Zugspannungsmaximums Energie in den Bruch des Pulverbettes investiert, die sich allerdings nicht auf die Höhe der gemessenen Zugspannung auswirkt. Um diesen zuvor eingebrachten Energieeintrag bei der Beurteilung der Kohäsivität eines Pulvers zu berücksichtigen, kann

man die zur Trennung der Pulverschichten erforderliche Brucharbeit ermitteln (siehe **Abb. 160**).

Nach Terashita et al.⁹⁰ wird das Zugspannungsmaximum umso schneller erreicht, je stärker die Pulverprobe vorverdichtet wurde. So könnte durch Berechnung der Brucharbeit nicht nur die Porositätsänderung beim Abreißvorgang sondern eventuell auch die Porosität vor dem Abreißvorgang berücksichtigt werden.

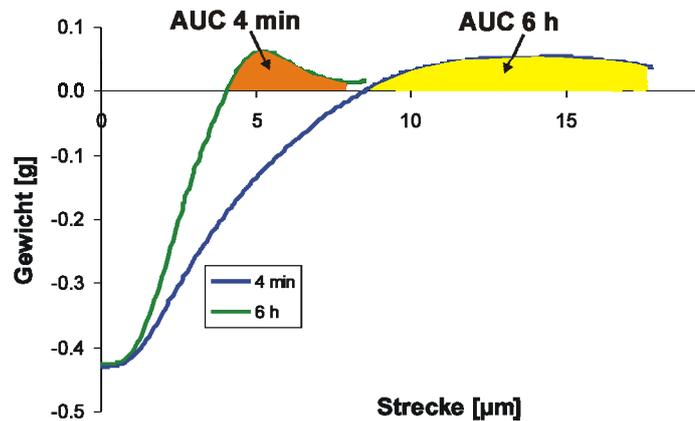


Abb. 160: Vergleich der Brucharbeit (AUC) bei nahezu gleicher Zugspannung aber unterschiedlicher Steigung der Abreißkurve (0.2% SIPERNAT[®] 22LS mit Maisstärke, bei 4 min und 6 h Mischzeit)

6.1.1.2 Beurteilung des Messparameters Eintauchtiefe

6.1.1.2.1 Eintauchtiefe als Maß für die Fließfähigkeit

Die Eintauchtiefe des Messkörpers in das Pulverbett wird durch das Erreichen der Vorlast von -0.6 g bestimmt. Dabei kann sich die Strecke, die der Messkörper in das Pulverbett hinein fährt, bei einer binären Mischung um das 10-fache mit der Mischzeit ändern (siehe z.B. **Abb. 63** bzw. **Abb. 162**). Das Erreichen einer definierten Vorlast von -0.6 g bedeutet, dass

dem Messkörper eine Kraft von 5.83 mN entgegengesetzt wird. Diese Kraft rührt von der Kraft zwischen den Partikeln her, die sich unter dem Messkörper befinden. Sind die Kräfte zwischen den Partikeln schwach, werden entsprechend mehr Partikel benötigt um die Kraft von 5.83 mN aufzubringen als bei starken Wechselwirkungen zwischen den Partikeln.

Abb. 161 illustriert diesen Sachverhalt: in der oberen Darstellung sind die Haftkräfte zwischen den Partikeln so stark, dass nur wenige Partikelkontakte genügen um dem Messkörper eine Kraft von 5.83 mN entgegen zu setzen. In der unteren Darstellung musste das (schon vor der Messung aufgrund der besseren Fließigenschaften dichter gepackte Pulver) stärker verdichtet werden um eine Kraft von 5.83 mN auf den Messkörper auszuüben. Somit

sollte die Eintauchtiefe des Messkörpers ein Maß für die Haftkräfte zwischen den Partikeln darstellen.

Ein anderer Zugang zum Zusammenhang zwischen Fließeigenschaften und Eintauchtiefe des Messkörpers ist die Tatsache, dass je besser ein Pulver fließfähig ist, umso leichter sich die Partikel beim Eintauchen des Messkörpers umlagern können. Allerdings ist aufgrund der bei gut fließfähigen Pulvern größeren Schüttdichte das Hohlraumvolumen, das von den sich umordnenden Partikeln besetzt werden kann, nicht so groß wie bei schlecht fließfähigen Pulvern. Das bedeutet, dass die Kompressibilität eines gut fließfähigen Pulvers nicht so groß ist wie die eines kohäsiven Pulvers. Aus diesem Grund könnte die Eintauchtiefe des Messkörpers bei von vornherein dichter gepackten Pulverproben abnehmen. Dies kann allerdings bei der Zugspannungsmessung nicht beobachtet werden. Wie **Abb. 162** zu entnehmen ist, steigt die Eintauchtiefe mit steigender Schüttdichte (abnehmender Porosität) vor der Messung an. Ein von vornherein schon dicht gepacktes Pulver wird so durch den Messvorgang noch stärker komprimiert. Somit scheint nicht die Verfügbarkeit von freiem Hohlraumvolumen im Pulver das Ausmaß der Eintauchtiefe des Messkörpers zu beeinflussen, sondern die oben dargestellten Argumente (Haftkraft zwischen den Partikeln bzw. Fließeigenschaften des Pulvers).

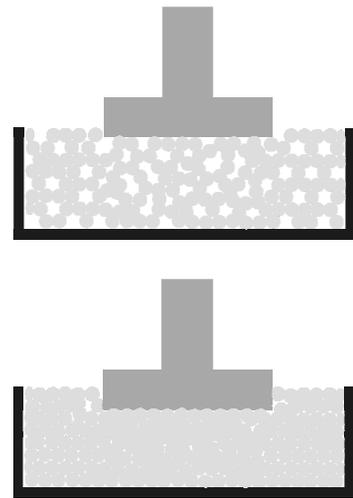


Abb. 161: Illustration der zum Erreichen der Vorlast von -0.6 g erforderlichen Anzahl an Partikelkontakten bei unterschiedlichen Haftkräften zwischen den Partikeln

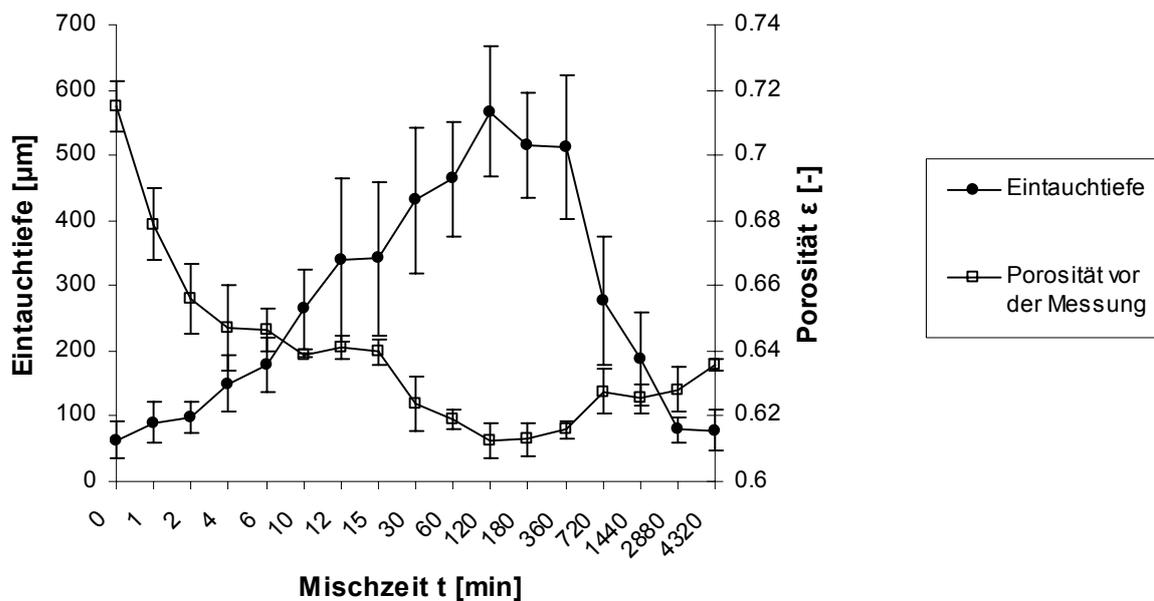


Abb. 162: Verlauf von Porosität vor der Messung und Eintauchtiefe des Messkörpers bei einer Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 22LS mit Maisstärke (siehe auch **Abb. 63** und **Abb. 119**)

6.1.1.2.1.1 Eintauchtiefe versus Zugspannung

Die Eintauchtiefe des Messkörpers sollte als Maß für die Kohäsionskräfte in einem Pulver mit der Zugspannung korrelieren. Meyer¹ postulierte für die Mischung von AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke eine Korrelation zwischen Zugspannung und Eintauchtiefe des Messkörpers. Die Mischung von AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke wurde in der vorliegenden Arbeit am Zugspannungstester vermessen und ein Korrelationskoeffizient nach Pearson von lediglich $R = 0.61$ zwischen Eintauchtiefe und Zugspannung gefunden. Daraufhin wurden die Daten von Meyer¹ nachträglich auf ihre Korrelation hin geprüft. Der Korrelationskoeffizient nach Pearson zwischen der von Meyer ermittelten Zugspannung und Eintauchtiefe betrug nur 0.513. Man kann also nur von einer geringen Korrelation zwischen Eintauchtiefe des Messkörpers und Zugspannung sprechen.

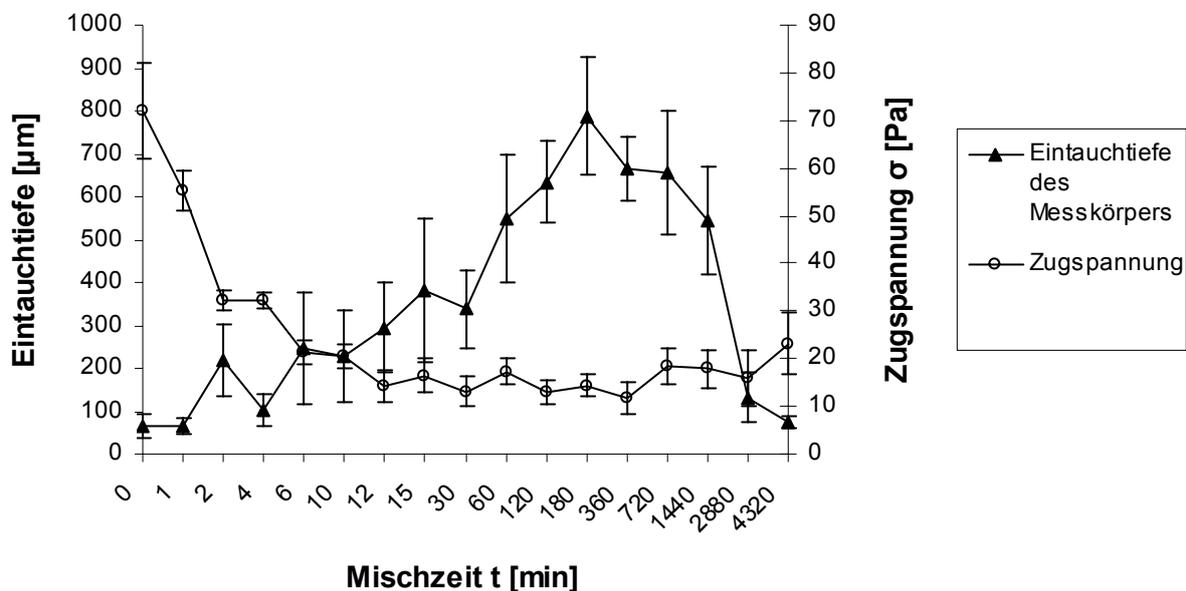


Abb. 163: Vergleich des Verlaufes der Eintauchtiefe des Messkörpers und der Zugspannung bei einer Mischung von 0.2% AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke

In **Abb. 163** ist zu erkennen, dass die Eintauchtiefe des Messkörpers zwischen 12 min und 1 d Mischzeit beachtlich ansteigt, während die Zugspannung unverändert bleibt. Da die Eintauchtiefe ein Maß für die Fließeigenschaften des Pulvers darstellen sollte, müsste beim Anstieg der Eintauchtiefe die Zugspannung eigentlich sinken. In **Tab. 15** sind in der linken Spalte alle Korrelationskoeffizienten zwischen Eintauchtiefe und Zugspannung dargestellt. Man kann erkennen, dass nur bei den SIPERNAT[®] Typen 320, 350 und 120 passable Korrelationskoeffizienten zwischen der Eintauchtiefe und der Zugspannung erreicht werden. Bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160 und D17 (Zugspannungsergebnisse siehe Müller¹²¹) korreliert die Zugspannung weit schlechter mit der Eintauchtiefe. In **Abb. 164** ist der Verlauf von Eintauchtiefe und Zugspannung für eine

binäre Mischung mit SIPERNAT® 22LS dargestellt. Hier steigt die Zugspannung sogar mit Anstieg der Eintauchtiefe im Bereich zwischen 10 min und 2 h um das 1.5-fache an.

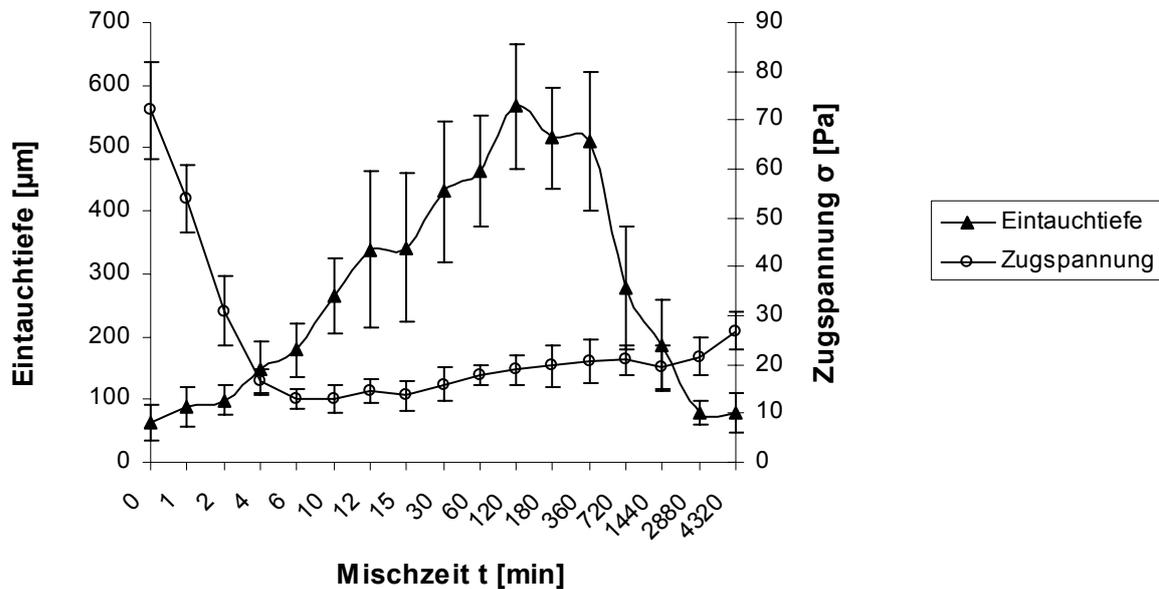


Abb. 164: Vergleich des Verlaufes der Eintauchtiefe des Messkörpers und der Zugspannung bei einer Mischung von 0.2% SIPERNAT® 22LS mit Maisstärke

Eintauchtiefe und Zugspannung als Maß für die Fließeigenschaften eines Pulvers machen also im Mischzeitbereich zwischen 10 min und 2 h eine konträre Aussage. Während laut Zugspannung die besten Fließeigenschaften nach etwa 10 min erreicht sein sollten, sollte laut Eintauchtiefe die 2 h-Mischung das beste Fließverhalten aufweisen.

Berechnet man die Korrelationskoeffizienten zwischen Eintauchtiefe und Zugspannung ab dem Zeitpunkt des Zugspannungsminimums bis zu einer Mischzeit von 1 d (Beispiel siehe **Abb. 165**, schwarz umrandeter Bereich) stellt man fest, dass bei den SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160 und D17 eine positive Korrelation besteht (siehe **Tab. 15** mittlere Spalte). Das bedeutet, dass hier die Zugspannung mit steigender Eintauchtiefe ansteigt (anstatt zu sinken).

Nach Erkenntnissen vorhergehender Arbeiten¹⁻³ sollte sich nach Erreichen des Zugspannungsminimums eine Plateauphase anschließen. Bei den SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160 und D17 steigt die Zugspannung aber unmittelbar nach Erreichen eines Minimums wieder an. Der Anstieg der Zugspannung unmittelbar nach Erreichen des Minimums verläuft parallel zum Anstieg der Eintauchtiefe. Wenn man nur den Bereich ab dem Zugspannungsminimum bis zum Erreichen des Maximums der Eintauchtiefe betrachtet (Beispiel siehe **Abb. 165** gelb unterlegter Bereich) stellt man fest, dass hier die Zugspannung i.d.R. sehr gut (positiv) mit der Eintauchtiefe korreliert (siehe **Tab. 15** rechte Spalte). Dies gilt für die SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160, die einen starken Anstieg der Eintauchtiefe bewirken. Eine Ausnahme bilden SIPERNAT® D17 und AEROSIL® 200, die trotz größtem Anstieg der Eintauchtiefe keine eindeutige (positive) Korrelation zwischen Eintauchtiefe

und Zugspannung im Bereich zwischen Zugspannungsminimum und Eintauchtiefenmaximum zeigen (Erklärung dieser Ausnahme siehe Kap. 6.1.1.2.2).

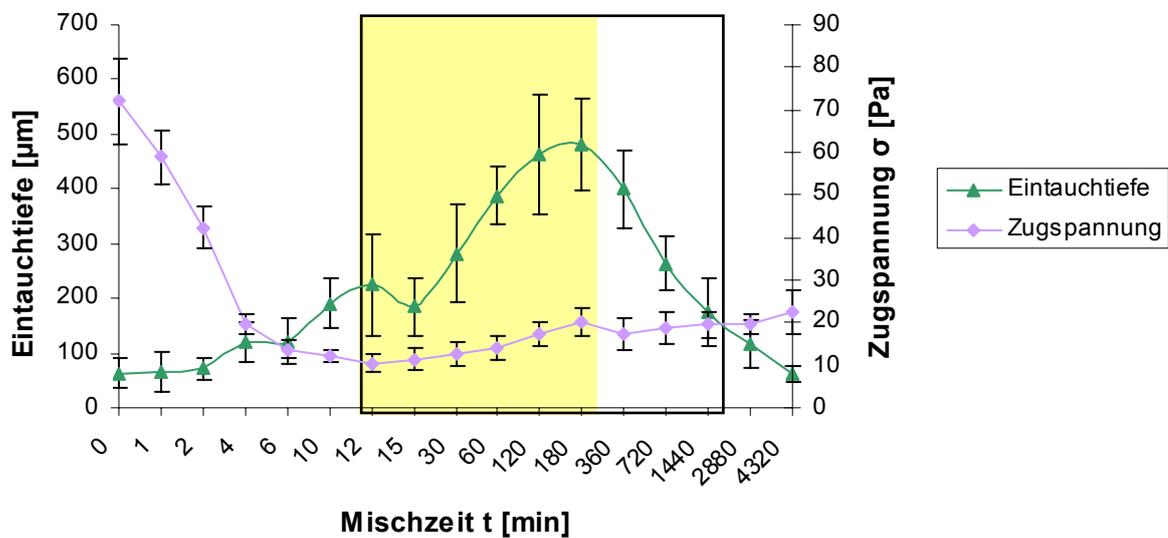


Abb. 165: Vergleich des Verlaufes der Eintauchtiefe des Messkörpers und der Zugspannung bei einer Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 383DS mit Maisstärke. In den markierten Bereichen wurde der Korrelationskoeffizient zwischen Zugspannung und Eintauchtiefe ermittelt (siehe **Tab. 15** mittlere und rechte Spalte).

Verallgemeinernd lässt sich sagen, dass bei denjenigen Mischungen, bei denen die Eintauchtiefe stark mit der Mischdauer ansteigt, keine gute Korrelation zwischen Eintauchtiefe und Zugspannung besteht. Im Bereich des Eintauchtiefenanstiegs ist bei diesen Mischungen sogar eine positive Korrelation erkennbar, die nicht mit den bisherigen Vorstellungen zum Messprinzip des Zugspannungstesters vereinbar ist.

Lediglich im Bereich niedriger Eintauchtiefen korreliert die Zugspannung derart mit der Eintauchtiefe wie man es erwarten würde, d.h. mit sinkender Zugspannung steigt die Eintauchtiefe. Da bei den SIPERNAT[®] Typen 320, 350 und 120 die Eintauchtiefe des Messkörpers über den gesamten Mischzeitbereich niedrig bleibt (siehe **Abb. 64**), ist hier eine gute Korrelation zwischen Eintauchtiefe des Messkörpers und Zugspannung zu erkennen. Lediglich beim SIPERNAT[®] 50S und Tricalciumphosphat ist trotz nur geringem Anstieg der Eintauchtiefe (siehe **Abb. 64** und **Abb. 77**) keine gute Korrelation zwischen Eintauchtiefe und Zugspannung vorhanden.

Tab. 15: Korrelationskoeffizienten R nach Pearson diverser FRM auf Maisstärke (0.2%) zwischen Eintauchtiefe des Messkörpers und Zugspannung. Die Rohdaten für die SIPERNAT[®] Typen 320DS, 500LS und 50S stammen aus der Arbeit von Müller¹²¹.

* negative Korrelation d.h. je größer die Eintauchtiefe desto niedriger die Zugspannung

** Positive Korrelation bedeutet, dass die Zugspannung mit der Eintauchtiefe ansteigt. Bei Korrelationskoeffizienten $R < 0.10$ wurde „keine Korrelation“ angegeben.

*** Mischzeitbereich ist in Klammern angegeben. Mischungen bei denen die Eintauchtiefe nur wenig angestiegen ist ($< 340 \mu\text{m}$) wurden nicht berücksichtigt.

Fließregulierungsmittel	Korrelationskoeffizient nach Pearson zwischen Eintauchtiefe und Zugspannung*	Korrelationskoeffizient nach Pearson zwischen Eintauchtiefe und Zugspannung ab dem Zugspannungsminimum bis 1 d Mischzeit**	Korrelationskoeffizient nach Pearson zwischen Eintauchtiefe und Zugspannung in der Phase des starken Anstiegs der Eintauchtiefe***
SIPERNAT [®] 22LS	0.491	Positive Korrelation mit $R = 0.445$ (6 min – 1 d)	Positive Korrelation mit $R = 0.938$ (10 min – 6 h)
SIPERNAT [®] 383DS	0.483	Positive Korrelation mit $R = 0.399$ (12 min – 1 d)	Positive Korrelation mit $R = 0.936$ (12 min – 3 h)
SIPERNAT [®] 160	0.614	Positive Korrelation mit $R = 0.189$ (2 min – 1 d)	Positive Korrelation mit $R = 0.741$ (2 min – 1 h)
SIPERNAT [®] 320DS	0.566	Keine Korrelation (10 min – 1 d)	Positive Korrelation mit $R = 0.870$ (10 min – 3 h)
SIPERNAT [®] D17	0.759	Positive Korrelation mit $R = 0.438$ (1min – 1 d)	Positive Korrelation mit $R = 0.438$ (1min – 1 d)
SIPERNAT [®] 500LS	0.586	0.577 (30 min – 1 d)	
SIPERNAT [®] 320	0.764	0.413 (10 min – 1 d)	
SIPERNAT [®] 350	0.762	0.271 (10 min – 1 d)	
SIPERNAT [®] 50S	0.631	Keine Korrelation (30 min – 1 d)	
SIPERNAT [®] 120	0.841	0.339 (10 min – 1 d)	
Tricalciumphosphat	0.526	0.150 (6 min – 1 d)	
AEROSIL [®] 200	0.605	Keine Korrelation (12 min – 1 d)	Keine Korrelation (12 min – 3 h)

6.1.1.2.1.2 Korrelation der Eintauchtiefe mit dem Auslauftrichter nach Kretzler¹²³

Bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160 und z.T. D17 wurden widersprüchliche Ergebnisse zwischen der Zugspannung und der Eintauchtiefe des Messkörpers beobachtet (siehe Kap. 6.1.1.2.1.1). Da sowohl die Eintauchtiefe als auch die Zugspannung ein Maß für die Fließeigenschaften eines Pulvers sein sollte, sollte geklärt werden, welcher Parameter die Kohäsionskräfte zwischen den Partikeln im Fall der SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160 korrekt wiedergibt. Dabei standen in der vorliegenden Arbeit als unabhängige Messgeräte der Auslauftrichter nach Kretzler¹²³ und ein Stampfvolumeter zur Verfügung. Zusätzlich konnten drei ausgewählte Pulverproben bei der Fa. Zeppelin, Friedrichshafen mit einer Ringscherzelle vermessen werden.

Beim Versuch binäre Mischungen der SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160, D17, 22S, 500LS, 320, 350, 120, 50S sowie Tricalciumphosphat am Auslauftrichter nach Kretzler¹²³ zu vermessen, wurde beobachtet, dass sich lediglich ausgewählte Mischungen der SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160, D17, 22S und 500LS am Auslauftrichter vermessen ließen (siehe auch Kap. 5.2). Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 320, 350, 120, 50S sowie Tricalciumphosphat wiesen offensichtlich bei allen Mischzeiten so starke Schüttgutbrücken auf, dass kein Pulver aus dem Auslauftrichter ausfließen konnte.

Die Vermessbarkeit am Auslauftrichter lässt sich nicht über die Zugspannung erklären. So kann z.B. die Mischung von Maisstärke mit SIPERNAT[®] 350 zu keinem Zeitpunkt am Auslauftrichter vermessen werden, obwohl die Zugspannungswerte nach 30 min Mischzeit bei etwa 13 Pa liegen, während sich Mischungen der SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160 auch im Zugspannungs-Bereich von 20 Pa problemlos vermessen lassen.

Betrachtet man anstelle der Zugspannung die Eintauchtiefe des Messkörpers, lässt sich sehr gut vorhersagen, ob eine Probe am Auslauftrichter vermessbar ist. Mit wenigen kleinen Abweichungen lassen sich am Auslauftrichter diejenigen Pulverproben vermessen, die am Zugspannungstester eine Eintauchtiefe von über 250 μm aufgewiesen haben. Von SIPERNAT[®] 22S mit Maisstärke, das sich ebenfalls am Auslauftrichter vermessen ließ, wurde kein Verlauf der Eintauchtiefe aufgrund mangelnder Rohdaten ermittelt, jedoch weisen punktuelle Messungen darauf hin, dass bei dieser Mischung die Eintauchtiefe im Verlauf des Mischens weit über 250 μm am Linearpositionierer ansteigt.

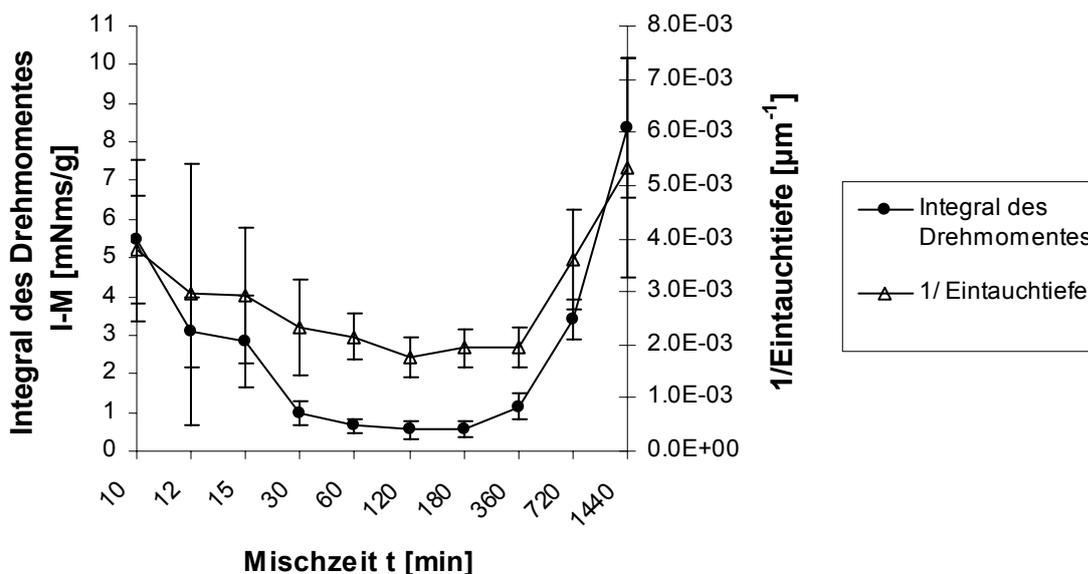


Abb. 166: Integral des Drehmomentes (Messgerät: Auslauftrichter) und 1/Eintauchtiefe (Messgerät: Zugspannungstester) bei einer Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 22LS mit Maisstärke

Abb. 166 zeigt den Verlauf des Reziprokwertes der Eintauchtiefe des Messkörpers im Vergleich zum am Auslauftrichter ermittelten Integral des Drehmomentes. Man erkennt eine sehr gute Korrelation zwischen den beiden Parametern, die sich in dem Korrelationskoeffizienten $R = 0.91$ niederschlägt.

Auch alle anderen am Auslauftrichter vermessbaren Mischungen zeigen eine gute Korrelation zwischen dem Integral des Drehmomentes und der Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Zugspannungsmessung (siehe **Tab. 16** mittlere Spalte).

Vergleicht man hingegen den Verlauf der Zugspannung mit dem Verlauf des Integrals des Drehmomentes, so ist kaum eine Korrelation zwischen den beiden Messparametern zu erkennen (siehe z.B. **Abb. 167** bzw. **Tab. 15** rechte Spalte).

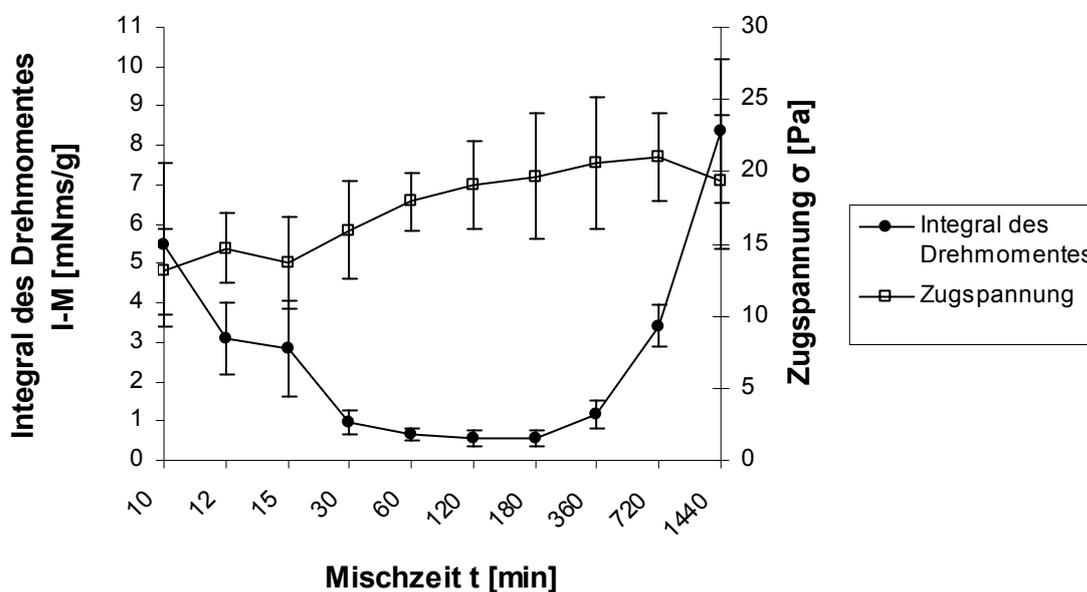


Abb. 167: Verlauf von Integral des Drehmomentes und Zugspannung im Messbereich des Auslauftrichters bei einer Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 22LS mit Maisstärke

Bei den Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS und D17 ist die Korrelation zwischen dem Integral des Drehmomentes und der Zugspannung sogar negativ. Das bedeutet, dass die Zugspannung mit sinkendem Integral des Drehmomentes ansteigt (anstelle wie erwartet zu sinken). In **Tab. 16** sind die Korrelationskoeffizienten zwischen Integral des Drehmomentes und der Zugspannung zum Vergleich mit den Korrelationskoeffizienten zwischen Eintauchtiefe des Messkörpers und Integral des Drehmomentes dargestellt. Mit Ausnahme von AEROSIL[®] 200 ist die Korrelation zwischen der Zugspannung und dem Integral des Drehmomentes deutlich schlechter (wenn nicht gar negativ) als zwischen der Eintauchtiefe und dem Integral des Drehmomentes.

Tab. 16: Korrelationskoeffizienten zwischen Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Zugspannungsmessung, Integral des Drehmomentes und der Zugspannung bei binären Mischungen von Maisstärke mit 0.2% FRM. Die Daten für das Integral des Drehmomentes bei AEROSIL® 200 stammen aus der Arbeit von Althaus¹²⁴.

* negative Korrelation, d.h. Eintauchtiefe sinkt mit steigendem Integral des Drehmomentes

** wenn nichts anderes angegeben ist, handelt es sich um eine positive Korrelation, d.h. je größer die Zugspannung ist, desto größer ist das Integral des Drehmomentes.

Fließregulierungsmittel	Korrelationskoeffizient nach Pearson zwischen Eintauchtiefe und Integral des Drehmomentes*	Korrelationskoeffizient nach Pearson zwischen Zugspannung und Integral des Drehmomentes**
SIPERNAT® 22LS	0.914	Negative Korrelation mit R = 0.177
SIPERNAT® 383DS	0.942	Negative Korrelation mit R = 0.265
SIPERNAT® 160	0.727	0.455
SIPERNAT® 320DS	0.680	0.370
SIPERNAT® D17	0.898	Negative Korrelation mit R = 0.022
AEROSIL® 200	0.729	0.762

6.1.1.2.1.3 Korrelation der Eintauchtiefe mit dem Hausner-Faktor

Abb. 168 zeigt als Beispiel den Verlauf des Reziprokwertes der Eintauchtiefe des Messkörpers im Vergleich zum Hausner-Faktor bei der binären Mischung von 0.2% SIPERNAT® 383DS mit Maisstärke. Bei allen binären Mischungen, bei denen sich die Eintauchtiefe des Messkörpers und der Hausner-Faktor signifikant während des Mischverlaufes ändern, besteht eine gute Korrelation zwischen diesen beiden Messparametern (siehe **Tab. 17**, SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 160 und 320DS).

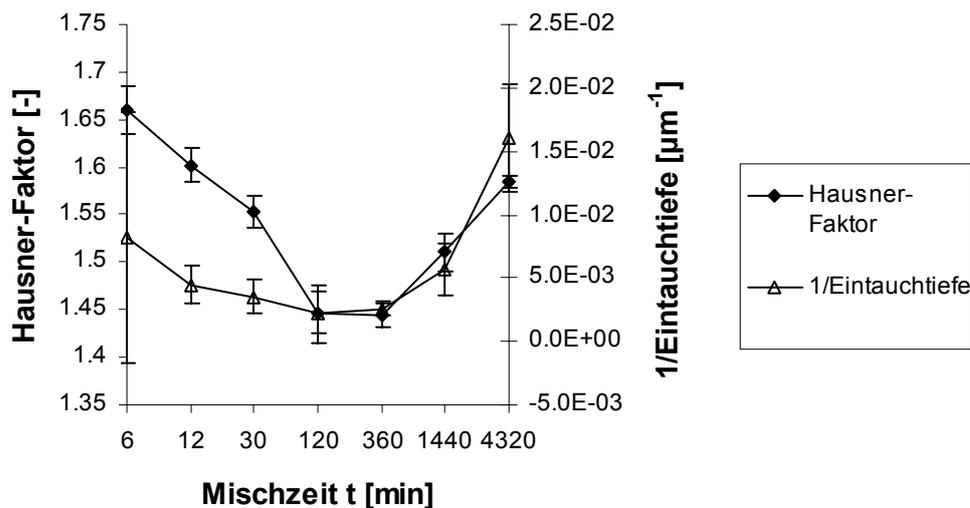


Abb. 168: Verlauf von Hausner-Faktor und 1/Eintauchtiefe des Messkörpers mit der Mischzeit bei einer Mischung von 0.2% SIPERNAT® 383DS mit Maisstärke

Die allgemein gute Korrelation zwischen der Eintauchtiefe des Messkörpers und dem Hausner-Faktor spiegelt sich auch in dem Korrelationskoeffizienten von 0.85 zwischen allen Messwerten wieder. Hingegen ist die Korrelation zwischen Zugspannung und dem Hausner-Faktor überwiegend gering. Der Korrelationskoeffizient zwischen allen Messwerten beträgt hier nur 0.28.

Tab. 17: Korrelation zwischen der Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Zugspannungsmessung und dem Hausner-Faktor binärer Mischungen aus 0.2% FRM und Maisstärke

Fließregulierungsmittel	Korrelationskoeffizient zwischen HF und Eintauchtiefe des Messkörpers	Korrelationskoeffizient zwischen HF und Zugspannung
SIPERNAT [®] 22LS	0.900	0.024
SIPERNAT [®] 383DS	0.805	0.361
SIPERNAT [®] 320	0.288	0.849
SIPERNAT [®] 350	0.142	0.322
SIPERNAT [®] 160	0.858	0.424
SIPERNAT [®] 120	0.166	0.665
SIPERNAT [®] 320DS	0.943	0.041
TCP	0.248	0.132
alle Werte	0.847	0.284

6.1.1.2.1.4 Korrelation der Eintauchtiefe mit dem ff_c -Wert der Ringscherzelle

Die 3-h-Mischung von SIPERNAT[®] 350 sowie die 12-min- und 3-h-Mischung von SIPERNAT[®] 383DS mit Maisstärke wurden mittels einer Ringscherzelle vermessen. Der ff_c -Wert korreliert gut mit der Eintauchtiefe des Messkörpers (siehe **Abb. 169**). Allerdings würde eine verlässliche Aussage über eine Korrelation eine weitaus größere Datenmenge erfordern. Deshalb wurden die von Althaus¹²⁴ ermittelten ff_c -Werte der Mischung von AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke mit den Messparametern des Zugspannungstesters verglichen (9 Wertepaare). Die Eintauchtiefe dieser binären Mischungen zeigt einen Korrelationskoeffizienten von $R = 0.83$ mit dem ff_c -Wert. Die Zugspannung korreliert schlechter mit dem ff_c -Wert als die Eintauchtiefe ($R = 0.76$ zwischen ff_c -Wert und Zugspannung). Somit ist bei allen untersuchten Mischungen eine bessere Korrelation zwischen Eintauchtiefe und ff_c -Wert als zwischen Zugspannung und ff_c -Wert zu verzeichnen.

Zusammenfassend betrachtet lässt sich sagen, daß die Eintauchtiefe des Messkörpers weitaus besser mit drei unabhängigen Messparametern (Integral des Drehmomentes, Hausner-Faktor, ff_c -Wert) korreliert als die Zugspannung.

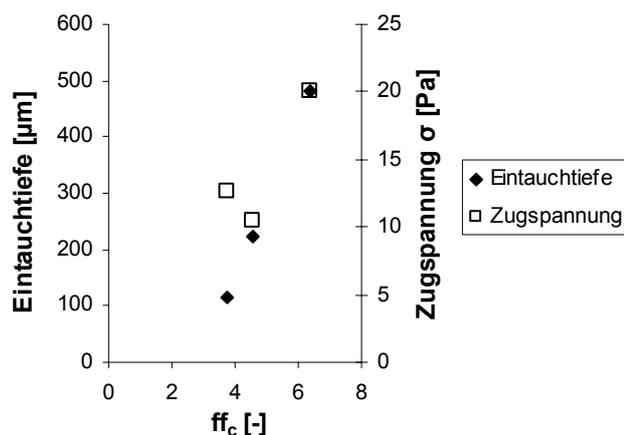


Abb. 169: Korrelation der Eintauchtiefe des Messkörpers sowie der Zugspannung mit dem ff_c -Wert bei drei ausgewählten Mischungen aus 0.2% FRM und Maisstärke (SIPERNAT[®] 350/3 h sowie SIPERNAT[®] 383DS/12 min und 3 h)

6.1.1.2.2 Einfluss der Eintauchtiefe auf die gemessene Zugspannung

Die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Zugspannung nicht mehr als Parameter für die Kohäsionskräfte in einem Pulver herangezogen werden sollte, wenn die Eintauchtiefe des Messkörpers während der Messung stark ansteigt. Diese Problematik taucht bei Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160 und D17 im Mischzeitbereich von etwa 10 min bis 12 h auf. Lediglich bei der Mischung von Maisstärke mit AEROSIL® 200 korreliert die Zugspannung trotz immensem Anstieg der Eintauchtiefe recht gut mit den fließfähigkeitsbeurteilenden Parametern anderer Messgeräte.

Die von den Ergebnissen anderer Messgeräte abweichende Aussage des Zugspannungstesters bezüglich der Fließeigenschaften von Pulvermischungen lässt sich über den Einfluss der Eintauchtiefe des Messkörpers auf die Zugspannung erklären. Beim Messvorgang am Zugspannungstester taucht der Messkörper so tief in die Pulverprobe ein, bis die definierte Vorlast von -0.6 g erreicht wird. Bei einem wenig kohäsiven Pulver wird eine größere Anzahl an Partikelkontakten benötigt, um dem Messkörper die der Vorlast entsprechende Kraft entgegenzusetzen. So wird die Pulverprobe je nach den vorherrschenden Haftkräften zwischen den Partikeln mehr oder weniger durch den Messvorgang verdichtet. Eine Verdichtung der Pulverprobe bedeutet aber, dass mehr Partikelkontakte bei der Zugspannungsmessung voneinander getrennt werden müssen. Da sich die Zugspannung additiv aus allen Kräften zwischen den zu trennenden Partikeln zusammensetzt, führt eine Verdichtung der Probe zu einer höheren Zugspannung. Somit beinhaltet die Zugspannungsmessung eine Art „negative Rückkopplung“: je geringer die Kohäsionskräfte im Pulver sind, desto stärker wird das Pulver verdichtet, desto mehr Partikel werden voneinander getrennt und desto relativ höher fällt der gemessene Zugspannungswert aus (siehe **Abb. 170**).

Bei starken Haftkräften im Pulver, wie sie bei kurzen Mischzeiten unter 10 min (und bei manchen FRM über den gesamten Mischzeitbereich) auftreten, wirkt sich die nur leicht angestie-

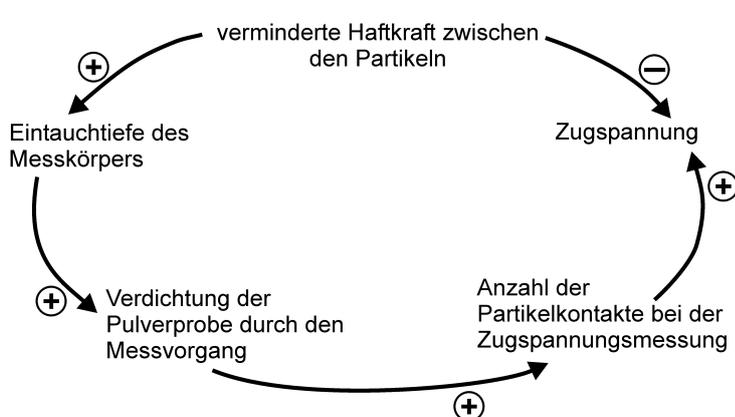


Abb. 170: „negativer Rückkopplungsmechanismus“ bei der Zugspannungsmessung

gene Eintauchtiefe des Messkörpers so wenig auf die Zugspannung aus, dass der Abfall der Kohäsionskräfte mit der Mischzeit gut von der Zugspannung wiedergegeben wird. Unterschreiten die Haftkräfte in der Pulverprobe einen bestimmten Grenzwert, steigt die Eintauchtiefe des Messkörpers massiv an (dieser Grenzwert

entspricht in etwa dem Grenzwert, ab dem eine Pulverprobe am Auslauftrichter nach Kretzler vermessen werden kann). Durch die deutlich stärkere Verdichtung der Pulverprobe durch den Messvorgang, müssen viel mehr Partikel im Zugspannungsmaximum voneinander getrennt werden. So werden immer höhere Zugspannungswerte gemessen, obwohl die Haftkräfte zwischen den einzelnen Partikeln sinken. Diese Phase entspricht dem in **Tab. 15** (rechte Spalte) dargestellten Zeitfenster, in dem die Zugspannung linear mit der Eintauchtiefe des Messkörpers ansteigt. Bei dem Zugspannungsanstieg der Mischungen von Maisstärke mit den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 320DS, 160 und D17, der fast unmittelbar nach Erreichen des Zugspannungsminimums beginnt, entspricht der Anstieg der Zugspannung keinesfalls einem Anstieg der Haftkräfte.

Allerdings wird der Einfluss der Eintauchtiefe auf die Zugspannung von einer während des Messvorgangs maximal erreichbaren Verdichtung limitiert. Erreicht die Pulverprobe unter dem Messkörper eine kritische Verdichtung (siehe auch Kap. 6.1.2.4), wirkt sich eine weitere Erniedrigung der Haftkräfte zwischen den Partikeln wieder erniedrigend auf die Zugspannung aus. So ist erklärbar, dass auch Zugspannungswerte von nur 2 Pa (z.B. bei SIPERNAT[®] D17 auf Maisstärke) gemessen werden, obwohl hier die Eintauchtiefe mit etwa 600 µm sehr hoch ist. Auch bei AEROSIL[®] 200 lässt sich die bessere Korrelation der Zugspannung mit den Messparametern anderer Geräte damit erklären, dass hier die Kohäsionskräfte so stark sinken, dass der Verdichtungseffekt der auf 750 µm gestiegenen Eintauchtiefe durch das Absinken der Haftkräfte kompensiert wird. Die im Vergleich zu hydrophilen SIPERNAT[®] Typen noch niedrigeren Haftkräfte bei der Mischung von AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke machen sich auch am Auslauftrichter bemerkbar. Hier sinken die Messwerte für das Integral des Drehmomentes auf Werte von etwa 0.14 mNms/g, während bei Mischungen mit hydrophilen SIPERNAT[®] Typen nur 0.36 mNms/g als Minimalwert erreicht wird. Somit führt durch den starken Abfall der Haftkräfte bei AEROSIL[®] 200 der „negative Rückkopplungsmechanismus“ des Zugspannungstesters zwar zu einer Plateauphase der Messwerte (anstatt ein Zugspannungsminimum bei etwa 3 h Mischzeit anzuzeigen), es ist aber kein Zugspannungsanstieg, wie bei den SIPERNAT[®] Typen 22LS, 383DS, 320DS und 160 zu erkennen.

Verallgemeinernd kann man sagen, dass oberhalb von 20 Pa Zugspannung der „negative Rückkopplungsmechanismus“ nicht so stark Einfluss auf den Zugspannungswert nimmt, so dass ein Abfall der Zugspannung auch mit einem Abfall der Kohäsivität des Pulvers einhergeht. Unterhalb von 20 Pa muss unbedingt die Eintauchtiefe bei der Einschätzung der Kohäsionskräfte berücksichtigt werden. Übersteigt die Eintauchtiefe Werte von etwa 250 µm wird der Zugspannungswert stark vom „negativen Rückkopplungsmechanismus“ beeinflusst. Je nach Stärke der Kohäsionskräfte kann es nun sogar zu einem Anstieg der Zugspannung bei sinkenden Haftkräften kommen. Werte unterhalb 10 Pa werden nur von Pulvermischungen erreicht, bei denen die Kohäsionskräfte so gering sind, dass der „negative Rückkopplungsmechanismus“ kompensiert werden kann. Besondere Vorsicht ist also bei dem Vergleich von

Pulvermischungen, die am Zugspannungstester eine Zugspannung zwischen 10 und 20 Pa aufweisen, geboten. Allerdings gilt das nur für den Träger Maisstärke und das in Kap. 4.2.2.2.1 beschriebene Standardmessverfahren. Bei anderen Trägerpartikeln könnte sich die Eintauchtiefe des Messkörpers nur unwesentlich verändern (siehe Kartoffelstärke Kap. 5.1.4) oder keinen großen Einfluss auf den Zugspannungswert haben. Außerdem liegen bei anderen Schüttgütern die Zugspannungswerte in einem anderen Bereich.

6.1.1.3 Beurteilung der Zugspannung als Maß für die Kohäsionskräfte in einem Schüttgut

Die Zugspannung erfasst die additive Haftkraft aller sich im Zugspannungsmaximum trennenden Partikel. Damit hängt die Zugspannung unmittelbar von der Anzahl der sich im Zugspannungsmaximum trennenden Partikel ab.

In den bisherigen Arbeiten mit dem Zugspannungstester^{1-3, 128} wurde die Zugspannungsmessung als Konventionsmethode angesehen, mit der sich zwar kaum die Haftkraft zwischen zwei Partikeln berechnen ließ, die jedoch qualitativ die Beurteilung der Kohäsionskräfte in einem Pulver erlaubte. Damit wurde vorausgesetzt, dass sich eventuelle Messungenauigkeiten oder Vereinfachungen des Messprinzips immer gleich oder ähnlich auf die Zugspannung auswirken sollten. Die Voraussetzung dafür, dass der Zugspannungstester in sich stimmige Werte lieferte, war die Annahme, dass man mit praktisch unverdichteten Pulvern arbeitete. Damit setzte man eine nahezu gleiche Porosität der Pulverprobe und somit eine konstante Anzahl der Partikel in der Trennebene voraus.

Durch die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse konnten diverse Faktoren benannt werden, die Einfluss auf die gemessene Zugspannung haben sollten. Die Hauptursache für die bei manchen Pulvermischungen mangelnde Korrelation zwischen Zugspannung und Messparametern anderer Geräte ist wohl in der variierenden Anzahl der Partikelkontakte, die getrennt werden zu suchen. **Abb. 171** fasst die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zu den Einflussfaktoren der Zugspannungsmessung zusammen.

In **Abb. 171** ist die Bruchenergie als eventuelle Alternativgröße zur Beurteilung der Kohäsionskräfte dargestellt. Da die Geschwindigkeit des Abreißvorgangs direkt in die Berechnung der Bruchenergie eingeht, anstatt den Messwert auf unbekannte Weise zu beeinflussen, könnte mit Einsatz dieses Parameters wenigstens der Einfluss unterschiedlichen Abreißverhaltens minimiert werden.

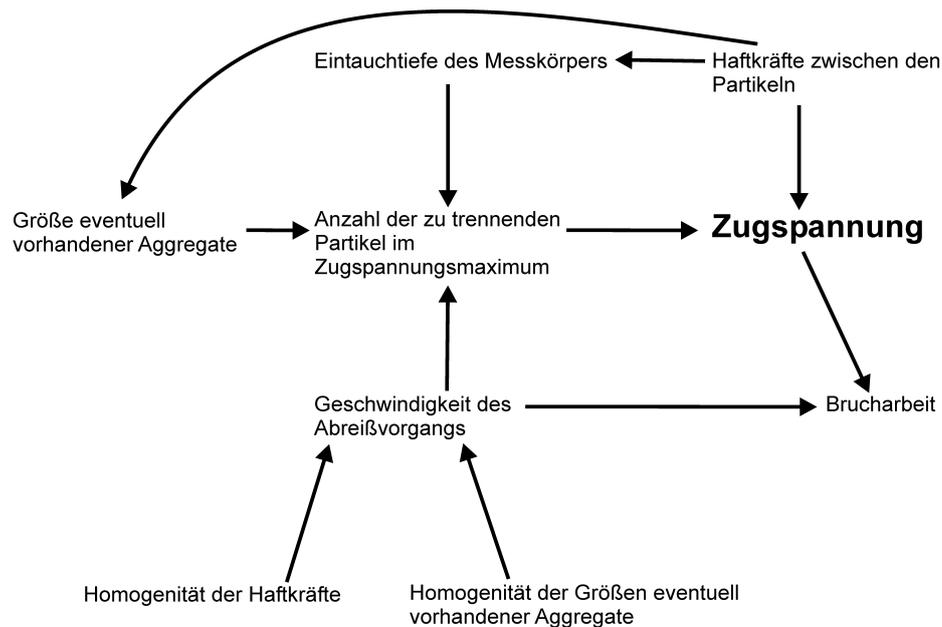


Abb. 171: Die Zugspannung beeinflussende Faktoren

Eine Möglichkeit, den negativen Rückkopplungsmechanismus (siehe Kap. 6.1.1.2.2) in eine positive Rückkopplung zu verwandeln bietet das Messen mit konstanter Eintauchtiefe. Je kohäsiver die Pulverprobe, desto größer fällt bei der Messung mit konstanter Eintauchtiefe die Vorlast aus (siehe **Abb. 172**). Eine höhere Vorlast bewirkt eine stärkere Druckbelastung der einzelnen Partikelkontakte. Je stärker also die interpartikulären Haftkräfte sind, desto stärker werden die Partikel aneinander gepresst. Dies wiederum verstärkt die Haftkräfte (z.B. durch Vergrößerung der Kontaktfläche bei deformierbaren Partikeln oder durch Erhöhung der Kontaktanzahl bei rauen Oberflächen durch Annäherung der Partikel aneinander¹²⁷) und führt somit zu einer positiven Rückkopplung bei der Zugspannungsmessung. Zudem wird bei dieser Vorgehensweise wahrscheinlich eine stark kohäsive Probe stärker verdichtet als eine wenig kohäsive Probe, da sich die Partikel bei starken Kohäsionskräften nicht so leicht umlagern und nach unten wegfließen können. Dieser Effekt sollte zusätzlich zu einer positiven Rückkopplung beitragen. Ein Messverfahren mit konstanter Eintauchtiefe würde zwar keine konkrete Berechnung der Haftkraft im Partikelkontakt erlauben, würde aber wahrscheinlich in sich stimmigere Werte liefern als die bisherige Vor-

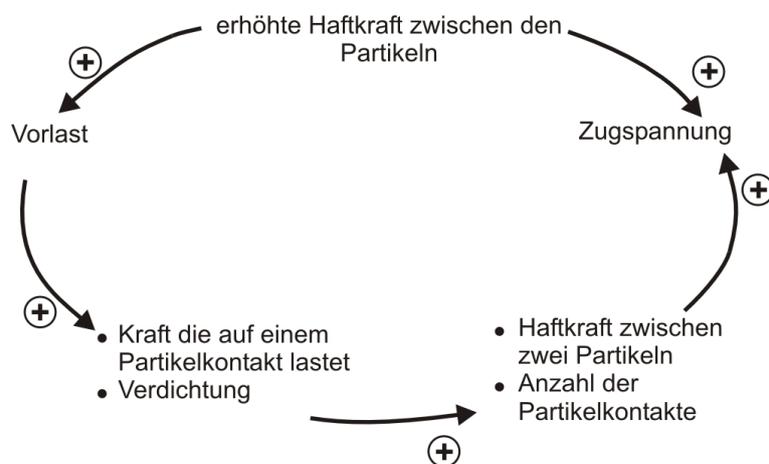


Abb. 172: Positiver Rückkopplungsmechanismus bei der Zugspannungsmessung mit konstanter Eintauchtiefe

gehensweise mit konstanter Vorlast.

Tab. 18 zeigt die Korrelation zwischen den Zugspannungswerten, die mit konstanter Eintauchtiefe bzw. mit konstanter Vorlast ermittelt wurden und anderen fließfähigkeitsbestimmenden Messparametern. Man kann erkennen, dass die bei konstanter Eintauchtiefe ermittelte Zugspannung stets besser mit den

fließfähigkeitsbestimmenden Messparametern korreliert als die bei konstanter Vorlast gemessene Zugspannung. Besonders stark macht sich der Unterschied im Messprinzip bei der Korrelation mit der Fließfähigkeit nach Jenike bemerkbar. Allerdings wurden an jedem Gerät Proben mit unterschiedlichen Mischzeiten vermessen, so dass nur wenige Messpunkte miteinander verglichen werden konnten. Um das Messverfahren mit konstanter Eintauchtiefe als Standardmessverfahren zu etablieren, müssten noch deutlich mehr Schüttgutproben untersucht werden und die Ergebnisse mit Messparametern unabhängiger Messgeräte verglichen werden.

Tab. 18: Korrelation zwischen der Zugspannung bei unterschiedlicher Messmethode und dem Integral des Drehmomentes (Auslauftrichter), der Fließfähigkeit nach Jenike, der Schüttdichte und dem Hausner-Faktor. Es wurden die Messwerte derjenigen Pulverproben (0.2% AE-ROSIL® 200 mit Maisstärke) miteinander verglichen, die an allen Geräten bzw. mit allen Messverfahren vermessen wurden. Rohdaten zum Integral des Drehmomentes stammen aus der Arbeit von Althaus¹²⁴, zu Schütt- und Stampfdichte aus der Arbeit von Jaser¹¹⁸.

Korrelationskoeffizient R (Pearson)	Zugspannung bei konstanter Eintauchtiefe	Zugspannung bei konstanter Vorlast
Integral des Drehmomentes	0.975	0.958
Fließfähigkeit nach Jenike (f_{fc})	0.971	0.689
Schüttdichte	0.889	0.834
Hausner-Faktor	0.817	0.741

6.1.2 Berechnung von Haftkräften aus den Zugspannungsergebnissen

Da vorwiegend die unbekannt Anzahl der zu trennenden Partikel bei der Zugspannungsmessung zu problematischen Messergebnissen führt, wird in diesem Kapitel der Versuch unternommen die Anzahl der Partikel bei der Zugspannungsmessung abzuschätzen. Mit der geschätzten Anzahl an getrennten Partikeln werden anschließend aus der gemessenen Zugspannung die Haftkräfte zwischen den Partikeln berechnet.

6.1.2.1 Porosität der Pulverprobe beim Messvorgang am Zugspannungstester

In Kap. 2.2.4.2.1 wurde auf den Zusammenhang zwischen Zugspannung und der Porosität der Pulverprobe hingewiesen. Dieser Zusammenhang wurde bereits von Schweiger⁷⁷ untersucht, der Proben unterschiedlicher Porosität von Maisstärke und Laktose hinsichtlich der Zugspannung untersuchte. Schweiger konnte bei Maisstärke im Porositätsbereich zwischen

52% und 62% einen nahezu linearen Zusammenhang der Zugspannung von der Porosität beobachten. Dabei führte die Verringerung der Porosität von 0.62 auf 0.52 zu einer 3-fachen Zugspannungserhöhung. Eine zusätzliche Verdichtung durch den Messvorgang wurde nicht berücksichtigt. Schweiger bemerkte allerdings, dass mit abnehmender Porosität der Probe weniger Pulver am Messkörper (Uhrglas) haften blieb. Dies weist auf eine geringere Eintauchtiefe des Messkörpers bei stärkerer Vorverdichtung der Pulverprobe hin.

Anstatt¹²⁸ untersuchte den Einfluss der Vorlast auf die gemessene Zugspannung wobei die Porosität der Pulverprobe vor der Messung konstant bei 64% gehalten wurde. Dabei konnte im Bereich einer Vorlast zwischen 230 und 430 Pa ein linearer Zusammenhang zwischen Vorlast und Zugspannung ermittelt werden. Eine Verdopplung der Vorlast führte in etwa zu einer Verdopplung der Zugspannung. Der Anstieg der Zugspannung mit der Vorlast wurde von Anstatt mit der stärkeren Komprimierung des Pulvers erklärt, die zu einer Erhöhung der getrennten Partikelanzahl führte. Somit wies bereits Anstatt auf eine Verringerung der Porosität der Pulverprobe durch den Messvorgang hin.

In den bisherigen Arbeiten wurde dabei angenommen, dass vorwiegend eine Erhöhung der Vorlast eine stärkere Verdichtung des Pulvers beim Messvorgang bewirkt. Deshalb wurde als Konventionmethode eine Vorlast von -0.6 g gewählt. Dies sollte eine konstante und geringe Verdichtung der Probe durch den Messvorgang gewährleisten. Allerdings konnte bereits Meyer¹ einen massiven Anstieg der Eintauchtiefe des Messkörpers im Verlauf der Mischzeit beobachten was zu der Annahme führte, dass das Ausmaß der Verdichtung auch von den Fließeigenschaften des Schüttgutes selbst beeinflusst wird. Dieser Einfluss der Fließeigenschaften auf die Verdichtung wurde im Rahmen der Konventions-Messmethode am Zugspannungstester in Kauf genommen und nicht weiter untersucht.

Die Ergebnisse des in Kap. 5.1.3.3 vorgestellten Experimentes weisen jedoch darauf hin, dass die Verdichtung der Probe durch den Messvorgang einen weitaus höheren Einfluss auf den Zugspannungswert haben könnte als nach bisherigem Kenntnisstand angenommen. Bei diesem Experiment wurde weder die Vorlast (siehe Arbeit von Anstatt¹²⁸) noch die Porosität der Probe vor der Messung (siehe Arbeit von Schweiger⁷⁷) verändert. Allein durch die Variation der Tiefe des Messgefäßes (erläuternde Grafiken siehe Kap. 6.1.2.4.3) wurde eine Zugspannungsänderung um den Faktor 6 erreicht. Als einziger Messparameter neben der Zugspannung änderte sich die zur Erreichung der Vorlast von -0.6 g nötige Eintauchtiefe des Messkörpers (siehe **Abb. 73**). Da eine Zugspannungserhöhung bei dem gleichen Material nur auf eine gestiegene Anzahl getrennter Partikelkontakte zurückzuführen ist, muss davon ausgegangen werden, dass sich durch den Messvorgang die Anzahl der getrennten Partikelkontakte massiv erhöht hat. Das bedeutet, dass die Änderung der Eintauchtiefe des Messkörpers die Porosität unter dem Messkörper stark beeinflusst. Eine konstante Vorlast kann also nicht die konstante Verdichtung durch den Messvorgang gewährleisten (siehe auch Kap. 6.1.1.2.2).

Aufgrund dieser Erkenntnis sowie der Beobachtung, dass die Eintauchtiefe des Messkörpers bei gleichen Zugspannungswerten um den Faktor 5 variieren kann (vergleiche z.B. 0.2% SIPERNAT[®] 22LS/Maisstärke/1h mit 0.2% SIPERNAT[®] 350/Maisstärke/12min), erscheint es außerordentlich wichtig, die Porosität der Probe bei der Trennung der Pulverschichten zu ermitteln und in die Beurteilung der Fließeigenschaften des Pulvers einfließen zu lassen.

Die Porosität der Pulverprobe unter dem Messkörper hängt neben der Eintauchtiefe des Messkörpers auch von der Porosität vor dem Messvorgang ab. Je geringer die Haftkräfte in einem Pulver, desto dichter sollten sich die Partikel im Messzylinder anordnen und desto geringer sollte die Porosität vor dem Messvorgang sein. Zudem nimmt eine eventuelle Bildung von Aggregaten⁸⁴ sowie deren Zerstörung maßgeblich Einfluss auf die Anzahl der zu trennenden Partikelkontakte. Je geringer die Haftkräfte zwischen den Partikeln, desto kleiner sollten die Aggregate vor dem Messvorgang sein und desto leichter sollten sich diese Aggregate durch den Messvorgang in Einzelpartikel aufbrechen lassen. Diesem Einfluss der Fließeigenschaften des Schüttgutes selbst auf das Ergebnis der Zugspannungsmessung sollte unbedingt Rechnung getragen werden.

Eine Möglichkeit die Anzahl der Partikelkontakte beim Messvorgang abzuschätzen, besteht in der Ermittlung der Porosität unter dem Messkörper. Dazu könnte man aus der Porosität vor dem Messvorgang und der zusätzlichen Verdichtung durch das Eintauchen des Messkörpers eine Porosität unter dem Messkörper berechnen. Dies wird in Kap. 6.1.2.3 und Kap. 6.1.2.4 versucht. Allerdings kann so nur die Porosität vor dem eigentlichen Messvorgang, der Trennung der Pulverschichten abgeschätzt werden. Aus Kap. 5.1.2.3 wird jedoch ersichtlich, dass die Geschwindigkeit bei der Trennung der Pulverschichten stark variieren kann. Bei manchen Pulverproben lassen sich die Pulverschichten schnell voneinander trennen und ergeben ein ausgeprägtes Zugspannungsmaximum, während die Trennung der Pulverschichten bei anderen Proben nicht so glatt verläuft. In diesem Fall könnten schon etliche Partikelkontakte vor dem eigentlichen Zugspannungsmaximum getrennt worden sein, so dass im Zugspannungsmaximum nur noch wenige Kontakte voneinander getrennt werden würden. Nach Castellanos⁸³ wird das Zugspannungsmaximum umso schneller erreicht, je stärker die Probe zuvor verdichtet wurde. Somit würden Proben mit geringen Kohäsionskräften durch die höhere Verdichtung am Ende des Eintauchvorgangs des Messkörpers eine zeitlichere Trennung aller Partikelkontakt aufweisen als Proben mit höheren Kohäsionskräften. Dies würde die gemessene Zugspannung zusätzlich zu den in diesem Kapitel bereits genannten Gründen erhöhen. Allerdings scheint nach den Erkenntnissen dieser Arbeit nicht der Absolutwert der Haftkraft zwischen den Partikeln für die Geschwindigkeit der Trennung der Pulverschichten verantwortlich zu sein. Vielmehr kommt es bei der Abreißgeschwindigkeit auf die Gleichmäßigkeit der Haftkräfte innerhalb der Pulverprobe an (nähere Diskussion siehe Kap. 6.1.1.1).

Um den Einfluss der Porosität auf das Ergebnis der Zugspannungsmessung zu berücksichtigen wurde also in den folgenden Kapiteln nur die Verdichtung durch den Einfüllvorgang und den Eintauchvorgang des Messkörpers berücksichtigt. Eine eventuelle Veränderung des Spannungsergebnisses durch eine nicht gleichzeitige Trennung aller Kontakte wird vernachlässigt.

6.1.2.2 Berechnung der Haftkraft oder der modifizierten Zugspannung aus der gemessenen Zugspannung

Eine Möglichkeit die jeweilige Porosität bei der Zugspannungsmessung zu berücksichtigen, ist die Rückrechnung der Zugspannung auf die Haftkraft zwischen zwei einzelnen Partikeln. Dies ist näherungsweise mittels **Gl. 32** möglich.

$$\text{Gl. 32} \quad F_{\text{ad}} = \frac{\sigma \cdot 8\pi \cdot R^2}{3 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \varepsilon^{-3/2}}$$

Da sich mit **Gl. 32** aufgrund zu stark vereinfachter physikalischer Sachverhalte die Haftkräfte nicht exakt berechnen lassen¹²⁹, könnte man auf die Berechnung der Haftkräfte verzichten und anstelle dessen, eine modifizierte Zugspannung σ^* berechnen. Diese modifizierte Zugspannung berücksichtigt die bei der Messung getrennte Partikelanzahl in gleicher Weise wie die Haftkraft:

$$\text{Gl. 83} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{(1 - \varepsilon) \cdot \varepsilon^{-3/2}}$$

Die modifizierte Zugspannung ist somit eine auf die Anzahl der getrennten Partikel bezogene Zugspannung. Sie unterscheidet sich von der Haftkraft nur durch einen multiplikativen Faktor.

6.1.2.3 Berücksichtigung der Schüttdichte bei der Haftkraftberechnung

Um den Einfluss der Schüttdichte (siehe Kap. 5.6) auf die gemessene Zugspannung zu verdeutlichen, wurden mit **Gl. 32** die Haftkräfte für eine Mischung von SIPERNAT® 22LS mit Maisstärke berechnet (siehe **Abb. 173**).

Als Alternative zur Haftkraft zwischen zwei Partikeln wurde die modifizierte Zugspannung σ^* aus den gemessenen Spannungswerten und den jeweiligen Porositäten mittels **Gl. 83** berechnet (siehe **Abb. 174**). In **Abb. 174** kann man erkennen, dass der Wiederanstieg der Zugspannung ab 30 min Mischzeit bei der modifizierten Zugspannung weniger stark ausgeprägt ist. Das weist darauf hin, dass die Haftkräfte zwischen den Partikeln kaum nach 30 min ansteigen (siehe auch **Abb. 173**) und der Anstieg der Zugspannung vorwiegend auf der Verringerung der Porosität vor dem Messvorgang beruht. Da der qualitative Verlauf der modifi-

zierten Zugspannung mit dem Verlauf der berechneten Haftkraft übereinstimmt, wird in den folgenden Kapiteln auf die Darstellung der modifizierten Zugspannung verzichtet.

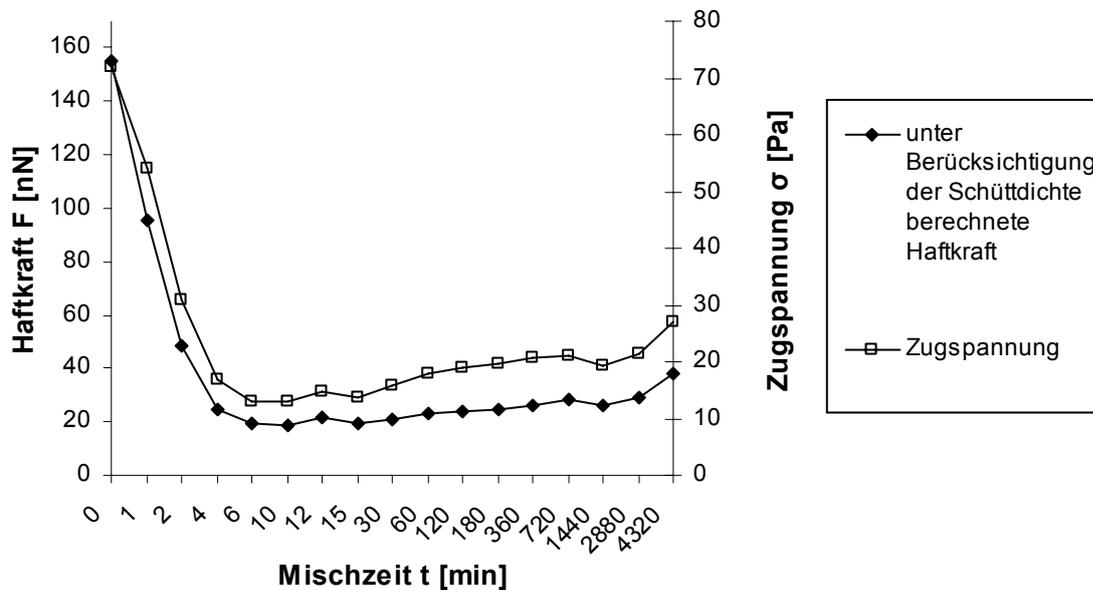


Abb. 173: Verlauf von Zugspannung und mit **Gl. 32** berechneter Haftkraft. Als Porosität wurde die zur jeweiligen Mischzeit im Messzylinder vor der Messung ermittelte Porosität der Pulverprobe eingesetzt (siehe Kap. 5.6). Radius der Partikel: $R = 11 \mu\text{m}$.

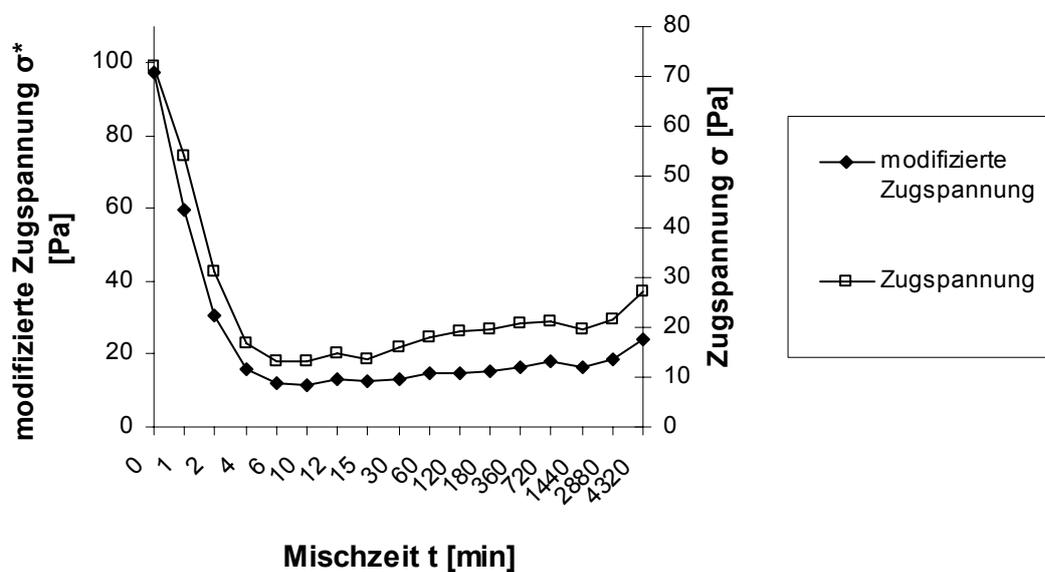


Abb. 174: Verlauf der Zugspannung und der modifizierten Zugspannung mit der Mischzeit für SIPER-NAT[®] 22LS mit Maisstärke. Berechnung der modifizierten Zugspannung erfolgte mit **Gl. 83**.

Ein allgemeines Problem bei der Berücksichtigung der Schüttdichte der Pulverprobe ist die Frage, inwiefern die Porosität an der Oberseite der Pulverprobe der mittleren Porosität im Messzylinder (die man mit der Schüttdichte erfasst) entspricht. Durch das Eigengewicht des Pulvers wird schließlich ein Druck auf die unteren Pulverschichten ausgeübt. Dies könnte dazu führen, dass die Porosität am Boden des Messzylinders geringer ist, als die Porosität

an der Oberfläche der Pulverprobe wo die Messung stattfindet. Der Verlauf der Vertikalspannung mit der Höhe der Pulversäule lässt sich mittels der Janssen-Gleichung¹³⁰ abschätzen:

$$\text{Gl. 24} \quad \frac{\sigma_v}{\sigma_{v\max}} = 1 - e^{\left(-\frac{4x}{D} \cdot \lambda_p \cdot \tan\varphi\right)}$$

σ_v Vertikalspannung [Pa]

x Höhe der Schüttgutsäule [m]

D Durchmesser der Schüttgutsäule [m]

λ_p Horizontallastverhältnis $\lambda_p = \frac{\sigma_h}{\sigma_v}$ (Verhältnis der Horizontalspannung zur Vertikalspannung)

φ Wandreibungswinkel $\varphi = \arctan \frac{\tau_w}{\sigma_h}$

(τ_w = Wandschubspannung [Pa])

In **Abb. 175** ist der Verlauf der Vertikalspannung σ_v bezogen auf die maximal erreichbare Vertikalspannung $\sigma_{v\max}$ gegen das Verhältnis von Tiefe des Messzylinders x zur Breite des Messzylinders D dargestellt (genaue Angaben zu den Dimensionen der Messapparatur siehe Kap. 4.2.2.1).

Da das Horizontallastverhältnis und der Wandreibungswinkel nicht bekannt sind, wurde hierfür ein fiktiver Wert eingesetzt. Der Messzylinder ist so flach, dass sich die auf den Maximalwert bezogene Vertikalspannung nur dem in **Abb. 175** fett markierten Bereich bewegen kann. Dieser Bereich ist in **Abb. 176** noch einmal herausgegriffen und die $\sigma_v/\sigma_{v\max}$ wird hier direkt gegen die Höhe der Schüttgutsäule aufgetragen. Man kann erkennen, dass sich die Vertikalspannung bei den geometrischen Ausmaßen des Messzylinders nahezu linear mit der Höhe der Pulversäule erhöht. Welche Auswirkung das auf die Verdichtung der Pulverprobe unter ihrem eigenen Gewicht hat, lässt sich damit aber nicht berechnen. Der maximale Druck, den eine 0.5 cm hohe Schicht von Maisstärkepartikeln mit einer Porosität von 55% ausüben kann, beträgt 32.6 Pa und ist somit im

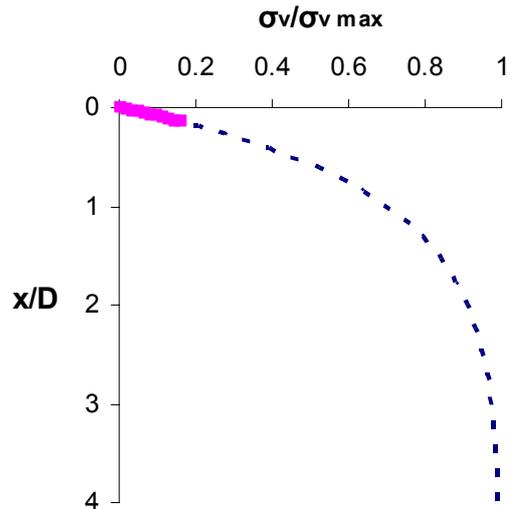


Abb. 175: Dimensionslose Darstellung der Janssen-Gleichung für $\lambda_p = 0.3$ und einen Wandreibungswinkel von 45° . Fett markiert: Bereich in dem sich $\sigma_v/\sigma_{v\max}$ (für $\lambda_p = 0.3$ und $\tau_w = 45^\circ$) beim Standard-Messzylinder bewegen kann

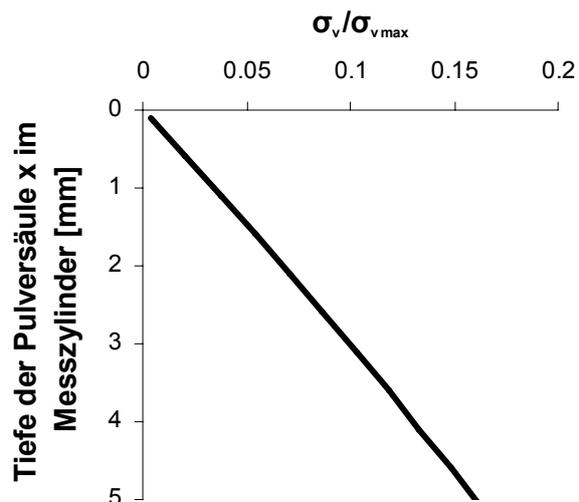


Abb. 176: Verlauf von $\sigma_v/\sigma_{v\max}$ beim Standard-Messzylinder mit der Höhe der Schüttgutsäule (für $\lambda_p = 0.3$ und $\varphi = 45^\circ$)

Vergleich zur Vorlast beim Messvorgang gering. Zudem hängt möglicherweise der Gradient der Verdichtung von der Kohäsivität der Probe ab. Somit müsste für jede Probe einzeln ermittelt werden, wie stark die Porosität an der Oberfläche der Pulverprobe von der Porosität am Boden des Messzylinders abweicht. Da dies kaum durchführbar erscheint und zudem eine Inhomogenität der Probe im Messzylinder sicherlich im Vergleich zu den anderen Faktoren, die die Porosität beeinflussen, wenig relevant ist, wird dieses Problem in dieser Arbeit außen vor gelassen.

6.1.2.4 Berücksichtigung der Verdichtung durch den Messvorgang

In Kap. 5.1.2.2 sind die Eintauchtiefen des Messkörpers bei der Messung am Zugspannungstester dargestellt. Man sieht, dass der Messkörper bei Mischungen der SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 160 und D17 mit Maisstärke bis zu 0.5 mm tief in das Pulverbett eindringt. Dies würde einer vertikalen Verdichtung der Pulversäule unter dem Messkörper einer Volumenverkleinerung um 10% entsprechen. Da auch die Porosität bei denjenigen Proben am niedrigsten ist, bei denen die größte Eintauchtiefe des Messkörpers zu verzeichnen ist, wird eine schon vor dem Messvorgang dichte Partikelanordnung zusätzlich stark durch den Messvorgang verdichtet.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Verdichtung durch den Messvorgang vorwiegend in vertikaler Richtung erfolgt, oder ob es zu horizontaler Partikelbewegung während des Messvorgangs kommt. In Kap. 6.1.2.4.3 wird dann untersucht, ob die Verdichtung gleichmäßig über das gesamte Volumenelement unter dem Messkörper stattfindet.

6.1.2.4.1 Ermittlung der Partikelbewegung beim Messvorgang

Bei der Bewegung des Messkörpers in das Pulver hinein, muss es zu einer Bewegung der durch den Messkörper verdrängten Partikel kommen. Dünisch² beschrieb zwar ein Wegfließen des Pulvers nach unten, lieferte jedoch keine Beweise für diese rein optisch getroffene Aussage. Denkbar wäre neben einer Pulverbewegung nach unten auch ein seitliches Wegfließen von Partikeln. Zudem ist es wichtig zu erfahren, wie tief die Partikelbewegung in die Pulverprobe hineinreicht.

Um Richtung und Ausmaß der Partikelbewegung zu ermitteln, wurde die Größe des Messzylinders derart variiert, dass der Pulverabfluss in die untersuchte Richtung blockiert wurde. Die Arbeitshypothese war dabei, dass wenn die Partikelbewegung durch das Messgefäß behindert wäre, die Vorlast

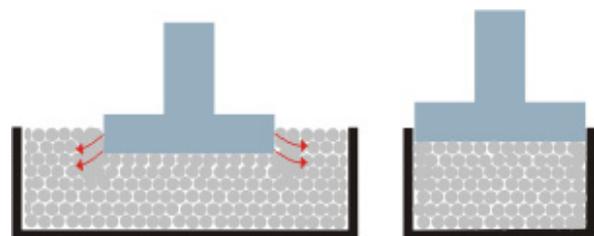


Abb. 177: Links: mögliche horizontale Partikelbewegung.
Rechts: Minizylinder

schneller erreicht werden würde und somit die Eintauchtiefe des Messkörpers abnehmen würde.

Um das horizontale Ausmaß der Partikelbewegung zu ermitteln, wurden 3 verschiedene Mischungen von SIPERNAT[®] Typen mit Maistärke mit einem Minizylinder vermessen (siehe **Abb. 177** und Kap. 5.1.3.2). Das Ergebnis deutete nicht auf eine nennenswerte Partikelbewegung in horizontaler Richtung hin.

Das Ausmaß der vertikalen Partikelbewegung wurde mittels Flachzylindern ermittelt (siehe **Abb. 178** und **Abb. 183**). Ab derjenigen Zylindertiefe, ab der der Partikelfluss behindert wird, sollte die Vorlast schneller erreicht werden. Dies sollte eine Verringerung der Eintauchtiefe des Messkörpers zur Folge haben.

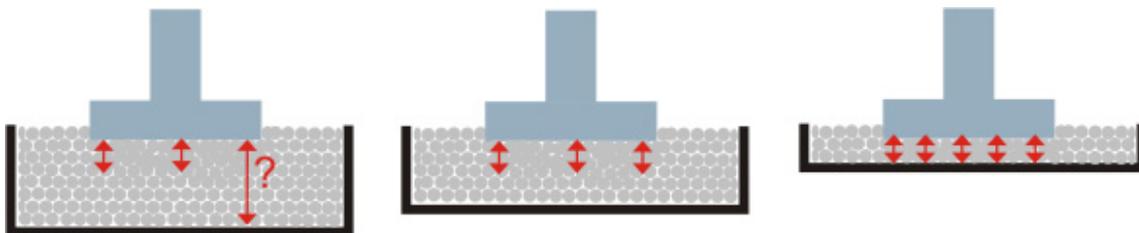


Abb. 178: Ermittlung der vertikalen Partikelbewegung mit Flachzylindern. Links: Fragestellung ob sich die Partikelbewegung über die gesamte Zylindertiefe erstreckt oder ob es eine Verdichtungszone gibt. Mitte: Zylindertiefe > Verdichtungszone. Rechts: Zylindertiefe < Verdichtungszone

Die in Kap. 5.1.3.3 vorgestellten Ergebnisse weisen auf eine große Bedeutung der vertikalen Verdichtung durch den Messvorgang hin. Da sich bis zu einer Zylindertiefe von 8 mm die Eintauchtiefe des Messkörpers signifikant verändert, ist davon auszugehen, dass die Partikelbewegung bei dieser Pulverprobe (0.2% SIPERNAT[®] 160 mit Maistärke bei 2 h Mischzeit) bis zu dieser Tiefe stattfindet. Damit gilt für den 5 mm tiefen Standard-Messzylinder, dass hier alle unter dem Messkörper befindlichen Pulverschichten an der Verdichtung durch den Messvorgang teilnehmen.

Die Übertragung des Druckes in vertikaler Richtung ließe sich mit der Janssen-Gleichung¹³⁰ (siehe Kap. 6.1.2.3) berechnen, wenn sich das Pulver in einem Rohr mit dem Durchmesser des Messkörpers befinden würde (siehe **Abb. 177** rechte Grafik und **Abb. 179**). Berechnet man die Vertikalspannung für die Dimensionen des Volumenelementes unter dem Messkörper unter Annahme eines fiktiven Horizontallastverhältnisses und Wandreibungswinkels, so ergibt sich der in **Abb. 180** dargestellte Verlauf der Vertikalspannung mit der Höhe der Schüttgutsäule. Man kann erkennen, dass sich der Vertikaldruck ab einer Tiefe von etwa 10 bis 15 mm nur noch unwesentlich verändert. Obwohl eine Berechnung mit der Janssen-Gleichung im Fall der Verdichtung durch den Messkörper nicht zulässig ist, da das Volumenelement unter dem Messkörper

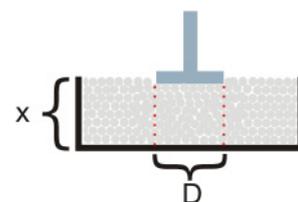


Abb. 179: Illustration zur Berechnung der Vertikalspannung unter dem Messkörper mittels der Janssen-Gleichung

nicht abgeschlossen ist (keine Seitenwände), ist die hier dargestellte Berechnung im Einklang mit der Beobachtung, dass sich die Höhe der Schüttgutsäule ab einer Tiefe von etwa 10 mm nicht mehr auf die Eintauchtiefe des Messkörpers auswirkt. Das heißt, dass Pulverschichten die weiter als etwa 10 mm von der Pulveroberfläche entfernt sind, nicht mehr am Verdichtungsprozess durch den Messkörper teilnehmen.

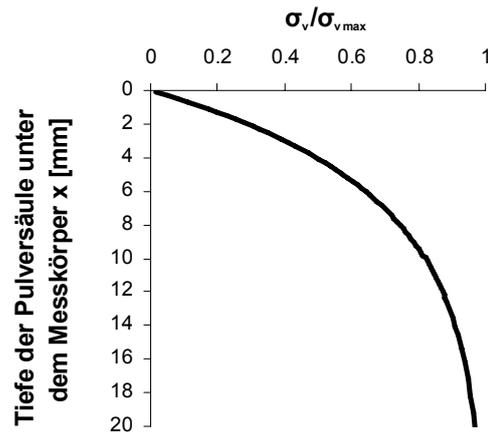


Abb. 180: Verlauf von σ_v/σ_{vmax} mit der Höhe der Schüttgutsäule im Volumenelement unter dem Messkörper (Berechnung mit **Gl. 24** für $\lambda_p = 0.3$ und $\varphi = 45^\circ$).

6.1.2.4.2 Berechnung der Haftkräfte bei gleichmäßiger Verdichtung

Unter der Annahme, dass alle Pulverschichten gleichermaßen an der Verdichtung durch den Messvorgang beteiligt sind, konnte mit der Porosität der Probe vor der Messung ε_1 und der Eintauchtiefe des Messkörpers E_i , die Porosität nach Eintauchen des Messkörpers ε_2 berechnet werden:

$$\text{Gl. 84} \quad \varepsilon_2 = \frac{(h_z - E_i) - \{(1 - \varepsilon_1) \cdot h_z\}}{(h_z - E_i)}$$

- h_z Höhe des Messzylinders [cm] (0.5 cm für den Standardmesszylinder)
- E_i Eintauchtiefe des Messkörpers [cm]
- ε_1 Porosität der Pulverprobe nach dem Einsieben in den Messzylinder [-]
- ε_2 Porosität der Pulverprobe nach dem Eintauchvorgang des Messkörpers [-]

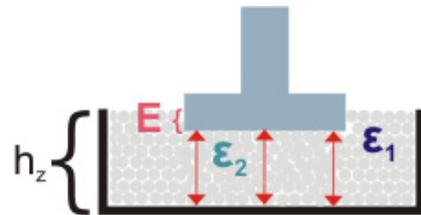


Abb. 181: Darstellung der gleichmäßigen Verdichtung durch den Messvorgang über die gesamte Tiefe des Messzylinders

Mit der so ermittelten Porosität und der jeweiligen Zugspannung wurden dann mit **Gl. 32** die Haftkräfte für alle Mischzeiten einer binären Mischung berechnet (siehe **Abb. 182**).

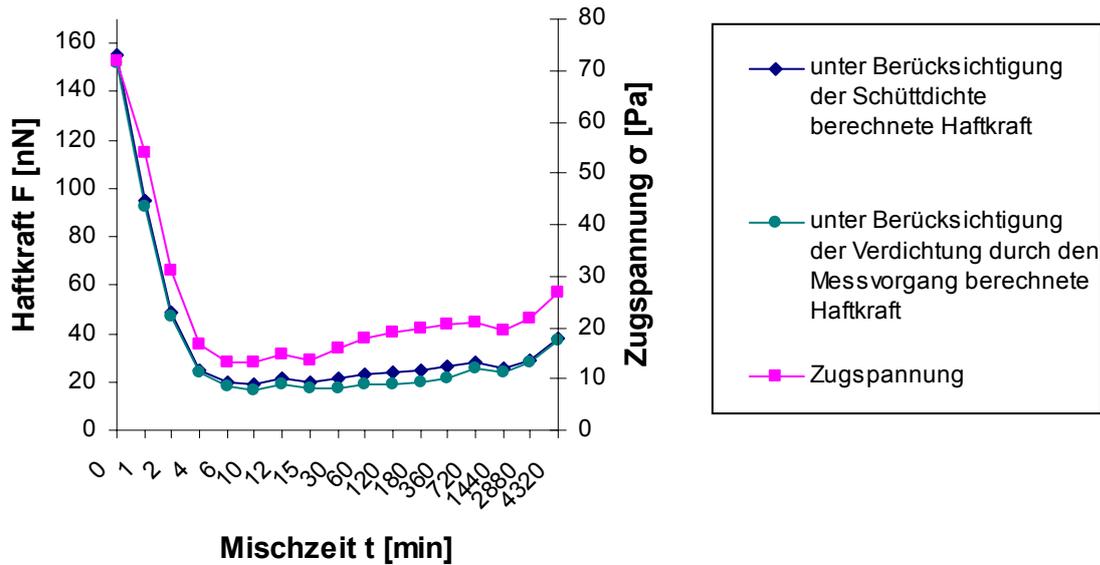


Abb. 182: Verlauf von Zugspannung und der mit **Gl. 32** berechneten Haftkräfte bei der Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 22LS mit Maisstärke. Als Porosität wurde einmal die vor der Messung ermittelte Porosität ε_1 bzw. die mit **Gl. 84** berechnete Porosität nach dem Eintauchen des Messkörpers ε_2 eingesetzt.

In **Abb. 182** kann man erkennen, dass zwischen 30 min und 6 h Mischzeit die unter Berücksichtigung des Messvorgangs berechnete Haftkraft nun noch stärker von der Zugspannung abweicht. Während die Zugspannung ab 30 min Mischzeit ansteigt, weisen die berechneten Haftkräfte erst ab 2 Tagen Mischzeit auf eine erhöhte Kohäsivität der Probe hin.

6.1.2.4.3 Ermittlung der Verdichtungszone

Es ist nicht davon auszugehen, dass die in Kap. 6.1.2.4.2 gemachte Annahme einer gleichmäßigen Verdichtung durch den Messvorgang über die gesamte Zylindertiefe zutreffend ist. Wahrscheinlicher ist, dass die Verdichtung durch den Messvorgang direkt unter dem Messkörper am größten ist und sukzessive in Richtung Boden des Messzylinders abnimmt. Zur korrekten Beurteilung der Anzahl der zu trennenden Partikelkontakte beim Messvorgang am Zugspannungstester müsste aber die Porosität direkt unter dem Messkörper bekannt sein.

Das Ausmaß der Verdichtung direkt unter dem Messkörper kann für die Probe von SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke (Mischzeit 2 h) aus den Experimenten mit den Flachzylindern (siehe Kap. 5.1.3.3) abgeschätzt werden; In **Abb. 73** ist die Änderung der Zugspannung in Abhängigkeit von der Tiefe des Messzylinders dargestellt. Man sieht, dass die Zugspannung bis zu einer Zylindertiefe von 8 mm signifikant ansteigt. Da stets die gleiche Probe vermessen wurde, ist die Ursache für den Zugspannungsanstieg in einer erhöhten Anzahl der zu trennenden Partikelkontakte zu suchen. Das Ergebnis überrascht jedoch insofern, als bei der gleichen Pulverprobe und bei einer konstanten Vorlast von einer identischen Verdichtung am Ende des Messvorganges auszugehen war. Eine Erhöhung der Eintauchtiefe mit der Zylindertiefe hätte eigentlich stets zu einer bestimmten (der Vorlast von -0.6 g entsprechenden)

gleichen Porosität führen müssen (siehe auch **Abb. 183**). Die Zunahme der Messzylindertiefe sollte eigentlich mit einer derartigen Zunahme der Eintauchtiefe einhergehen, dass die Porosität des Pulvers am Ende des Eintauchvorganges gleich ist. Offensichtlich hatte aber eine erhöhte Eintauchtiefe eine stärkere Verdichtung bewirkt als bei einer gleichmäßigen Verdichtung über die gesamte Zylindertiefe berechnet.

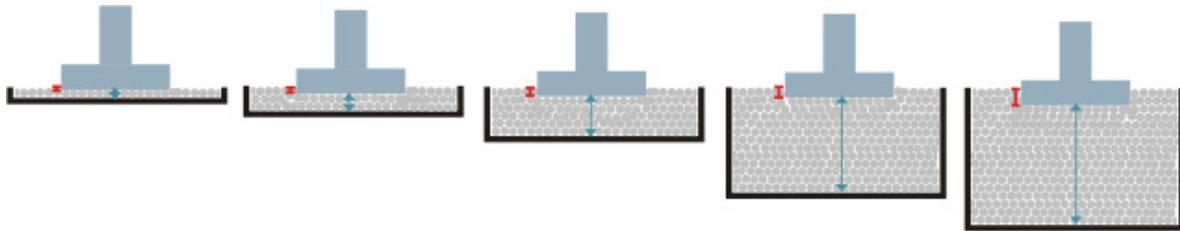


Abb. 183: Illustration der Veränderung der Eintauchtiefe mit der Tiefe der Messzylinder bei konstanter Vorlast. Türkisfarbene Pfeile symbolisieren die gleiche Verdichtung, die sich aus Messzylindertiefe und Eintauchtiefe hätte ergeben sollen.

Um dieses Phänomen zu überprüfen, wurde für den Messvorgang an jedem Flachzylinder die sich aus der gleichmäßigen Verdichtung über die gesamte Zylindertiefe ergebende theoretische Porosität berechnet (siehe Berechnung von ε_2 mit **Gl. 84**). Die Porosität für den tiefsten untersuchten Messzylinder mit 15 mm wurde nicht berechnet, da davon ausgegangen wird, dass Pulverschichten unterhalb 10 mm Tiefe nicht am Verdichtungsprozess teilnehmen (siehe Kap. 6.1.2.4.1).

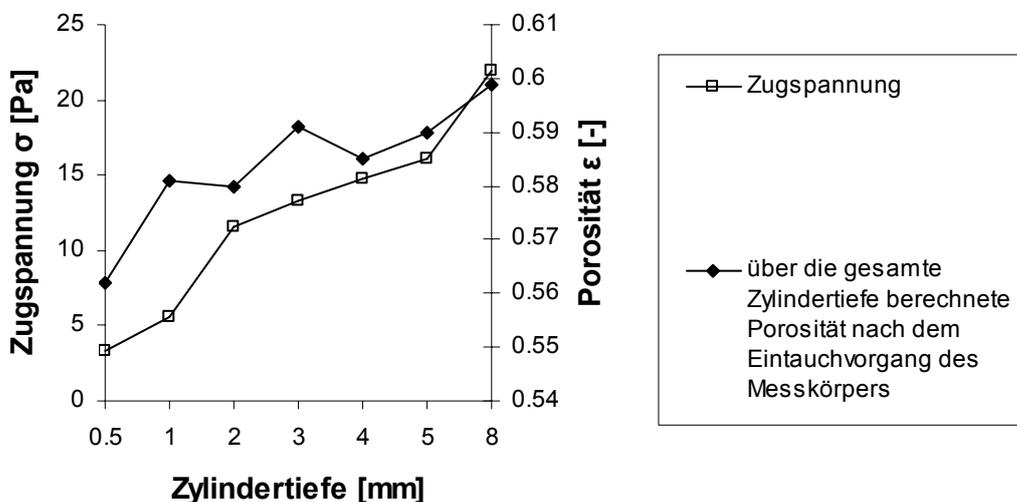


Abb. 184: Änderung der Porosität ε_2 mit der Zylindertiefe, wenn die Verdichtung gleichmäßig über die gesamte Zylindertiefe stattfinden würde. Im Vergleich dazu ist die Zugspannungsänderung mit der Zylindertiefe dargestellt.

Abb. 184 zeigt, dass die Porosität nach dem Eintauchvorgang des Messkörpers bei einer gleichmäßigen Verdichtung über die gesamte Zylindertiefe mit der Zylindertiefe zunehmen würde. Eine gleichmäßige Verdichtung der Pulverprobe über die gesamte Zylindertiefe würde so nicht den Anstieg der Zugspannung erklären – im Gegenteil, bei gleichmäßiger Verdichtung unter dem Messkörper müsste die Zugspannung mit Vergrößerung der Zylindertiefe

sinken. Aus diesem Ergebnis kann also auf die Existenz eines Verdichtungsgradienten geschlossen werden, der zu einer stärkeren Verdichtung direkt unter dem Messkörper führt.

Um das Ausmaß der Verdichtung direkt unter dem Messkörper abzuschätzen, wurde in **Gl. 83** die Porosität ϵ_3 so angepasst, dass sich bei allen Zylindertiefen der gleiche Wert für die modifizierte Zugspannung σ^* ergab (siehe **Abb. 185**).

$$\text{Gl. 83} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{(1 - \epsilon_3) \cdot \epsilon_3^{-3/2}}$$

Als Bezugspunkt wurde dabei willkürlich die niedrigste noch ohne Schwierigkeiten messbare Zugspannung gewählt. Dies ist bei dem Zylinder mit der Tiefe 1 mm der Fall. Bei dem 0.5 mm tiefen Zylinder fand die Trennung der Pulverschichten bei einigen Messpunkten so knapp über dem Boden des Messgefäßes statt, dass nicht immer sicher war, ob interpartikuläre Kräfte oder Adhäsionskräfte mit der Messgefäßoberfläche gemessen wurden.

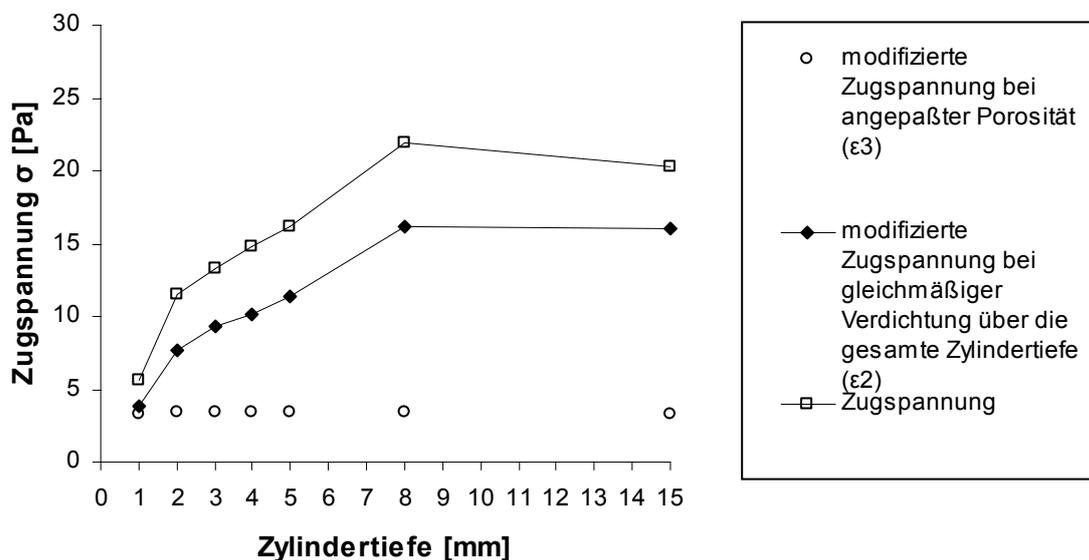


Abb. 185: Verlauf von Zugspannung und mit verschiedenen Porositäten modifizierter Zugspannung bei einer 2-h-Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke

In **Abb. 186** ist für jede Zylindertiefe die jeweilige theoretische Porosität ϵ_3 unter dem Messkörper dargestellt, mit der die modifizierte Zugspannung σ^* den gleichen Wert annimmt wie der Bezugspunkt (modifizierte Zugspannung bei 1 mm Zylindertiefe). Auch wenn die auf diese Weise ermittelte Porosität sicherlich nur ein sehr ungenauer Schätzwert ist, so wird dennoch ersichtlich, dass eine Änderung der Porosität von 0.5 (kleine Eintauchtiefe/flacher Messzylinder) auf 0.3 (große Eintauchtiefe/tiefer Messzylinder) die immense Zugspannungserhöhung um das 6-fache erklären könnte.

In **Abb. 186** ist zudem diejenige Höhe der Pulversäule dargestellt, die bei gleichmäßiger Verdichtung durch den Messkörper die jeweilige Porosität ϵ_3 am Ende des Eintauchvorgangs des Messkörpers aufweisen würde („wahre“ Verdichtungszone, siehe auch **Abb. 187**). Für den Standard-Messzylinder mit 5 mm Tiefe und die 2-h-Mischung von SIPERNAT[®] 160 mit

Maisstärke liegt diese „wahre“ Verdichtungszone bei etwa 1.17 mm. Das bedeutet, dass sich die Porosität direkt unter dem Messkörper aufgrund des Eintauchvorgangs des Messkörpers derart ändert, als würde nur eine 1.17 mm hohe Pulversäule gleichmäßig komprimiert werden.

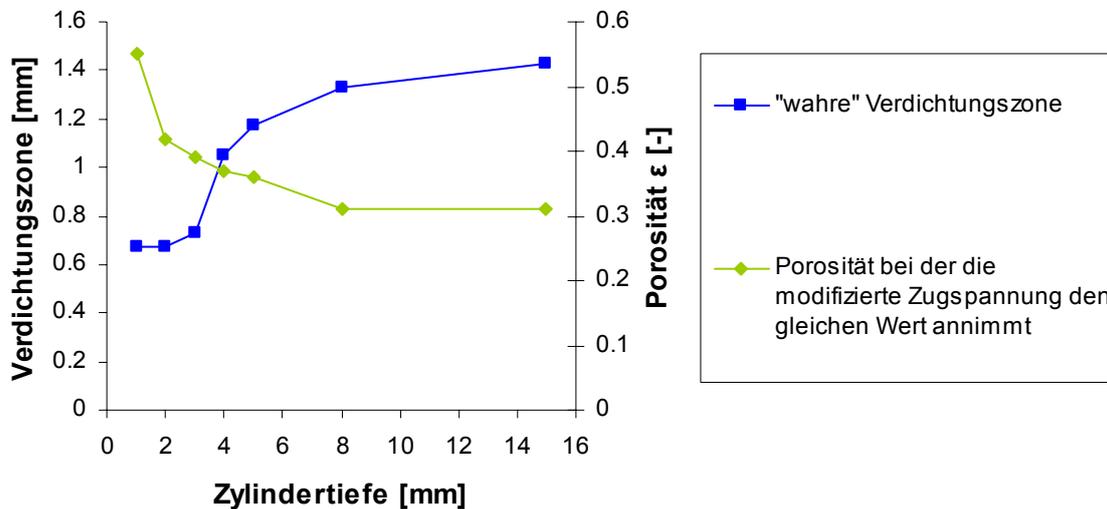


Abb. 186: Porosität ϵ_3 , die bei Berechnung mit Gl. 83 zu gleichen Werten für die modifizierte Zugspannung führt (bei einer 2-h-Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke) sowie die Höhe der Pulversäule, die bei gleichmäßiger Verdichtung durch den Messkörper die jeweils dargestellte Porosität ϵ_3 aufweisen würde.

Diese Überlegungen gelten allerdings ausschließlich für die untersuchte 2 h-Mischung von SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke. Bei anderen Pulverproben sollte die Zone, in der es zu einer Partikelbewegung aufgrund des Messvorganges kommt, und somit auch die „wahre“ Verdichtungszone eine andere Tiefe aufweisen. Daher stellen die in Kap. 6.1.2.5 und 6.1.2.6 vorgestellten „berechneten Haftkräfte“ nur sehr grobe Schätzwerte der Haftkraft dar, die keinesfalls als die tatsächlichen interpartikulären Haftkräfte angesehen werden dürfen. Die Berechnungen sollen lediglich einen Weg aufzeigen, wie sich aus dem Zugspannungswert, der Porosität und der Eintauchtiefe des Messkörpers ein Messwert ermitteln lässt, der möglicherweise dem Zugspannungswert in der Einschätzung der Kohäsionskräfte überlegen ist.

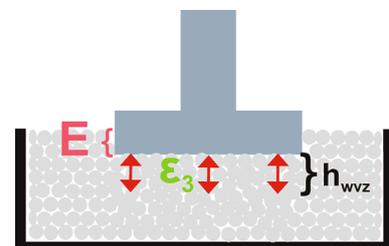


Abb. 187: Darstellung der Höhe h_{wvz} der „wahren“ Verdichtungszone, die bei der Eintauchtiefe E_i des Messkörpers bei einer gleichmäßigen Verdichtung der Pulverprobe zur Porosität ϵ_3 führen würde

6.1.2.5 Berechnung der Haftkräfte unter Berücksichtigung von Schüttdichte und Verdichtung durch den Messvorgang

Unter der stark vereinfachenden Annahme, dass die in Kap. 6.1.2.4.3 ermittelte Verdichtungszone von 1.17 mm für alle Pulverproben gleich ist, wurden mittels **Gl. 32** die interpartikulären Haftkräfte aller binären Mischungen aus FRM und Maisstärke berechnet.

$$\text{Gl. 32} \quad F_{\text{ad}} = \frac{\sigma \cdot 8\pi \cdot R^2}{3 \cdot (1 - \varepsilon_3) \cdot \varepsilon_3^{-3/2}}$$

Dabei wurde die Porosität ε_3 aus der Porosität vor dem Messvorgang ε_1 unter Berücksichtigung der Verdichtung durch den Messvorgang (\rightarrow Eintauchtiefe E_i) und der „wahren“ Verdichtungszone mittels **Gl. 85** berechnet (vgl. auch **Gl. 84**).

$$\text{Gl. 85} \quad \varepsilon_3 = \frac{(1.17 - E_i) - \{(1 - \varepsilon_1) \cdot 1.17\}}{(1.17 - E_i)}$$

In **Abb. 188** ist der Verlauf der so für alle binären Mischungen von Maisstärke mit hydrophilen SIPERNAT[®] Typen berechneten Haftkräfte zu sehen. Man kann erkennen, dass sich die SIPERNAT[®] Typen anhand der berechneten Haftkräfte in zwei Gruppen einteilen lassen; die SIPERNAT[®] Typen 160, 22LS und 383DS erweisen sich dabei als wirksamer als die übrigen SIPERNAT[®] Typen.

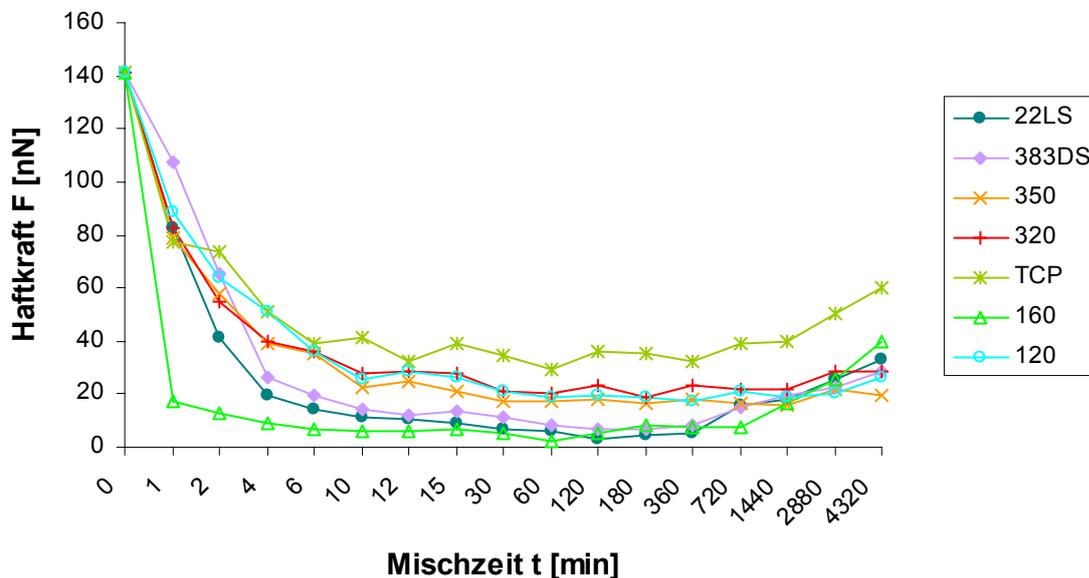


Abb. 188: Verlauf der mit **Gl. 32** aus der Zugspannung und unter Berücksichtigung der Eintauchtiefe des Messkörpers und der „wahren“ Verdichtungszone berechneten Haftkräfte (Radius der Partikel $R = 11 \mu\text{m}$) für Mischungen von 0.2% eines FRM mit Maisstärke

6.1.2.6 Korrelation der berechneten Haftkräfte mit fließfähigkeitsbeurteilenden Parametern anderer Messgeräte

6.1.2.6.1 Korrelation der berechneten Haftkräfte mit dem Integral des Drehmomentes

Abb. 189 zeigt für eine ausgewählte Mischung den Verlauf der (aus der Zugspannung mit **Gl. 32** unter Berücksichtigung der Verdichtung durch den Messvorgang mit **Gl. 85**) berechneten Haftkraft im Vergleich zur Zugspannung und dem mittels des modifizierten Auslauftrichters ermittelten Integral des Drehmomentes. Der dargestellte Bereich umfasst alle Pulverproben, die sich mittels des Auslauftrichters vermessen ließen. Man kann erkennen, dass die berechnete Haftkraft eine bessere Korrelation zum Integral des Drehmomentes aufweist als die Zugspannung. Auch Mischungen anderer SIPERNAT® Typen mit Maisstärke zeigen eine deutlich bessere Korrelation zwischen berechneter Haftkraft und Integral des Drehmomentes als zwischen Integral des Drehmomentes und Zugspannung (siehe **Tab. 19**).

Tab. 19: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen Integral des Drehmomentes, Zugspannung und berechneter Haftkraft. Die Rohdaten für SIPERNAT® 320DS wurden am Zugspannungstester von Müller¹²¹ gewonnen.

Korrelationskoeffizient R zwischen:	Integral des Drehmomentes und Zugspannung	Integral des Drehmomentes und berechnete Haftkraft
SIPERNAT® 22LS	0.178	0.881
SIPERNAT® 383DS	0.264	0.878
SIPERNAT® 160	0.455	0.902
SIPERNAT® 320DS	0.127	0.737

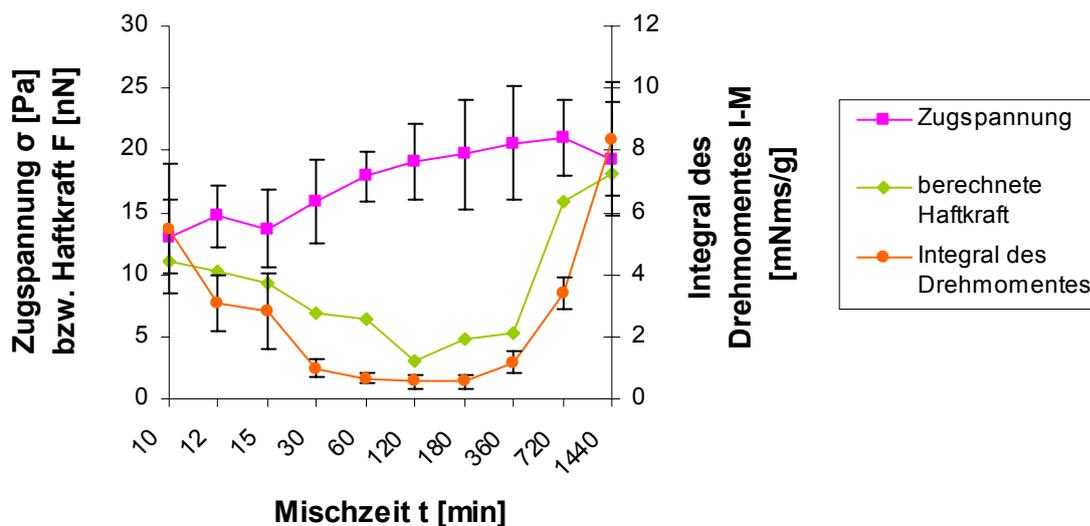


Abb. 189: Verlauf von Zugspannung, berechneter Haftkraft und Integral des Drehmomentes bei einer Mischung von 0.2% SIPERNAT® 22LS mit Maisstärke

6.1.2.6.2 Korrelation der berechneten Haftkräfte mit dem Hausner-Faktor

Die aus Zugspannung, Schüttdichte und Eintauchtiefe des Messkörpers berechnete Haftkraft korreliert besser mit dem Hausner-Faktor der binären Mischungen als die Zugspannung (siehe **Tab. 20**). Besonders deutlich zeigt sich dies, wenn alle Messwerte zur Ermittlung des Korrelationskoeffizienten herangezogen werden (vgl. $R = 0.74$ bei der Korrelation zwischen Hausner-Faktor und der berechneten Haftkraft versus $R = 0.28$ bei der Korrelation zwischen Hausner-Faktor und der Zugspannung).

Tab. 20: Korrelationskoeffizienten zwischen Hausner-Faktor und berechneter Haftkraft bzw. Zugspannung bei verschiedenen binären Mischungen aus 0.2% SIPERNAT[®] mit Maisstärke

Fließregulierungsmittel	Korrelationskoeffizient zwischen HF und berechneter Haftkraft	Korrelationskoeffizient zwischen HF und Zugspannung
SIPERNAT [®] 22LS	0.753	0.024
SIPERNAT [®] 383DS	0.570	0.361
SIPERNAT [®] 320	0.891	0.849
SIPERNAT [®] 350	0.479	0.322
SIPERNAT [®] 160	0.832	0.424
SIPERNAT [®] 120	0.682	0.665
SIPERNAT [®] 320DS	0.844	0.041
alle Werte	0.735	0.284

6.1.2.6.3 Korrelation der berechneten Haftkräfte mit der Ringscherzelle

Die 3-h-Mischung von SIPERNAT[®] 350 sowie die 12-min- und 3-h-Mischung von SIPERNAT[®] 383DS mit Maisstärke wurden mittels einer Ringscherzelle vermessen und der ff_c -Wert mit der berechneten Haftkraft verglichen. **Abb. 190** ist zu entnehmen, dass die berechnete Haftkraft mit steigendem ff_c -Wert sinkt, während die Zugspannung bei den ausgewählten Pulverproben keine eindeutige Korrelation zum ff_c -Wert zeigt.

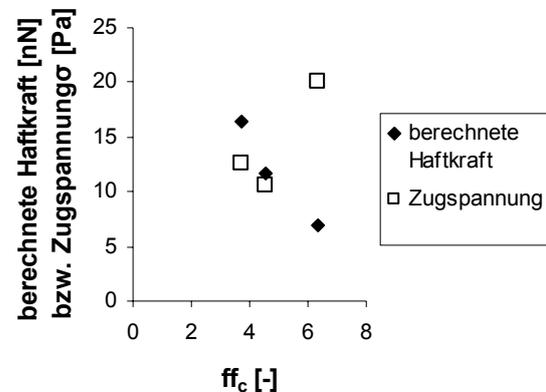


Abb. 190: Korrelation der berechneten Haftkraft mit dem ff_c -Wert

Zusammenfassend für Kap. 6.1.2.6 lässt sich sagen, dass die grobe Berücksichtigung der Schüttdichte sowie der zusätzlichen Verdichtung der Pulverprobe durch den Messvorgang Daten erbracht hat, die besser mit den Messparametern unabhängiger Messgeräte korrelieren als die Zugspannung. Das Einbeziehen der Porosität in das Zugspannungsergebnis könnte also eine Möglichkeit darstellen, der Verdichtung durch den Messvorgang zu begegnen und das Zugspannungsergebnis von der Anzahl der getrennten Partikelkontakte unabhängiger zu machen.

6.1.3 Verbesserungsvorschläge für die Zugspannungsmessung

Alle vorliegenden Ergebnisse weisen auf einen systematischen Messfehler bei der Zugspannungsmessung hin (siehe Kap. 6.1.1.3), der auf die variierende Anzahl der zu trennenden Partikelkontakte zurückzuführen ist. Das Messprinzip „Messung mit konstanter Vorlast“ beinhaltet einen negativen Rückkopplungsmechanismus, der die Anzahl der zu trennenden Partikel mit sinkenden Kohäsionskräften erhöht.

Ziel einer Weiterentwicklung der Messmethode sollte also die Kontrolle über die Anzahl der zu trennenden Partikel sein. Da dies schwer realisierbar ist, könnte bei variierender Porosität unter dem Messkörper versucht werden, diese Porosität mit in die Beurteilung der Zugspannungsergebnisse einfließen zu lassen. Zumindest sollte aber der negative Rückkopplungsmechanismus (siehe Kap. 6.1.1.3) bei der Zugspannungsmessung unterbrochen werden.

In Kap. 6.1.2 wurde die Berechnung der Haftkraft aus der Zugspannung und der Porosität der Pulverprobe als Alternative zum Zugspannungswert vorgeschlagen. Da die Haftkraftberechnung mit sehr vielen Näherungen verbunden ist, und die berechneten Haftkräfte kaum den tatsächlichen Haftkräften zwischen zwei Partikeln entsprechen sollten, könnte alternativ eine „modifizierte Zugspannung“ als Messparameter dienen (siehe Kap. 6.1.2.2). Diese „modifizierte Zugspannung“ würde nur den Einfluss der Porosität auf die Zugspannung berücksichtigen ohne Absolutwerte für interpartikuläre Haftkräfte anzugeben. **Tab. 21** zeigt die anhand aller verfügbaren Daten ermittelten Korrelationskoeffizienten zwischen diversen fließfähigkeitsbestimmenden Messparametern. Man kann erkennen, dass die berechnete Haftkraft besser mit anderen fließfähigkeitsbestimmenden Messparametern korreliert als die Zugspannung.

Tab. 21: Korrelationskoeffizient R zwischen diversen Messparametern bei allen untersuchten binären Mischungen aus 0.2% FRM und Maisstärke. Da die berechnete Haftkraft aus der Zugspannung, der Schüttdichte und der Eintauchtiefe des Messkörpers errechnet wurde, wurde kein Korrelationskoeffizient zwischen diesen Parametern ermittelt.

	Zugspannung	Eintauchtiefe des Messkörpers	Integral des Drehmomentes	berechnete Haftkraft
Hausner-Faktor	0.284	0.847	0.551	0.735
Schüttdichte	0.376	0.877	0.564	
Zugspannung		0.573	0.336	
Eintauchtiefe des Messkörpers	0.573		0.684	
Integral des Drehmomentes	0.336	0.684		0.847

Abb. 191 vergleicht die Ergebnisse der Ringscherzelle mit den Messparametern Zugspannung (bei konstanter Vorlast), berechneter Haftkraft, Hausner-Faktor, Eintauchtiefe des Messkörpers und Integral des Drehmomentes. Man kann erkennen, dass der ff_c -Wert die gleiche Aussage bezüglich der Fließeigenschaften der untersuchten Pulvermischungen

macht wie alle übrigen Messparameter mit Ausnahme der Zugspannung. So hat z.B. die Mischung von SIPERNAT® 383DS bei 3 h die beste Fließfähigkeit (ff_c), die niedrigste berechnete Haftkraft, den niedrigsten Hausner-Faktor, die höchste Eintauchtiefe des Messkörpers und das niedrigste Integral des Drehmomentes. Lediglich die Zugspannung sagt für diese Mischung die schlechtesten Fließeigenschaften voraus. Dieses Ergebnis weist auf die große Bedeutung der Porosität der Pulverprobe hin und den Vorteil der Berücksichtigung dieser Porosität durch die Berechnung der interpartikulären Haftkräfte.

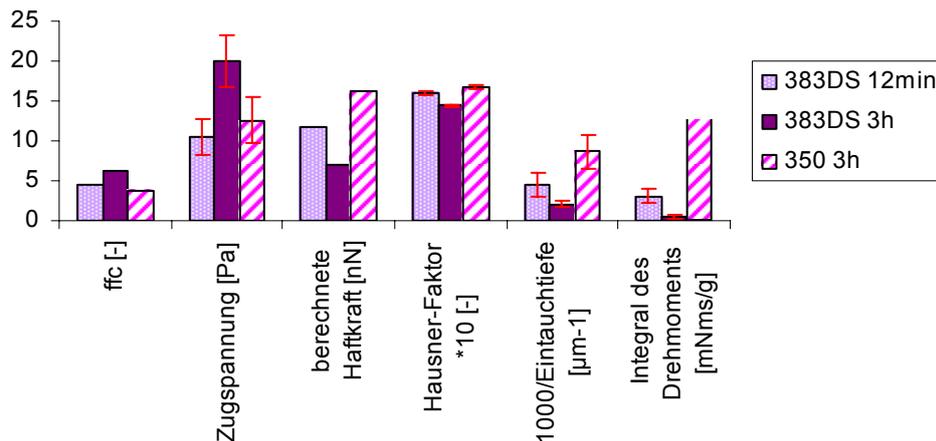


Abb. 191: Fließfähigkeit nach Jenike (ff_c) [-], Zugspannung [Pa], berechnete Haftkraft [nN], Hausner-Faktor*10 [-], 10^3 /Eintauchtiefe des Messkörpers [μm^{-1}] sowie Integral des Drehmomentes [mNms/g] bei ausgewählten Mischungen der SIPERNAT® Typen 383DS und 350 mit Maisstärke. Die Mischung von SIPERNAT® 350 mit Maisstärke konnte am Auslauftrichter nicht vermessen werden, da ihre Fließfähigkeit zu schlecht war. Das Integral des Drehmomentes sollte also über 10 mNms/g liegen (hier dargestellt durch den nach oben offenen Balken).

Der negative Rückkopplungsmechanismus bei der Zugspannungsmessung kann durch die Messung mit konstanter Eintauchtiefe (siehe Kap. 6.1.1.3) unterbunden werden. Dieses Messverfahren führt wahrscheinlich zu einer Verstärkung der Aussagekraft des Zugspannungstesters bezüglich der Fließeigenschaften von Pulvern. Das bedeutet, dass bei kohäsiven Pulvern eine höhere Zugspannung gemessen wird als bei der Messung mit konstanter Vorlast, während bei wenig kohäsiven Schüttgütern eine in Relation zur Messung mit konstanter Vorlast niedrigere Zugspannung gemessen wird. Erste Untersuchungen mit AEROSIL® 200 auf Maisstärke haben gezeigt, dass die so gemessene Zugspannung besser mit anderen fließfähigkeitsbestimmenden Parametern korreliert als die Zugspannung bei konstanter Vorlast (siehe **Tab. 18**, Kap. 6.1.1.3). Ob sich dieses Messprinzip auf Dauer als vorteilhaft herausstellt, müsste allerdings in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

6.1.4 Weitere Faktoren, die die gemessene Zugspannung beeinflussen

6.1.4.1 Probenvorbereitung

6.1.4.1.1 Sieben

Die in Kap. 5.1.3.4 dargestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass die Maschenweite des Siebes mit dem die Pulverprobe in den Messzylinder eingesiebt wird ein sensibler Faktor bei der Zugspannungsmessung ist. Wesentlich stärker als auf den Zugspannungswert wirkt sich der Siebvorgang auf die am Messkörper anhaftende Pulvermasse sowie die Eintauchtiefe des Messkörpers aus. Da die Maschenweite des feinsten verwendeten Siebes mit 38 μm Durchmesser über dem Durchmesser der Maisstärke-Körner liegt und sich zudem kein Rückstand auf dem Sieb befand, ist davon auszugehen, dass keine Partikel beim Siebvorgang abgetrennt wurden. Somit lassen sich die beobachteten Veränderungen der Messparameter des Zugspannungstesters nur über die Zerstörung von Maisstärkepartikelagglomeraten während des Siebvorganges erklären. Durch Desagglomeration der Maisstärkepartikel nimmt der „aktive Partikelradius“ (Schmidt und Walter⁸⁸) bzw. der von Quintanilla et al.⁸² erwähnte „effektive Partikelradius“ (siehe auch Kap. 2.2.4.2.2) der Schüttgutprobe ab. Das Pulver verhält sich kohäsiver, was sich wahrscheinlich in einer höheren gemessenen Zugspannung und einer höheren Porosität bemerkbar macht. Möglicherweise lassen sich die desagglomerierten Maisstärkepartikel leichter umordnen. Dies würde die höhere am Messkörper anhaftende Pulvermasse sowie den extremen Anstieg der Eintauchtiefe des Messkörpers erklären. Allerdings könnte auch der Anstieg

der Porosität der Pulverprobe zu einer Erhöhung der Eintauchtiefe des Messkörpers geführt haben. Berechnet man aus der Eintauchtiefe des Messkörpers und der Porosität vor der Messung die Porosität der Pulverprobe nach dem Eintauchvorgang des Messkörpers (siehe Kap. 6.1.2.4.2, **Gl. 84**), wird ersichtlich, dass die theoretische Porosität nach dem Messvorgang bei den Versuchen mit den Maschenweiten 500 - 68 μm nahezu

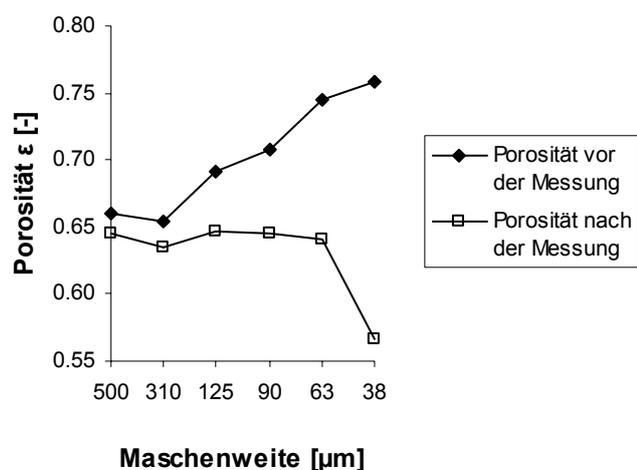


Abb. 192: Porosität im Messzylinder vor der Messung und theoretische Porosität nach der Messung bei Berechnung der Porosität mit **Gl. 84** aus dem Verdichtungsverfahren durch den Messkörper (0.2% SIPERNAT[®] 320 + Maisstärke / 1h Mischzeit)

gleich ist (siehe **Abb. 192**). Lediglich bei der Siebung mit der Maschenweite 38 μm führt der Messvorgang theoretisch zu einer stärkeren Verdichtung als bei den anderen Maschenweiten.

An dieser Stelle muss allerdings angemerkt werden, dass die Ergebnisse aus Kap. 5.1.3.4 nicht auf die Existenz einer Verdichtungszone (vgl. Kap. 6.1.2.4.3) hinweisen, da die bei Sieben durch kleinere Maschenweiten beobachtete Eintauchtiefen des Messkörpers größer sind, als die Tiefe der in Kap. 6.1.2.4.3 postulierten „wahren“ Verdichtungszone. Allerdings wurden bei den Versuchen unterschiedliche Schüttgutproben untersucht, deren Verdichtungszone sich unterschieden könnten. Auch könnte die Abwesenheit größerer Agglomerate nach dem Siebvorgang zu einer ganz anderen Bereitschaft des Pulvers sich umzuordnen führen.

6.1.4.1.2 Aufklopfen des Probengefäßes

Schweiger⁷⁷, Anstett¹²⁸, Eber³ und Meyer¹ klopfen das Probengefäß nach dem Einsieben der Probe mehrfach leicht auf eine Unterlage auf, um größerer Hohlräume im Pulverbett zu zerstören. Da die Packungsdichte des Pulvers im Probengefäß von der Anzahl und Stärke der Klopfbewegungen abhängt¹³¹ und die Zugspannung unmittelbar von der Dichte des Pulvers im Messzylinder beeinflusst wird⁷⁷, ist es möglich, dass das Aufklopfen des Gefäßes zu Unterschieden in der gemessenen Zugspannung zwischen den Experimentatoren geführt hat.

Die Abhängigkeit der Dichte im Messzylinder von der Anzahl der Klopfbewegungen lässt sich mittels der modifizierten Heckel-Gleichung¹³² (**Gl. 86**) oder der modifizierten Kawakita-Gleichung¹³³ (**Gl. 87**) ermitteln^{131, 134}.

$$\text{Gl. 86} \quad \rho_n = \rho_\infty - (\rho_\infty - \rho_{\text{Sch}}) \cdot e^{(-n \cdot k_H)}$$

ρ_n	Dichte nach n Stampfbewegungen [g/cm^3]
ρ_∞	Dichte nach unendlich vielen Stampfbewegungen [g/cm^3]
ρ_{Sch}	Schüttdichte [g/cm^3]
n	Anzahl der Stampfbewegungen
k_H	Parameter der Heckel-Gleichung

$$\text{Gl. 87} \quad \rho_n = \frac{\rho_{\text{Sch}}}{1 - \frac{n \cdot a_K \cdot b_K}{1 + n \cdot b_K}}$$

a_K, b_K Parameter der Kawakita-Gleichung

Yu und Hall¹³¹ konnten experimentell zeigen, dass die Parameter a_K und b_K der Kawakita-Gleichung mit dem Hausner-Faktor korrelieren. Somit hängt erwartungsgemäß die durch Aufklopfen bewirkte Dichteänderung des Pulvers von seinem Hausner-Faktor und damit von seinen Fließeigenschaften ab. Das bedeutet, dass auch eine ideal standardisierte Klopfbe-

wegung Proben unterschiedlicher Fließeigenschaften unterschiedlich verdichten würde. An dieser Stelle muss allerdings angemerkt werden, dass die Verdichtung durch den Messvorgang den Effekt einer unterschiedlichen Probenvorbereitung nivellieren könnte. Nach der in dieser Arbeit aufgestellten These (siehe Kap. 6.1.1.2.2) taucht der Messkörper so tief in die Pulverprobe ein, bis ihm eine bestimmte Kraft entgegengesetzt wird. Diese Kraft sollte von der kollektiven Haftkraft aller sich unter dem Messkörper befindender Partikel abhängen. Somit sollte sich durch den Messvorgang an einer Probe stets ein ähnlicher Verdichtungszustand einstellen, unabhängig davon wie die Probe vorbehandelt wurde. Allerdings konnte Schweiger⁷⁷ zeigen, dass die Zugspannung sehr wohl von der Verdichtung der Probe vor dem Messvorgang abhängt. Eine umfassende Beurteilung des Effektes unterschiedlicher Probenvorbereitung auf die Zugspannung bedarf also weiterer Untersuchungen.

6.1.4.2 Agglomeration von Partikeln

Wie in Kap. 6.1.4.1.1 anhand einer ausgewählten Pulverprobe gezeigt wurde, spielt die Agglomeration von Partikeln eine bedeutende Rolle bei der Zugspannungsmessung.

Dabei wird die Tendenz zur Agglomeration von den Haftkräften zwischen den Partikeln bestimmt; Valverde und Castellanos¹³⁵ konnten feststellen, dass

die Agglomeratgröße von Maisstärkepartikeln mit zunehmender Oberflächenbelegung durch ein hydrophobes Silica abnimmt, was mit der Abnahme interpartikulärer Haftkräfte erklärt wurde.

Wenn mit steigenden Kohäsionskräften zwischen den Partikeln die Agglomeratgröße zunimmt, sollte dies einen geringeren Anstieg der Zugspannung (relativ zu einem Zugspannungsanstieg ohne Agglomeratbildung) zur Folge haben. **Abb. 193** erläutert diesen Zusammenhang zwischen der Zunahme der „effektiven Partikelradien“ und dem Zugspannungswert.

Auch Schmidt und Walter⁸⁸ konnten einen starken Effekt der Agglomeratbildung auf den Zugspannungswert beobachten. Entgegen ihren Erwartungen hatte die Zugspannung von extrem fein vermahlenem Pyridoxin·HCl gegenüber der Zugspannung von fein vermahlenem Pyridoxin·HCl abgenommen, was über die Zunahme der „aktiven Partikelradien“ erklärt werden konnte.

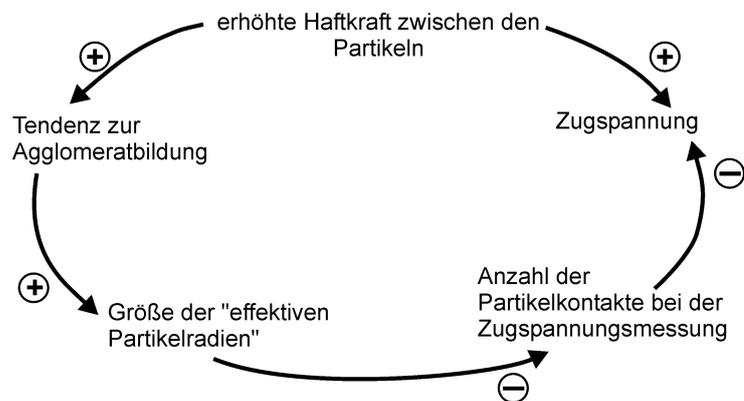


Abb. 193: Möglicher Einfluss von Agglomeratbildung auf die Zugspannung

6.2 Beurteilung der Messparameter des Auslauftrichters

Die Beurteilung der Messparameter des Auslauftrichters erfolgt auf der Grundlage der Ausflussprofile binärer Mischungen von SIPERNAT[®] Typen mit Maisstärke. Die sich gänzlich von den Maisstärke-Ausflussprofilen unterscheidenden Ausflussprofile binärer Mischungen von SIPERNAT[®] Typen mit dem kohäsiven Schüttgut DATEM werden in Kap. 6.2.4 diskutiert.

6.2.1 Korrelation der Messparameter des Auslauftrichters untereinander

Die ausgewerteten Messparameter des Auslauftrichters Integral des Drehmomentes, Drehmomentmaximum, Brückenzerstörungszeit sowie Massenausflusszeit machen für die untersuchten Pulverproben eine ähnliche Aussage hinsichtlich der Änderung der Fließeigenschaften mit der Mischzeit (siehe Kap. 5.2.1 und **Tab. 23**).

Der Zusammenhang der Messparameter untereinander lässt sich am besten durch Potenzialfunktionen beschreiben. **Abb. 194** zeigt beispielhaft die Korrelation zwischen dem Integral des Drehmomentes und dem maximalen Drehmoment. In **Tab. 22** sind die Korrelationskoeffizienten zwischen den Messparametern des Auslauftrichters aufgelistet. Man erkennt, dass die Messparameter weitestgehend gut miteinander korrelieren.

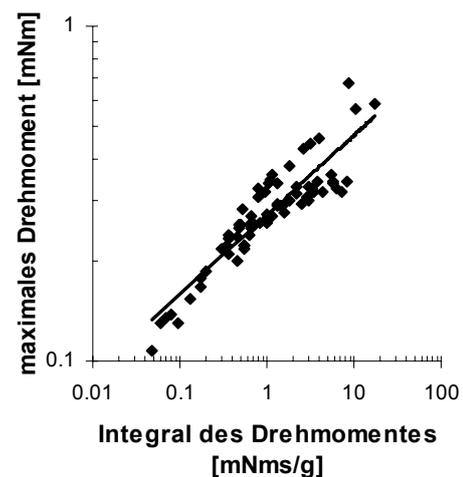


Abb. 194: Korrelation des Integrals des Drehmomentes mit dem maximalen Drehmoment

Tab. 22: Korrelationskoeffizienten der Messparameter des Auslauftrichters untereinander

Korrelationskoeffizient der Potenzialfunktion	Integral des Drehmomentes	maximales Drehmoment	Brückenzerstörungszeit	Massenausflusszeit
Integral des Drehmomentes		0.908	0.950	0.978
maximales Drehmoment	0.908		0.807	0.806
Brückenzerstörungszeit	0.950	0.807		0.965

6.2.2 Aussagekraft der Messparameter im Vergleich

Die vollständige Auswertung aller Messungen mit der neu entwickelten Maske (siehe Kap. 4.2.3.3 und Kap. 9.9.2) erlaubt erstmalig einen Vergleich der Messparameter des Auslaufrichters hinsichtlich ihrer Aussagekraft über die Fließeigenschaften eines Pulvers. Die Absolutwerte der Messparameter ändern sich mit zunehmender Mischzeit für eine Pulvermischung in unterschiedlichem Ausmaß. Beispielsweise ändert sich das Integral des Drehmomentes bei einer Pulvermischung mit der Mischzeit um den Faktor 10-50, während sich das maximale Drehmoment bei allen untersuchten binären Mischungen mit Maisstärke nur im Wertebereich zwischen 0.1 mNm und 0.7 mNm bewegt und sich bei einer Mischung mit der Mischzeit nur etwa um den Faktor 2.5 ändert. Althaus¹²⁴ schloss daraus auf ein schlechteres Differenzierungsvermögen der Fließeigenschaften durch das Drehmomentmaximum gegenüber dem Integral des Drehmomentes. Allerdings berücksichtigte Althaus dabei nicht, dass nicht allein die Änderung der Absolutwerte für die Sensitivität einer Messmethode ausschlaggebend ist sondern die Kombination aus Absolutwert und Standardabweichung der Werte. Darüber hinaus wäre bei Althaus ein Vergleich der Messparameter problematisch gewesen, da bei den Messparametern Drehmomentmaximum, Brückenzerstörungszeit und Massenausflusszeit nur 3 von je 10 aufgenommenen Ausflussprofilen ausgewertet wurden. Zudem wurden von Althaus vorwiegend Mischungen mit hydrophoben FRM vermessen, deren Fließeigenschaften in einem Bereich liegen, bei dem eine Auswertung der Ausflussprofile schwierig ist. Unterhalb eines Drehmomentes von etwa 0.1 mNms/g ist die Auswertung der Messparameter des Auslaufrichters als kritisch zu bewerten, da sich die Pulverprobe in einem Übergangsbereich zwischen kontinuierlichem und diskontinuierlichem Ausflussverhalten befindet.

In **Tab. 23** werden jeweils die Zeitfenster verglichen, in denen sich statistisch signifikant das Minimum des jeweiligen Messparameters befindet. Es ist zu erkennen, dass die Messparameter ähnlich große Zeitfenster, in denen beste Fließeigenschaften erwartet werden, angeben. Lediglich der Parameter Brückenzerstörungszeit gibt bei SIPERNAT[®] D17 einen sehr großen Bereich optimaler Mischzeit an und scheint in diesem Fall weniger geeignet zu sein die Fließeigenschaften der Mischung zu beurteilen als die übrigen Messparameter.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse muss geschlossen werden, dass alle Messparameter gleichermaßen in der Lage sind die Fließeigenschaften binärer Mischungen von SIPERNAT[®] Typen mit Maisstärke zu beschreiben. Auch die Massenausflusszeit, die von Althaus¹²⁴ als untergeordnet für die Beurteilung der Kohäsionskräfte eingestuft wurde, scheint genau so sensitiv gegenüber Fließfähigkeitsänderungen zu sein wie das Integral des Drehmomentes. Die von Althaus postulierte herausragende Rolle des Integrals des Drehmomentes konnte nicht bestätigt werden. Es erscheint vielmehr sinnvoll alle Messparameter gleichermaßen zur

Beurteilung der Fließeigenschaften heranzuziehen. So können zufällige Messabweichungen durch eine Vielzahl an Informationen relativiert werden.

Tab. 23: Vergleich der Messparameter des Auslaufrichters hinsichtlich der Charakterisierung des Verlaufes der Fließeigenschaften beim Mischen von 0.2% SIPERNAT[®] mit Maisstärke

Fließregulierungsmittel	Zeitpunkt des Minimums des jeweiligen Messparameters				Zeitfenster in dem sich das Minimum statistisch signifikant befindet			
	Integral des Drehmomentes	Drehmomentmaximum	Massenausflusszeit	Brückenzerstörungszeit	Integral des Drehmomentes	Drehmomentmaximum	Massenausflusszeit	Brückenzerstörungszeit
SIPERNAT [®] 22LS	2 h	2 h	2 h	2 h	1 - 3 h	2 - 3 h	1 - 3 h	2 - 3 h
SIPERNAT [®] 383DS	3 h	3 h	3 h	3 h	3 - 6 h	3 - 6 h	3 h	3 - 6 h
SIPERNAT [®] 160	12 min	1 h	12 min	1 h	12 - 15 min	12 min - 1 h	12 - 15 min	10 min - 1 h
SIPERNAT [®] 22S	15 min	30 min	15 min	30 min	10 - 30 min	15 - 30 min	10 - 30 min	10 - 30 min
SIPERNAT [®] 320DS	1 h	1 h	30 min	1 h	30 min - 1 h	1 - 2 h	30 min - 1 h	30 min - 1 h
SIPERNAT [®] D17	12 h	12 h	12 h	2 d	12 h - 1 d	12 h - 1 d	6 h - 1 d	3 h - 3 d

6.2.3 Korrelation des Integrals des Drehmomentes mit dem Hausner-Faktor

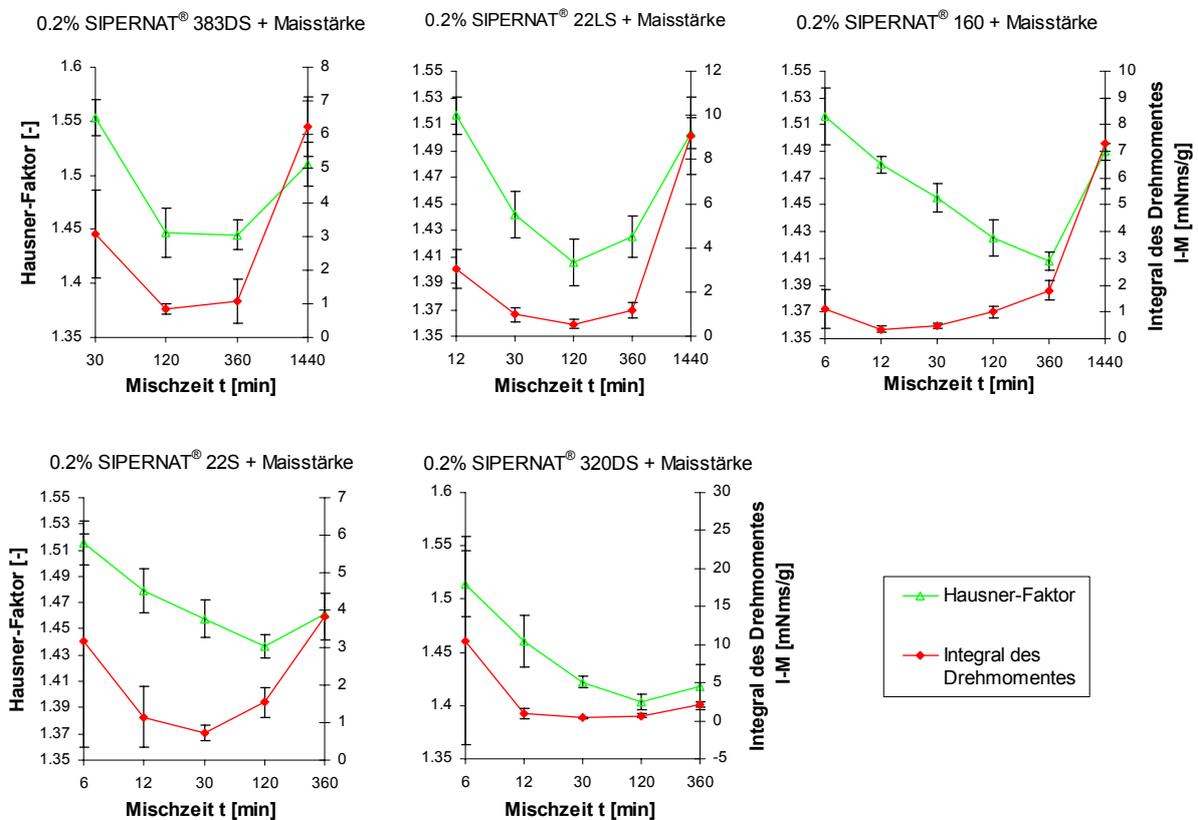


Abb. 195: Verlauf des Integrals des Drehmomentes im Vergleich zum Hausner-Faktor bei den SIPERNAT[®] Typen 383DS, 22LS, 160, 22S und 320DS

In **Abb. 195** ist der Verlauf des Integrals des Drehmomentes aller Mischungen mit hydrophilen SIPERNAT[®] Typen im Vergleich zum Verlauf des Hausner-Faktors dargestellt. Im Falle von SIPERNAT[®] 383DS und 22LS ist die Aussage des Integrals des Drehmomentes und des Hausner-Faktors bezüglich der Fließeigenschaften der binären Mischungen nahezu identisch. Auch bei SIPERNAT[®] 22S und 320DS sind die Kurvenverläufe recht ähnlich. Lediglich im Falle von SIPERNAT[®] 160 weicht der Verlauf des Integrals des Drehmomentes stark vom Verlauf des Hausner-Faktors ab. Für alle Wertepaare beträgt der Korrelationskoeffizient zwischen Integral des Drehmomentes und Hausner-Faktor $R = 0.55$. Das Integral des Drehmomentes steigt im Allgemeinen bei langen Mischzeiten stärker an als der Hausner-Faktor. Dies könnte auf die Homogenität der Oberflächenbelegung bei langen Mischzeiten zurückführbar sein, da sich stärker auf das Messprinzip des Auslauftrichters auswirkt als auf Schütt- und Stampfdichte.

6.2.4 Grenzen des modifizierten Auslauftrichters

Die Vermessbarkeit einer Probe am modifizierten Auslauftrichter wird durch drei kritische Punkte begrenzt:

1. zu gute Fließeigenschaften → Übergang zum kontinuierlichen Ausflussverhalten
2. zu schlechte Fließeigenschaften → kein Ausfluss von Pulvermasse
3. Veränderung der Schüttgutprobe während einer Messung

Abb. 196 zeigt ein exemplarisches Ausflussprofil bei dem die Ergebnisse aufgrund des zu guten Ausflussverhaltens kritisch zu bewerten sind. Zwischen 13 und 23 g ausgeflossener Pulvermasse beträgt das Drehmoment praktisch Null, da das Pulver frei auszufließen vermag. Anschließend kommt es zwar zur Brückenbildung, Brückenaufbau und -abbau sind aber schlecht erkennbar und der Pulverausfluss ist eher kontinuierlich. Die Pulverprobe befindet sich im Übergangszustand zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Ausflussverhalten. Da dem kontinuierlichen Ausflussverhalten andere physikalische Zusammenhänge zugrunde liegen¹²⁴ als dem sprunghaften Ausflussverhalten, können Messungen mit kontinuierlichem Ausfluss nicht mit Messungen mit diskontinuierlichem Ausfluss verglichen werden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit weisen darauf hin, dass eine sinnvolle Auswertung der Ausflussprofile bei

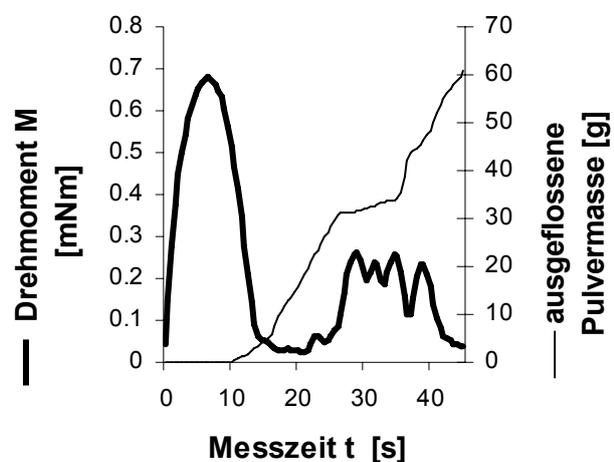


Abb. 196: Ausflussprofil einer Mischung von SIPERNAT[®] D17 mit Maisstärke bei 1 d Mischzeit (Integral des Drehmomentes bei dieser Messung: 0.087 [mNm/s/g])

dem Trägermaterial Maisstärke kaum noch möglich ist, wenn das Integral des Drehmomentes unter 0.1 mNms/g liegt. Dies ist bei einigen Mischzeiten bei dem hydrophoben SIPERNAT[®] D17 der Fall.

Eine Probenveränderung durch das Messen am modifizierten Auslauftrichter wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig beobachtet. Althaus¹²⁴ ermittelte die Standardabweichung der Drehmomentmaxima innerhalb eines Ausflussprofils, konnte aber keinen signifikanten Unterschied zwischen den prozentualen Standardabweichungen der verschiedenen Mischzeiten feststellen. Daraus wurde geschlossen, dass bereits die kürzeste am Auslauftrichter vermessbare Mischung (AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke, 6 min) homogen ist.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Mischungen von SIPERNAT[®] Typen mit Maisstärke zeigen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede der prozentualen Standardabweichungen der Drehmomentmaxima innerhalb eines Ausflussprofils. Dennoch gibt es Hinweise darauf, dass die Proben im Verlauf der Mischzeit homogener werden. Zwar ändern sich nicht die prozentualen Standardabweichungen innerhalb eines Messlaufes, aber die Abweichungen der einzelnen Läufe untereinander nehmen stark ab (siehe als Beispiel **Abb. 197**).

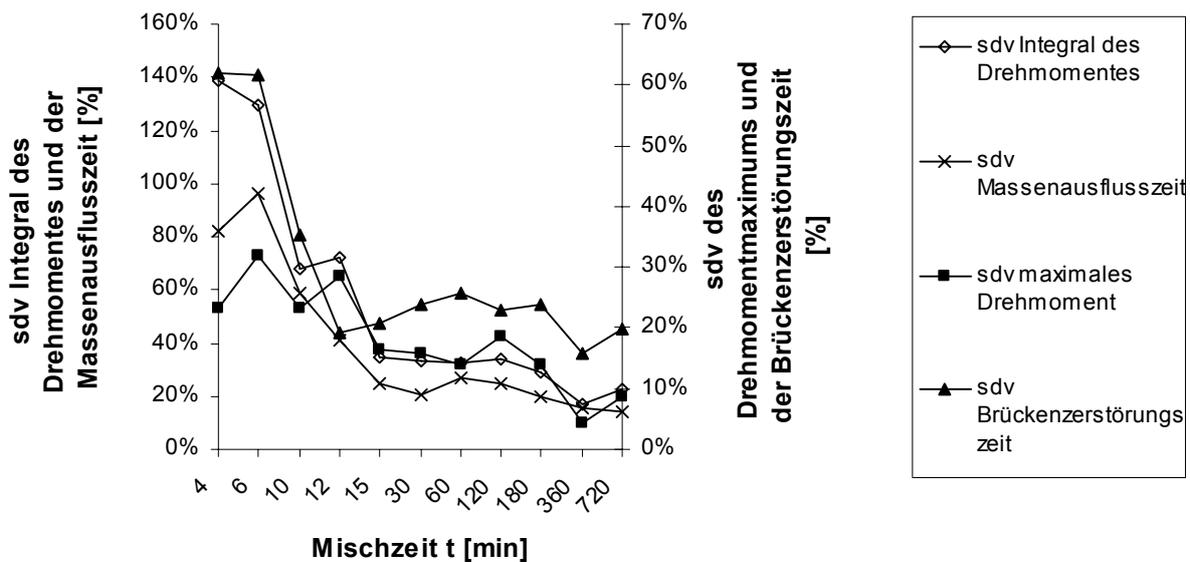


Abb. 197: Standardabweichungen zwischen 10 Messungen einer Mischzeit bei der Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 320DS mit Maisstärke

Bei kurzen Mischzeiten kann eine Probe ein gänzlich anderes Ausflussprofil aufweisen, je nachdem ob sie zum ersten Mal vermessen wird oder schon zuvor ein oder zweimal vermessen wurde. In **Abb. 198** sind (von links betrachtet) 3 aufeinander folgende Messungen an derselben Probe dargestellt. Man kann erkennen, dass die Pulverprobe mit jeder Messung leichter aus dem Auslauftrichter ausfließt. Dies weist auf eine Veränderung der Probe durch den Messvorgang hin. Bei Mischzeiten über 10 min ist dieses Phänomen beim Trägermaterial Maisstärke nicht beobachtbar. Die beobachteten extrem unterschiedlichen Aus-

flussprofile bei kurzen Mischzeiten könnten auf eine Inhomogenität der Pulverprobe (siehe auch Kap. 6.1.1.1.1) zurückzuführen sein.

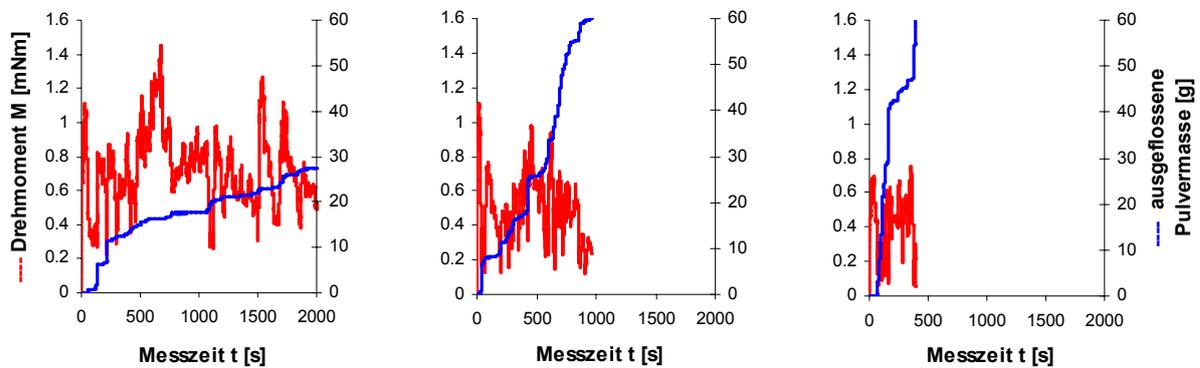


Abb. 198: Ausflussprofile einer 4 min gemischten binären Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 320DS mit Maisstärke bei drei aufeinander folgenden Messläufen (links: erster Lauf, mitte: zweiter Lauf, rechts: dritter Lauf)

Wesentlich ausgeprägter ist die Probenveränderung durch den Messvorgang bei dem Trägermaterial DATEM (siehe Kap. 5.2.2). Hier verändern sich die Proben während des Messverfahrens so stark, dass keine Aussage über ihr Fließverhalten mehr möglich ist.

6.3 Plateauphase oder definiertes Haftkraftminimum

Die bisherigen Untersuchungen¹⁻³ der Zugspannung mit der Mischzeit bei binären Mischungen von Maisstärke mit FRM zeigten einen Kurvenverlauf der sich i.d.R. in Abfall der Zugspannung, Plateauphase und Wiederanstieg der Zugspannung einteilen ließ. Grob betrachtet zeigen auch die in dieser Arbeit untersuchten hydrophilen SIPERNAT[®] Typen in der Mischung mit Maisstärke diesen „klassischen“ Kurvenverlauf der Zugspannung (siehe **Abb. 59** und **Abb. 60**). Bei näherer Betrachtung beginnt der Wiederanstieg der Zugspannung bei den SIPERNAT[®] Typen 383DS, 22LS bzw. 160 jedoch kurz nach Durchschreiten eines Minimums.

Auch bei den binären Mischungen der SIPERNAT[®] Typen mit Kartoffelstärke konnte keine Plateauphase beobachtet werden¹²¹. Auch gab es bei Messungen

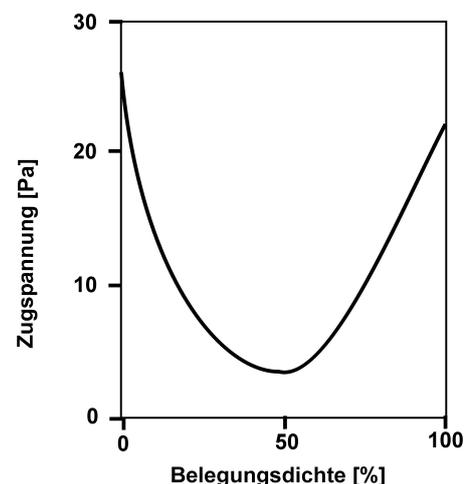


Abb. 199: Verlauf der Zugspannung als Funktion der Belegungsdichte der Oberfläche des Trägermaterials nach Meyer¹ für einen Adsorbatradius von $r = 60$ nm

mit anderen Messgeräten als dem Zugspannungstester (siehe Kap. 5.2 und 5.5) keine Plateauphase der Messwerte. Sogar theoretische Berechnungen mit dem 3-Punkte-Modell konnten die Existenz einer Plateauphase nicht vorhersagen (siehe Kap. 5.8.2.4).

Meyer¹ fasste ihre Ergebnisse in einer Grafik zusammen, die ihre Beobachtungen zum fließregulierenden Verhalten von FRM wiedergab (siehe **Abb. 199**). Meyer postuliert hierbei, dass die Zugspannung mit steigender Oberflächenbelegung bis zu einem definierten Minimum abnimmt und dann wieder ansteigt. In der Arbeit von Meyer wird jedoch nicht ersichtlich, welche Berechnung dieser Grafik zugrunde liegt. Es erscheint daher interessant, das Geschehen in der Plateauphase näher auszuleuchten und Modellberechnungen für die Haftkräfte durchzuführen; In Kap. 6.3.1.1 wird aufgezeigt, wie es aufgrund einer ungünstigen Darstellung von Modellberechnungen zu einer Fehlinterpretation des Geschehens in der Plateauphase kommen kann. Kap. 6.3.1.2 zeigt anschließend, dass sich die Haftkräfte in der Plateauphase stark verändern können.

6.3.1.1 Interpretation von Modellrechnungen zur Plateauphase

Zimmermann et al.¹²⁵ leiteten zur Berechnung der Haftkräfte für ein Kugel-Kugel-Sandwich-Modell **Gl. 10** her:

$$\text{Gl. 10} \quad F_{\text{vdW}} = \frac{A_{\text{H}}}{6} \left[\frac{R_1 \cdot r}{a_2^2 \cdot (R_1 + r)} + \frac{R_1 \cdot R_2}{(a_1 + a_2 + 2r)^2 \cdot (R_1 + R_2)} \right]$$

Mit **Gl. 10** wurden dann die Haftkräfte F_{vdW} in Abhängigkeit vom Adsorbatradius für einen Haftabstand von 0.4 nm zwischen den Körpern berechnet (siehe **Abb. 200**).

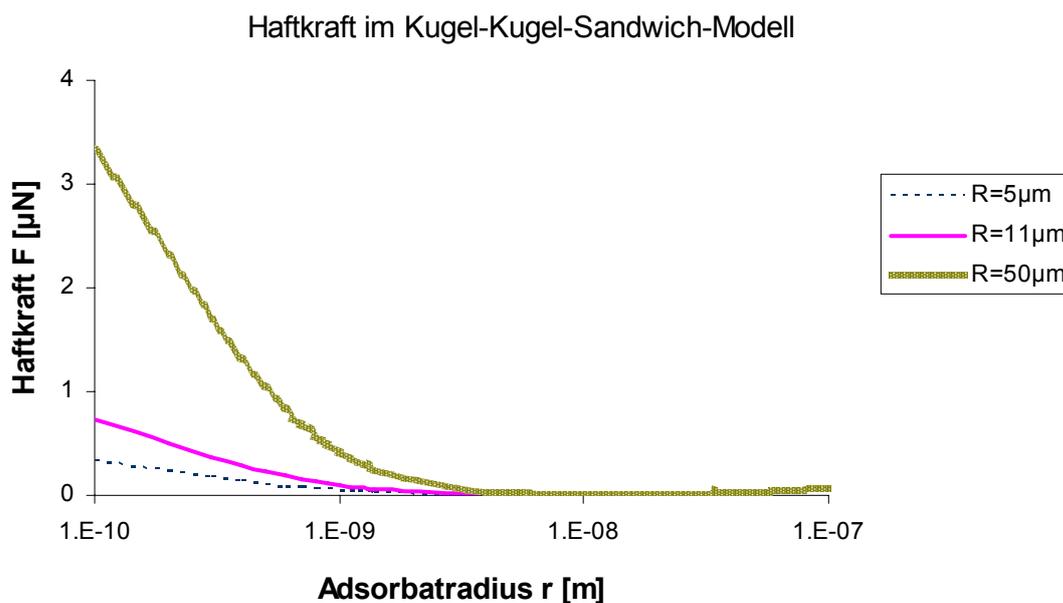


Abb. 200: Haftkraft im Kugel-Kugel-Sandwich-Modell für $R_1 = R_2$, $a_1 = a_2 = 0.4$ nm und Hamakerkonstante $A_{\text{H}} = 8 \cdot 10^{-19}$ [J] (Berechnung mit **Gl. 10**)

Aus den Kurvenverläufen der Haftkraft in **Abb. 200** wurden folgende Schlüsse gezogen¹²⁵:

- 1) Im Gegensatz zum Kugel-Platte-Modell nach Rumpf⁷⁴ bei dem die van-der-Waals-Kräfte ein klares Minimum ausweisen, ist im Kugel-Kugel-Sandwich-Modell kein solches Minimum zu beobachten.
- 2) Je größer der Adsorbatradius, desto stärker wird die Haftkraft herabgesetzt.
- 3) Im Größenbereich zwischen 7 und 100 nm Adsorbatradius hat die van-der-Waals-Kraft praktisch denselben Wert, d.h. wenn die Größe des Adsorbates einen bestimmten Wert überschreitet, sind die van-der-Waals-Kräfte unabhängig von der Größe der Rauigkeit.

Alle drei aufgrund **Abb. 200** getroffenen Aussagen sind nicht geeignet real existierende Systeme aus Trägerpartikeln im Größenordnungsbereich von Mikrometern sowie Adsorbaten im Größenordnungsbereich von Nanometern zu beschreiben.

Zu Aussage 1): Die Behauptung, dass im Kugel-Kugel-Sandwich-Modell im Gegenteil zum Kugel-Platte-Modell kein Haftkraftminimum auftritt, ist nicht richtig. Allein die Auswahl des Größenordnungsbereiches der Adsorbate in **Abb. 200** verleiten zu einer solchen Annahme.

Abb. 201 zeigt den Verlauf der Haftkräfte, die mittels der von Rumpf⁷⁴ für das Kugel-Platte-Modell formulierten **Gl. 7** berechnet wurden. In dieser Darstellung (Berücksichtigung von Adsorbatgrößen unter 1 nm) ist auch bei dem Kugel-Platte-Modell kein Minimum der Haftkräfte zu erkennen.

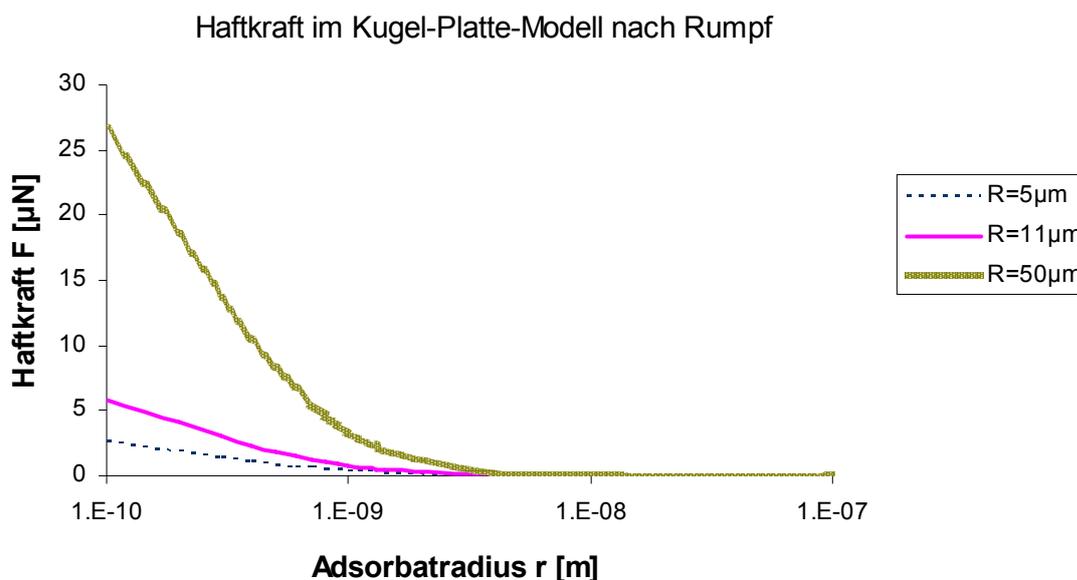


Abb. 201: Haftkraft im Kugel-Platte-Modell nach Rumpf⁷⁴ für $R_1 = R_2$, $a_1 = a_2 = 0.4$ nm und Hamakerkonstante $A_H = 8 \cdot 10^{-19}$ J (Berechnung mit **Gl. 7**)

Berechnet man hingegen die Haftkräfte nur für Adsorbate mit Radien größer als 1 nm ergibt sich ein ganz anderes Bild (siehe **Abb. 202**).

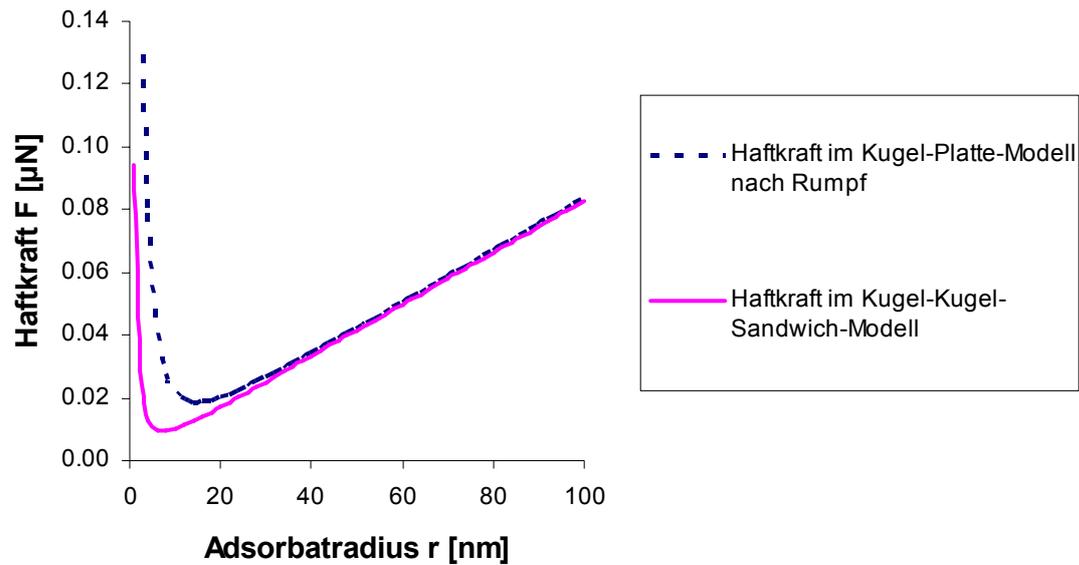


Abb. 202: Haftkraft im Kugel-Platte-Modell nach Rumpf⁷⁴ (berechnet mit **Gl. 7**) sowie im Kugel-Kugel-Sandwich-Modell (berechnet mit **Gl. 10**) für $R_1 = R_2 = 11 \mu\text{m}$, $a_1 = a_2 = 0.4 \text{ nm}$, Hamakerkonstante $A_H = 8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Berechnung der Haftkräfte erfolgte ab einem Adsorbatradius r von 1 nm für das Kugel-Kugel-Sandwich-Modell und einem Adsorbatradius r von 3 nm für das Kugel-Platte-Modell.

Für Adsorbatradien größer als 1 nm ist die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln nicht mehr so dominierend, so dass man den aufsteigenden Ast der Haftkraftkurve bei größeren Adsorbatradien sowie das Haftkraftminimum gut erkennen kann. Man sieht, dass sich die Haftkraftverläufe der beiden Modelle kaum voneinander unterscheiden. Das Kugel-Kugel-Sandwich-Modell besitzt ebenso wie das Kugel-Platte-Modell nach Rumpf ein ausgeprägtes Haftkraftminimum. **Abb. 11** in Kap. 2.1.2.2.3 zeigt, dass ein Haftkraftminimum auch bei einer logarithmischen Skalierung der x- und y-Achse (wie bei der Original-Darstellung von Rumpf¹²) gut zu erkennen ist.

Aus drei Gründen ist folglich eine Darstellung der Haftkräfte wie in **Abb. 200** und **Abb. 201** aufgezeigt ungünstig für die Interpretation real existierender binärer Systeme aus mikroskaligen Trägerpartikeln und nanostrukturierten FRM:

- In real existierenden Mischungen zwischen Trägerpartikeln wie Maisstärke und Fließregulierungsmitteln wie AEROSIL[®] oder SIPERNAT[®] liegen die Adsorbatradien bei kurzen Mischzeiten im Größenordnungsbereich von meist über 50 nm. Im Verlauf der Mischzeit nimmt die Adsorbatgröße ab. Man nähert sich also in **Abb. 202** auf der x-Achse von rechts kommend dem Haftkraftminimum an. **Abb. 200** könnte zu der Annahme verleiten, dass die Haftkraft bei der Zugabe von nanostrukturierten FRM dadurch reduziert wird, dass der Adsorbatradius zunimmt.
- Adsorbatradien unter 1 nm kommen im Fall von AEROSIL[®] oder SIPERNAT[®] Typen als FRM nicht vor, da die Primärpartikelgröße dieser Materialien mindestens einige

Nanometer beträgt. Durch die Darstellung der Haftkräfte für Adsorbatradien unter 1 nm (siehe **Abb. 200**) wird nicht mehr erkennbar wie sich die Haftkraft mit dem Adsorbatradius im Größenordnungsbereich real existierender Adsorbate (i.d.R. 20 bis 50 nm) ändert.

- Die für **Abb. 200** berechneten Haftkräfte bei Adsorbatradien kleiner als 1 nm übersteigen wahrscheinlich bei weitem die tatsächlichen Haftkräfte zwischen zwei unbelegten Maisstärkepartikeln, da die Maisstärkepartikel nicht perfekt glatt sind. Durch Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche muss mit einem Krümmungsradius von etwa 0.1 μm gerechnet werden^{136, 137 in 82}. Rechnet man mit dem tatsächlichen Radius der Partikel überschätzt man die Haftkraft bei weitem^{83, 96}. Mit einem Radius „natürlicher“ Rauigkeiten von 0.1 μm kann die Haftkraft maximal einen Wert von etwa 0.1 μN erreichen, während in **Abb. 200** Haftkräfte von über 3 μN dargestellt sind. Dieser Sachverhalt wird auch durch die AFM-Messungen von Eber³ bestätigt, der für unbelegte Maisstärke eine Haftkraft von nur etwa 20 nN zwischen zwei Partikeln ermittelt hat.

Um also den Verlauf der Haftkräfte mit der Adsorbatgröße für real existierende Systeme beurteilen zu können, empfiehlt sich eine Darstellung wie in **Abb. 203**.

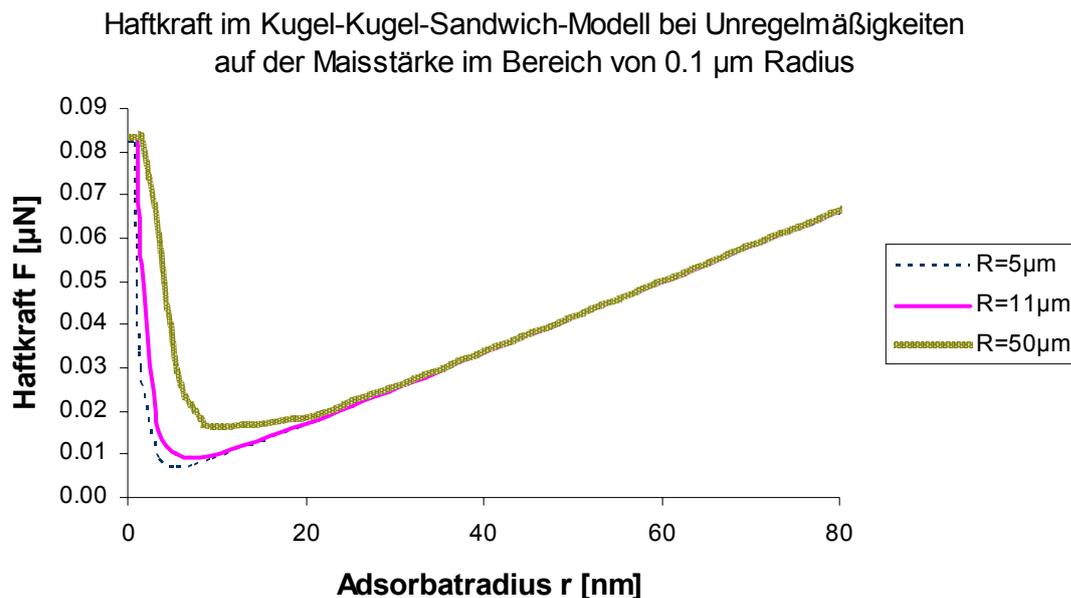


Abb. 203: Haftkraft im Kugel-Kugel-Sandwich-Modell für $R_1 = R_2$, $a_1 = a_2 = 0.4 \text{ nm}$ und Hamakerkonstante $A_H = 8 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ bei einer Maximalhaftkraft zwischen zwei unbelegten Maisstärkepartikeln von ca. 80 nN

Zu Aussage 2): Die Schlussfolgerung aus **Abb. 200**, dass die Haftkraft mit zunehmendem Adsorbatradius abnimmt, trifft nur bis zu einem Adsorbatradius von ca. 5-10 nm (je nach Größe der Trägerpartikel) zu. Übersteigen die Adsorbatradien diesen Wert nimmt die Haftkraft mit der Größe der Adsorbate zu (siehe **Abb. 203**). Da sich die Adsorbatradien von AEROSIL® Typen und SIPERNAT® Typen im Größenordnungsbereich zwischen 20 und 50 nm

bewegen, muss man genau die entgegen gesetzte Aussage machen: je kleiner die Adsorbate (für real existierende nanostrukturierte FRM) desto niedriger die theoretischen Haftkräfte.

Zu Aussage 3): Die Behauptung, dass die Haftkräfte im Bereich 7 bis 100 nm praktisch konstant sind, stimmt nur, wenn man diese Haftkräfte mit den extrem hohen Haftkräften, die für kleine Adsorbatrien berechnet wurden, vergleicht. Wie zuvor angeführt kommen solche Adsorbatrien aber nicht vor und auch die Maisstärke selbst besitzt derartige Unregelmäßigkeiten, dass die Haftkraft zwischen zwei Maisstärkepartikeln im Bereich von nur etwa hundert Nanonewton liegt. Vergleicht man die Haftkräfte bei real existierenden Adsorbatrien (20 bis 50 nm) so kann man erkennen, dass die Haftkraft linear mit dem Adsorbatrius steigt (siehe **Abb. 203**).

6.3.1.2 Haftkraftbestimmende Faktoren während des Mischverlaufes

6.3.1.2.1 Abhängigkeit der Haftkraft vom Adsorbatrius

Dass die Haftkraft bei real existierenden Mischungen u. a. vom Radius der Adsorbate bestimmt wird, wurde schon von Anstett¹²⁸ rechnerisch und experimentell bewiesen. Anstett ermittelte in ihrer Dissertation aus den gemessenen Zugspannungen die interpartikulären Haftkräfte, indem sie die zur Trennung der Pulverschichten erforderliche Kraft auf die Anzahl der Partikelkontakte in der Trennebene bezog. Dabei berechnete sie die Anzahl der Partikelkontakte aus der Größe der Partikel und der Porosität des Pulverbettes unter der Annahme, dass jedes Partikel einen Kontakt mit der darüber liegenden Schicht ausbildet. Diese Haftkräfte wurden dann mit den mittels AFM gemessenen Haftkräften und mit den mittels **Gl. 7** berechneten theoretischen Haftkräften verglichen. Sowohl die aus der Zugspannung berechneten als auch die mit AFM ermittelten als auch die theoretischen Haftkräfte stiegen mit zunehmendem Durchmesser der Adsorbate linear an.

Xie¹⁹ berechnete die Haftkräfte in einem Sandwich-Modell (vgl. Kap. 2.1.2.2.2) für steigende Adsorbatrien und stellte fest, dass in dem Größenordnungsbereich, in dem sich das von ihm untersuchte System aus Trägerpartikeln und Adsorbaten bewegte (Trägerpartikel 10-100 μm , Adsorbatrien $>100\text{ nm}$), nur die Haftkräfte zwischen Träger und Adsorbat eine Rolle spielen. Das bedeutet, dass mit steigendem Adsorbatrius die Haftkräfte zunehmen sollten.

Ohta et al.¹³⁸ konnten experimentell zeigen, dass sich die Fließfähigkeit eines kohäsiven Pulvers mit Abnahme der Partikelgröße der FRM verbesserte. Die Autoren führten dies auf die Reduktion der Anziehungskraft durch Verkleinerung der Kontaktfläche zwischen den Partikeln sowie durch Verringerung des Krümmungsradius zurück. Auch Yang et al.⁹⁶ konnten

einen Zusammenhang zwischen Partikelgröße des FRM und der Fließfähigkeitsverbesserung von Maisstärke finden.

Kurfeß et al.¹⁴² berechneten die theoretischen Haftkräfte im 3-Punkte-Modell nach Meyer¹ unter Berücksichtigung einer zufälligen Verteilung der Adsorbate auf der Oberfläche von Maisstärke. Obwohl Kurfeß et al.¹⁴² anmerkten, dass die Haftkraft bei höheren Oberflächenbelegungen nur noch vom Radius der Adsorbate abhängig ist, führten sie ihre Rechnungen mit einem über alle Mischzeiten gemittelten Adsorbatradius durch. Sie berechneten die Haftkräfte für die von Eber³ ermittelten Oberflächenbelegungen und verglichen diese mit den von Eber ermittelten Zugspannungen. **Abb. 204** zeigt diesen qualitativen Vergleich zwischen der berechneten Haftkraft und der gemessenen Zugspannung.

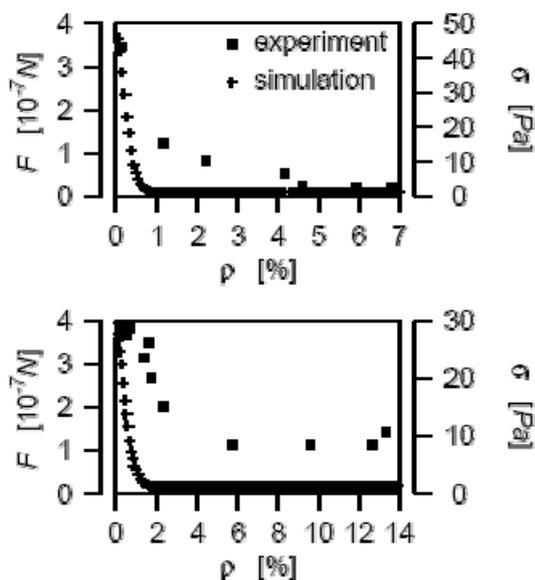


Abb. 204: Vergleich der berechneten Adhäsionskraft F mit der experimentell ermittelten Zugspannung σ . Radius der Trägerpartikel $R = 11 \mu\text{m}$, Hamakerkonstante $A_H = 6.5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Oben: AEROSIL[®] 300 mit Maisstärke (Adsorbatradius $r = 42 \text{ nm}$), Unten: AEROSIL[®] OX50 mit Maisstärke (Adsorbatradius $r = 80 \text{ nm}$). Aus: Kurfeß et al.¹⁴²

Die Autoren bemängelten, dass die experimentell ermittelten Kräfte größer zu sein scheinen, als die berechneten. Zudem nimmt die Zugspannung bei AEROSIL[®] 300 zwischen der Oberflächenbelegung von 1% (= 2 min Mischzeit) und 4.5% (= 10 min Mischzeit) noch ab, während die berechneten Haftkräfte schon am Minimum liegen. Kurfeß et al. vermuteten als Ursache der Abweichung u. a. die hohe Standardabweichung der Adsorbatradien, sowie die mangelnde Kenntnis der exakten 3-dimensionalen Adsorbatform. Die Abnahme der Adsorbatradien (im Fall von AEROSIL[®] 300 im betrachteten Zeitfenster von durchschnittlich 48 nm auf 42 nm) wurde in der Fehleranalyse nicht berücksichtigt. Berechnet man mit dem 3-Punkte-Modell (**Gl. 66**) die Haftkräfte bei den jeweiligen Oberflächenbelegungen, kann man zumin-

dest teilweise die Diskrepanz zwischen beobachteter Zugspannungsreduktion und den von Kurfeß et al.¹⁴² berechneten Haftkräften durch die Abnahme der Adsorbatradien zwischen 1% und 4.5% Oberflächenbelegung erklären. Allerdings ergibt sich so im Bereich von 1% und 4.5% Oberflächenbelegung nur eine theoretische Haftkraftabnahme um den Faktor 0.9. Die experimentell beobachtete viel stärkere Reduktion der Zugspannung lässt sich im Fall von AEROSIL[®] 300 also nicht allein auf die Abnahme der Adsorbatradien zurückführen.

In **Abb. 205** ist der Zugspannungsverlauf einer binären Mischung von SIPERNAT[®] 350 auf Maisstärke im Vergleich zu den mit dem 3-Punkte-Modell (**Gl. 66**, S.109) berechneten theo-

retischen Haftkräften dargestellt. Es wird ersichtlich, dass im Fall von SIPERNAT[®] 350 bei der Berechnung mit **Gl. 66** allein die Haftkraft zwischen den Adsorbaten und den Maisstärkepartikeln für die Adhäsion verantwortlich ist. Betrachtet man die Veränderung der Adsorbatdurchmesser (siehe **Abb. 96**) mit der Mischzeit, erkennt man, dass der Verlauf der Adsorbatdurchmesser auffällig dem Verlauf der Zugspannung ähnelt. Mit Abnahme der Adsorbatgrößen nimmt auch die Haftkraft bzw. die Zugspannung ab. Die theoretische Haftkraft wird über den gesamten Mischzeitbereich von der Größe der Adsorbate bestimmt. Der Korrelationskoeffizient R nach Pearson zwischen der mittels 3-Punkte-Modell berechneten Haftkraft bzw. zwischen dem Adsorbatdurchmesser und der Zugspannung beträgt im Fall der Mischung von SIPERNAT[®] 350 mit Maisstärke 0.97.

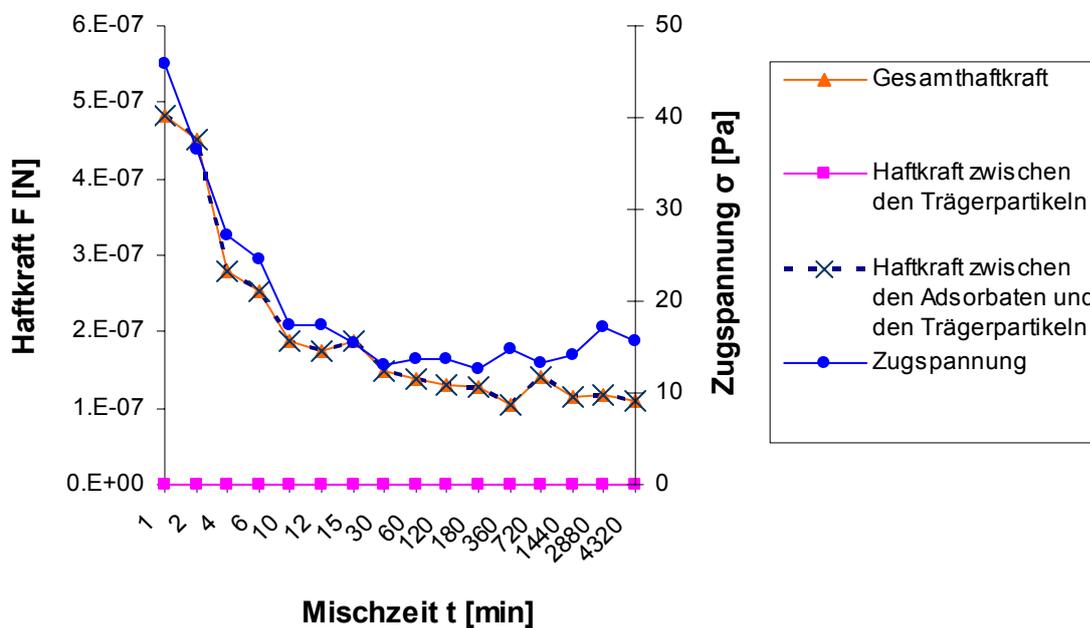


Abb. 205: Vergleich der Haftkräfte im 3-Punkte-Modell (berechnet mit **Gl. 66** für die mittels REM ermittelte Oberflächenbelegung) mit der Zugspannung bei 0.2% SIPERNAT[®] 350 auf Maisstärke

Interessant ist hierbei auch die Beobachtung, dass rein rechnerisch gesehen die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln selbst bei kürzesten Mischzeiten keine Rolle spielt. Das bedeutet, dass im Fall von SIPERNAT[®] 350 auf Maisstärke schon bei einer Mischzeit von 1 min die Anzahl der Adsorbate auf der Oberfläche (im Fall von SIPERNAT[®] 350 sind es etwa 5 Adsorbate pro $16 \mu\text{m}^2$) ausreicht, dass sich stabile 3-Punkte-Kontakte ausbilden können. Damit sollte hier nicht die Zunahme der Oberflächenbelegung für die Abnahme der Zugspannung bei kurzen Mischzeiten verantwortlich sein, sondern die Zerkleinerung der Adsorbate. Allerdings wurde bei diesen Berechnungen mit einer idealen (gleichmäßigen) Verteilung von Adsorbaten auf der Trägeroberfläche gerechnet. In der Realität sind die Adsorbate besonders bei kurzen Mischzeiten noch sehr ungleichmäßig auf der Oberfläche der Trägerpartikel verteilt (siehe Grafiken in Kap. 5.3). Dazu kommen große Schwankungen in der

Größe der Adsorbate. Dadurch sind sicherlich bei kürzeren Mischzeiten durchaus auch Träger-Träger-Kontakte möglich.

Ein weiteres Problem bei der Berechnung der Haftkraft mit der Größe der Adsorbate ist die tatsächliche 3-dimensionale Form der Adsorbate. Durch Abweichung der Adsorbatform von der bei den Berechnungen angenommenen Halbkugel, muss der mittels AFM oder REM ermittelte Adsorbatdurchmesser nicht dem tatsächlichen Partikeldurchmesser im Kontakt entsprechen. Kurfeß et al.¹⁴² versuchten schon die Abweichungen ihrer berechneten Haftkräfte von der gemessenen Zugspannung mit der Abflachung von Adsorbaten zu erklären. Dabei vermuteten die Autoren, dass der Haftabstand zwischen den Trägerpartikeln durch zu starke Abflachung der Adsorbate so klein wird, dass die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln wieder zunimmt. Dies scheint allerdings bei Betrachtung von **Abb. 203** unwahrscheinlich zu sein. Die Haftkräfte zwischen zwei Maisstärkepartikeln sollten erst unterhalb eines Haftabstandes von 5 nm ansteigen. Da die Primärpartikelgröße der FRM aber über 5 nm liegt, kann dieser Abstand eigentlich nicht unterschritten werden (solange sich die Form der Primärpartikel nicht ändert).

Ein anderer Erklärungsansatz für die von Kurfeß et al.¹⁴² beobachtete Diskrepanz wäre die Zunahme an Kontaktfläche durch Abflachung der Adsorbate. Die Adsorbate bestehen i.d.R. aus mehreren Primärpartikeln. Je nach Anordnung dieser Primärpartikel im Adsorbat kann die Kontaktfläche zwischen Adsorbat und Träger variieren. **Abb. 206** zeigt, wie stark der tatsächliche Radius im Kontakt zwischen Adsorbat und Träger vom mittels REM ermittelten Radius abweichen kann.



Abb. 206: Darstellung eines Adsorbates zwischen zwei Trägern. Links: Haftkraft im Kontakt wird von der Anziehung zwischen dem Adsorbat an der Spitze (rot) und dem Träger bestimmt. Rechts: Bei der Bestimmung der Adsorbatgröße mittels REM würde der Radius des gesamten Agglomerates in die Berechnung der Haftkräfte eingehen.

REM-Bilder zeigen die Projektionsfläche eines Adsorbates und lassen nicht auf die tatsächliche 3-dimensionale Form der Adsorbate schließen. In **Abb. 206** ist der mittels REM ermittelte Adsorbatradius 3.7-mal größer als der Radius des kontaktierenden Primärpartikels. Die Berechnung der Haftkräfte im Kontakt mittels **Gl. 10** ergibt für den mittels REM ermittelten Adsorbatradius eine etwa 3.2 mal höhere Haftkraft als die tatsächliche Haftkraft bei der in **Abb. 206** links dargestellten Adsorbatform (Annahme: Primärpartikelgröße 5 nm). Dabei ist die Haftkraft zwischen den nicht direkt im Kontakt mit dem Träger stehenden Primärpartikeln und dem Träger bei einer Primärpartikelgröße von 5 nm und einer Anordnung der Primärpar-

tikel im Adsorbat wie in **Abb. 206** links dargestellt um den Faktor 100 mal kleiner als die Haftkraft zwischen dem direkt kontaktierenden Primärpartikel und dem Träger.

Diese theoretischen Betrachtungen werden von den experimentellen Ergebnissen von Ohta et al.¹³⁸ bestätigt. Diese bestimmten mittels AFM die Haftkraft zwischen Silicapartikeln und Presslingen aus Tablettose 80 bzw. Avicel PH101. Dabei wurden zwei Silicatypen miteinander verglichen, die zwar gleiche Partikelgrößen aber unterschiedliche Oberflächen und Porositäten besaßen. Die Silica SO-C5 bestand aus 1 µm großen, nicht-porösen, glatten Partikeln während sich die 1 µm großen Partikel der Silica Adsolider 101 aus mehreren kleineren Partikeln zusammensetzten (vgl. SIPERNAT[®] Typen) und dadurch eine raue Oberfläche aufwiesen. Die Haftkraft zwischen den Presslingen und den Silica-Partikeln war bei der porösen Silica Adsolider 101 um den Faktor 4-5 kleiner als bei der glatten Silica SO-C5.

In **Abb. 207** ist ein abgeplattetes Adsorbat dargestellt. Durch die veränderte Form des Adsorbates können nun 3 Primärpartikel mit dem gegenüber liegenden Träger wechselwirken. Dies sollte die Gesamthaftkraft auch um etwa das 3-fache gegenüber **Abb. 206** (linke Seite) erhöhen.

Eine Veränderung der Adsorbatform könnte auch erklären, warum sich die Fließeigenschaften nicht so leicht aus der Oberflächenbelegung vorhersagen lassen. Wird z.B. eine Oberflächenbelegung von etwa 250-500 Adsorbaten nach 1-3 h Mischzeit erreicht, ist das Pulver weniger kohäsiv, als wenn die gleiche Oberflächenbelegung erst nach 12 h Mischzeit oder noch später erreicht wird. Die Adsorbate könnten bei längeren Mischzeiten eine andere Form haben als nach kürzeren Mischzeiten. Eine Abflachung der Adsorbate könnte auch zum Wiederanstieg der Zugspannung bei sehr langen Mischzeiten führen.

Naito et al.¹³⁹ konnten bei langen Mischzeiten eine Kompaktierung von Adsorbaten beobachten. Die Autoren bestimmten den Adsorptionsprozess von nanostrukturiertem Titandioxid an Glaskugeln über die Zunahme der Oberflächenbelegung („adhering rate R“) und über die Abnahme der BET-Oberfläche. In **Abb. 208** kann man erkennen, dass auch nach vollständiger Adsorption aller TiO₂-Partikel eine weitere Abnahme der BET-Oberfläche stattfindet. Die

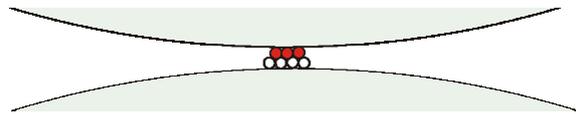


Abb. 207: Darstellung eines abgeplatteten Adsorbates zwischen zwei Trägern.

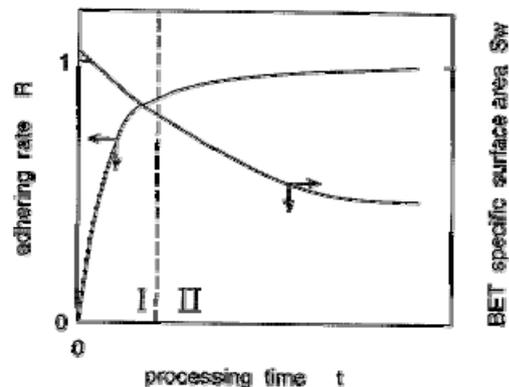


Abb. 208: Veränderung der Oberflächenbelegung und der BET-Oberfläche beim Mischprozess von Glaskugeln (Trägerpartikel) mit Titandioxid (nanostrukturierte Komponente)^{139 in 140}

Autoren erklären dieses Phänomen mit einer Kompaktierung der adsorbierten TiO_2 -Partikel bei längeren Mischzeiten. Es wird zudem vermutet, dass die Adsorbate in die Trägerpartikel hineingedrückt werden, wenn sich die Trägerpartikel leichter deformieren lassen als die Adsorbate. Allerdings arbeiten die Autoren mit einem „Mechanofusion System“ genannten Gerät, das einen hohen Energieeintrag bewirkt. Wahrscheinlich lassen sich die von Naito et al.¹³⁹ beobachteten Veränderungen der Oberflächenbelegung nur bedingt auf andere Träger-FRM-Systeme bzw. andere Mischertypen übertragen.

6.3.1.2.2 Abhängigkeit der Haftkraft von der Oberflächenbelegung

Abb. 209 zeigt den Verlauf des Abstandes zwischen den Trägerpartikeln mit der Oberflächenbelegung durch Adsorbate. Der Abstand zwischen den Trägerpartikeln wurde analog dem Trägerabstand in **Abb. 15** berechnet. Die Adsorbatabstände in **Abb. 15** wurden für **Abb. 209** in die Anzahl der Adsorbate auf dem Auszählfeld mit **Gl. 54** umgerechnet. Man erkennt, dass der Abstand zwischen den Trägerpartikeln schon bei sehr wenigen Adsorbaten im Auszählfeld stark vergrößert wird. Je größer der Abstand zwischen den Trägerpartikeln, desto unbedeutender wird der Beitrag der Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln zur Gesamthaftkraft.

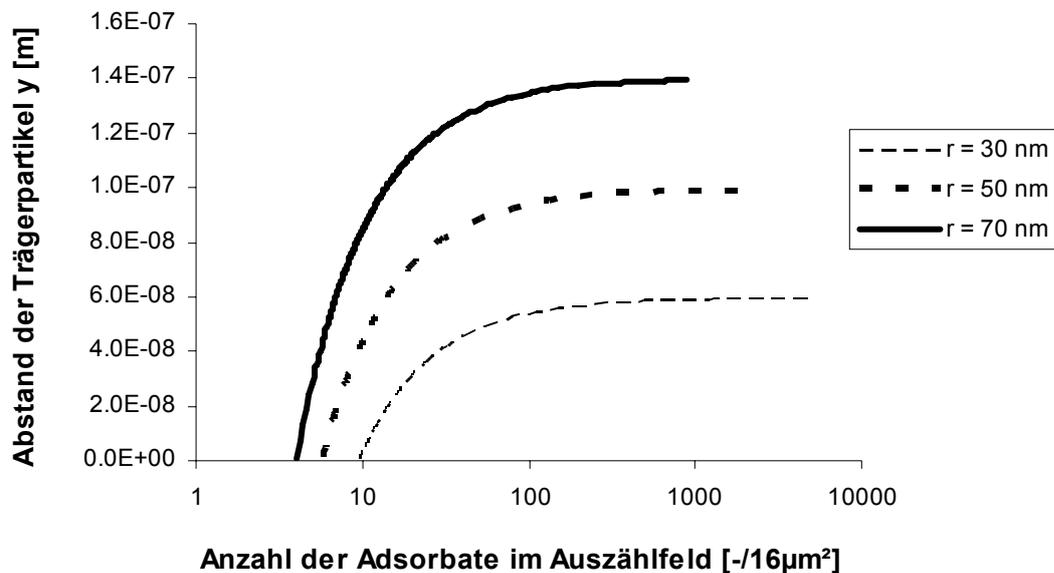


Abb. 209: Abhängigkeit des Abstandes zwischen den Trägerpartikeln vom Ausmaß der Oberflächenbelegung durch Adsorbate

Die Berechnung der Haftkräfte im 3-Punkte-Kontakt mit **Gl. 66** zeigt für alle untersuchten real existierenden Mischungen, dass die Oberflächenbelegung selbst nach kürzesten Mischzeiten groß genug ist, um die Haftkräfte zwischen den Trägerpartikeln zu minimieren. Damit würden bei allen untersuchten Mischungen zu allen Mischzeiten nur die Haftkräfte zwischen den Adsorbaten und den Trägerpartikeln (bzw. zwischen Adsorbaten und Adsorbaten bei längeren Mischzeiten) eine Rolle spielen. Wenn schon bei einer Mischzeit von 1 min eine

kritische Oberflächenbelegung, bei der die Haftkräfte zwischen den Trägerpartikeln um mehrere Zehnerpotenzen reduziert werden, überschritten wird, sollte die im weiteren Mischverlauf zunehmende Oberflächenbelegung für die Kohäsivität des Pulvers keine Rolle spielen^{125, 141}. Diese Schlussfolgerung würde allerdings zwei Aspekte, die zu einer Haftkraftveränderung führen können, völlig außer Acht lassen:

- die zufällige Verteilung der Adsorbate auf der Trägeroberfläche
- den Übergang von Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten bei höheren Oberflächenbelegungen und somit einen Wechsel vom 3-Punkte-Modell zu anderen Modellen (siehe auch Kap. 5.8.3)

6.3.1.2.2.1 *Abhängigkeit der Haftkräfte von statistischen Aspekten der Oberflächenbelegung*

Da das 3-Punkte-Modell nach Meyer¹ nicht die statistischen Aspekte der Verteilung von Adsorbaten auf der Oberfläche der Trägerpartikel berücksichtigt, können mit dem Modell nur Haftkräfte unter Annahme einer ideal gleichmäßigen Verteilung der Adsorbate berechnet werden. In der Realität schwankt aber gerade bei kurzen Mischzeiten die Größe und Anzahl der Adsorbate auf einem Trägerpartikel beachtlich. Kurfeß et al.¹⁴² simulierten die zufällige Verteilung von Nanopartikeln auf der Oberfläche von Trägerpartikeln und berechneten die Haftkräfte zwischen den Partikeln für alle möglichen Orientierungen der Adsorbate auf der Oberfläche. In die Berechnung der Haftkräfte gingen sowohl die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln als auch die Haftkräfte zwischen den Adsorbaten und den gegenüber liegenden Trägerpartikeln ein. Ziel der Berechnungen war es zu zeigen, wie die Gesamthaftkraft im 3-Punkte-Kontakt mit steigender Oberflächenbelegung abnimmt. Die Berechnungen zeigen, dass das Haftkraftminimum erreicht ist, wenn gilt:

$$\text{Gl. 88} \quad \frac{\rho \cdot R}{r} \approx 2.5$$

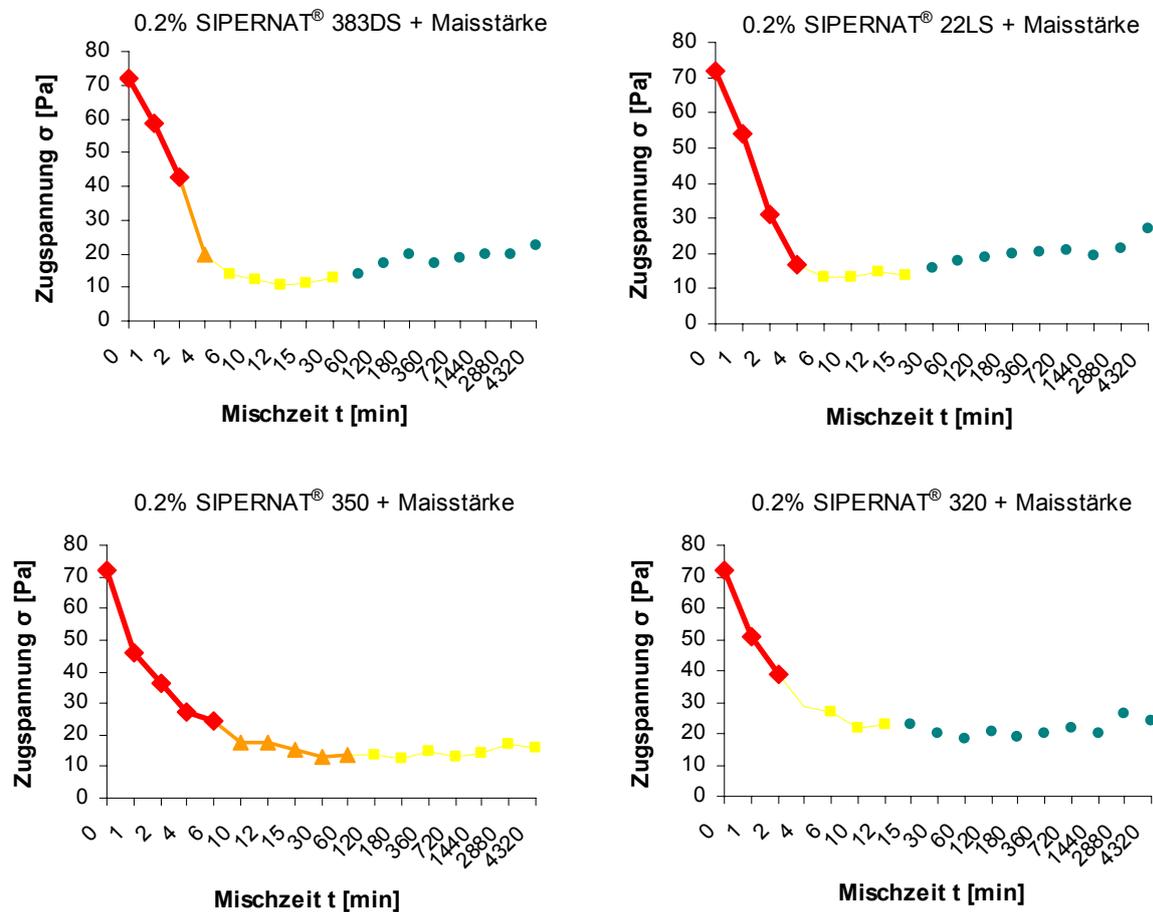
ρ	Oberflächenbelegung [-]
R	Radius der Trägerpartikel [m]
r	Adsorbatradius [m]

Dabei lässt sich die Oberflächenbelegung ρ aus der Anzahl N_A und dem Radius r der Adsorbate berechnen:

$$\text{Gl. 89} \quad \rho \cong N_A \cdot \frac{\text{Projektionsfläche eines Adsorbates}}{\text{Oberfläche Träger}} = N_A \cdot \frac{\pi \cdot r^2}{4\pi \cdot R^2} \cong N_A \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^2$$

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie sich der Quotient $\rho \cdot R/r$ und damit die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Träger-Adsorbat-Kontakten im Vergleich zur Zugspannung bei realen binären Mischungen mit der Mischzeit verändert, wurde für alle untersuchten

Mischungen der Quotient $\rho \cdot R/r$ berechnet und in **Abb. 210** die Zugspannung je nach dem Wert von $\rho \cdot R/r$ mit anderen Symbolen markiert. Im Bereich $\rho \cdot R/r < 2.5$ sind noch Träger-Träger-Kontakte möglich (siehe Kurfeß et al.¹⁴²). Übersteigt $\rho \cdot R/r$ den Wert 2.5 sollten zunächst Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte die dominierende Kontaktart sein. Bei weiterem Anstieg von $\rho \cdot R/r$ sollten dann Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte in Adsorbat-Adsorbat-Kontakte übergehen. Bei hohen Oberflächenbelegungen sind Adsorbat-Adsorbat-Kontakte die wahrscheinlichste Kontaktart. Da bislang kein befriedigendes Modell aufgestellt wurde, ab welchem Wert von $\rho \cdot R/r$ Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte in Adsorbat-Adsorbat-Kontakte übergehen, wurde der Quotient $\rho \cdot R/r$ in willkürlich gewählte Klassen eingeteilt, die lediglich den Anstieg der Oberflächenbelegung illustrieren sollen.



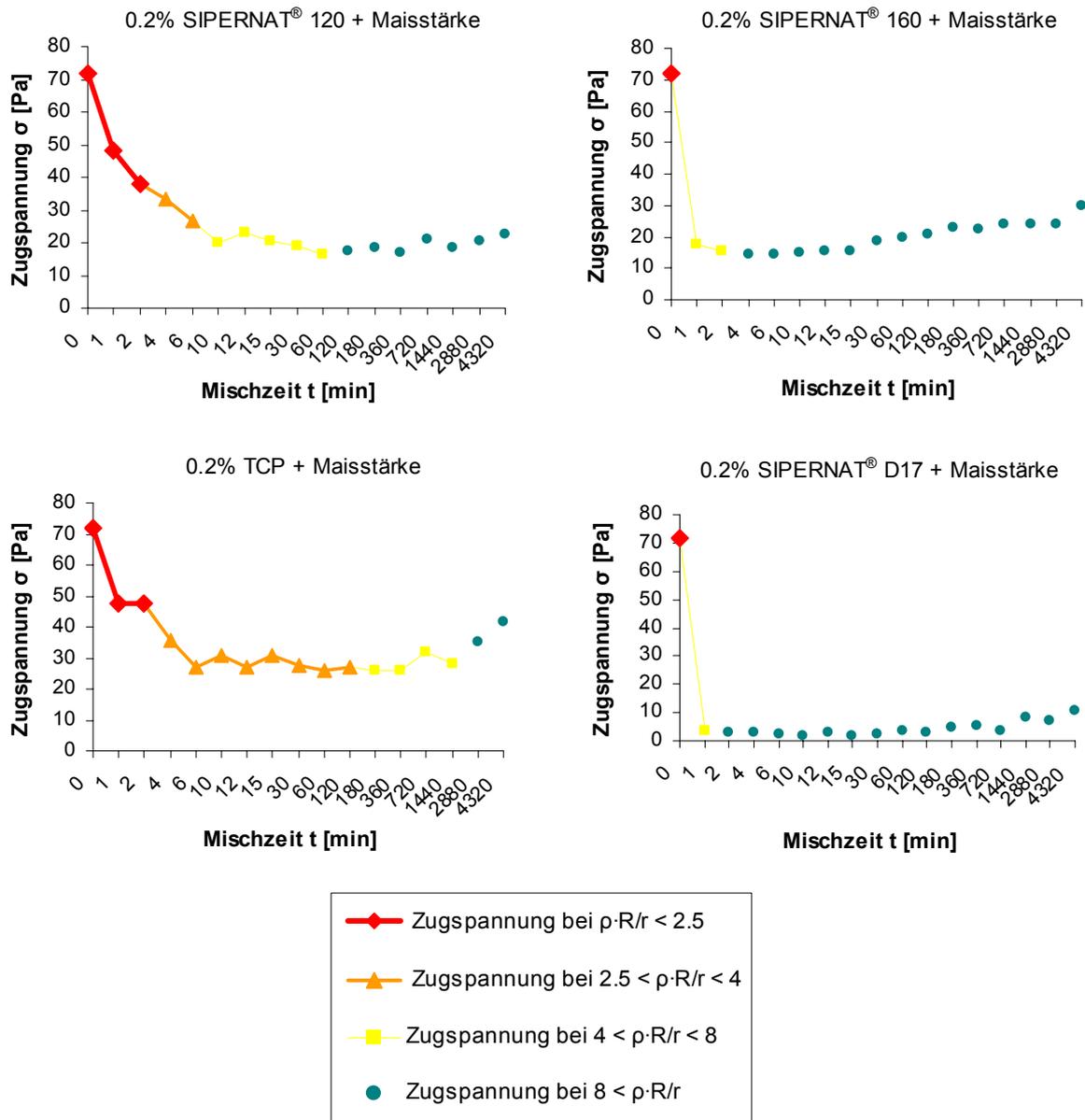


Abb. 210: Zugspannungsverläufe binärer Mischungen aus 0.2% FRM und Maisstärke. Die Markierung der Bereiche orientiert sich am Quotienten $\rho \cdot R/r$. ρ = Oberflächenbelegung des Trägerpartikels durch Adsorbate, R = Radius Trägerpartikel [m], r = Radius Adsorbate [m]

Castellanos⁸³ berechnete mit einem einfachen Modell die Grenzoberflächenbelegung für einen Übergang von Träger-Träger-Kontakten zu Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten zu etwa 2.1% (für Adsorbate mit einem Radius < 100 nm). Bei den dem Modell zugrunde liegenden geometrischen Überlegungen wurde als Trägerradius nicht der wahre Radius der Trägerpartikel eingesetzt (der etwa bei 3-4 μm lag) sondern ein mittlerer lokaler Krümmungsradius der Oberflächenunebenheiten von 0.1 μm (siehe **Abb. 211**). Dies sollte insofern zulässig sein, da die Anziehung zwischen dem Grundkörper des Trägerpartikels und dem gegenüber liegenden Trägerpartikel bei Abständen über 0.1 μm (Größe der Mikrorauigkeit) keine Rolle mehr spielt (vgl. auch **Abb. 11**). Auch von Lehmann¹⁴³ durchgeführte numerische Berechnungen der van-der-Waals-Kräfte bei beliebig geformten Körpern zeigen, dass Moleküle eines Kör-

pers, die sich in einem größeren Abstand als 10 nm zu einem gegenüber liegenden Körper befinden, keinen nennenswerten Beitrag mehr zur van-der-Waals-Kraft zwischen den Körpern leisten.

Für die von Castellanos berechnete Grenzoberflächenbelegung von 2.1% erhält man bei Adsorbatradien zwischen 30 und 60 nm und einem Trägerradius von 11 μm (Maisstärke) Werte zwischen 4 und 8 für den Quotienten $\rho \cdot R/r$. Gemäß Castellanos sollte also ein Übergang zu Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten bei etwas höheren Oberflächenbelegungen stattfinden als von Kurfeß et al.¹⁴² berechnet. Obwohl das von Castellanos⁸³ aufgestellte Modell sehr simpel ist und auch keinerlei statistische Schwankungen der Oberflächenbelegung einbezieht, stellt sich die Frage, ob nicht die Berücksichtigung eines lokalen Krümmungsradius von 0.1 μm die im Bereich $\rho \cdot R/r > 2.5$ beobachtete Abnahme der Zugspannung durch eine weitere Abnahme von Träger-Träger-Kontakten erklären könnte.

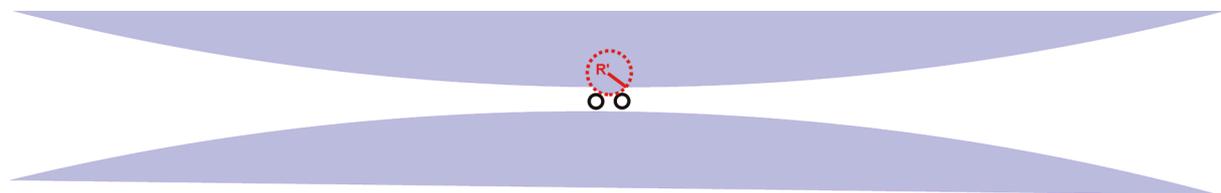


Abb. 211: Darstellung des Modells, das den Berechnungen von Castellanos⁸³ zur Grenzflächenbelegung zugrunde liegt. Die Größenverhältnisse entsprechen den realen Größenverhältnissen für ein SI-PERNAT[®]-Adsorbat auf Maisstärke (Adsorbatradius $r = 30 \text{ nm}$, lokaler Krümmungsradius $R' = 0.1 \mu\text{m}$, Trägerpartikelradius $R = 11 \mu\text{m}$).

6.3.1.2.2.2 *Abhängigkeit der Haftkraft von der Oberflächenbelegung bei höheren Bedeckungsgraden*

Mit weiterer Zunahme der Oberflächenbelegung sollten Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte in Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakte übergehen. Damit lässt sich die Haftkraft nicht mehr mit dem 3-Punkte-Modell berechnen.

Althaus¹²⁴ vermutete, dass beim Übergang zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten vermehrt Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen stattfinden sollten, die die Zugspannung erhöhen könnten. Hingegen postulierte Meyer¹, dass sich durch den Übergang zu Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen die Fließeigenschaften verbessern sollten. Da weder Althaus noch Meyer die Hypothesen mit Modellrechnung belegten, wurden in der vorliegenden Arbeit Berechnungen mit zwei Modellen für Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen durchgeführt. Diese haben gezeigt, dass der Übergang zu Adsorbat-Adsorbat-Kontakten mit einer weiteren Reduktion der Haftkräfte verbunden ist (siehe Kap. 5.8.4). Experimentell ist i.d.R. jedoch nach dem Abfall der Zugspannung innerhalb der ersten 15 Minuten keine weitere Reduktion der Zugspannung mehr erkennbar. In demjenigen Bereich der Oberflächenbelegung, in dem ein Übergang von Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten stattfinden sollte, befindet sich die Zugspannung in der Plateauphase. Allerdings

verändern sich alle übrigen Messparameter des Zugspannungstesters während der Plateauphase z.T. massiv und auch die Messergebnisse anderer Messgeräte (Auslauftrichter nach Kretzler¹²³, Schüttdichte und Hausner-Faktor) weisen keinesfalls auf eine Plateauphase hin. Deshalb muss angenommen werden, dass der Zugspannungstester entweder nicht sensitiv genug ist um geringere Haftkräfte zu detektieren oder dass durch den massiven Anstieg der Eintauchtiefe des Messkörpers ein systematischer Fehler bei der Zugspannungsmessung entsteht. Durch den großen Anstieg der Eintauchtiefe des Messkörpers nimmt die Porosität der Probe unter dem Messkörper stark ab und somit müssen wesentlich mehr Partikel voneinander getrennt werden was in einer „Pseudo-Plateauphase“ oder sogar einer leichten Zunahme der Zugspannung trotz wahrscheinlich geringerer Haftkräfte zwischen den Partikeln resultiert (ausführliche Diskussion dieser Problematik siehe Kap. 6.1.1.3 und Kap. 6.1.2).

Abb. 212 verbildlicht die Zunahme der Oberflächenbelegung in der Plateauphase analog zu **Abb. 210** und zeigt zusätzlich die Veränderung der Eintauchtiefe des Messkörpers sowie die Vermessbarkeit am Auslauftrichter als Kriterium für gute Fließeigenschaften. Man kann erkennen, dass sich nur Mischungen derjenigen FRM, bei denen die Eintauchtiefe des Messkörpers in der Plateauphase der Zugspannung stark ansteigt am Auslauftrichter vermessen lassen. Es fällt auf, dass genau bei denjenigen FRM (SIPERNAT[®] 22LS, 383DS und 160), bei denen die Eintauchtiefe massiv ansteigt und die sich am Auslauftrichter vermessen lassen, die Oberflächenbelegung schon bei kurzen Mischzeiten stark zunimmt. Bei diesen SIPERNAT[®] Typen sinkt auch der Hausner-Faktor auf deutlich niedrigere Werte als bei den übrigen SIPERNAT[®] Typen (vgl. Kap. 5.5) was den Zusammenhang zwischen einer hohen Oberflächenbelegung und guten Fließeigenschaften weiter untermauert. Es ist erkennbar, daß es immer dann, wenn der Quotient $\rho \cdot R/r$ den Wert von etwa 12 bei kürzeren Mischzeiten (< 2 h Mischzeit) überschreitet zum massiven Anstieg der Eintauchtiefe kommt bzw. die Mischungen am Auslauftrichter vermessbar werden. Dies weist auf bessere Fließeigenschaften der Pulverproben bei Überschreiten einer bestimmten Oberflächenbelegung hin. Möglicherweise nimmt der Anteil von Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten ab $\rho \cdot R/r > 12$ spürbar zu, was die Haftkräfte herabsetzen sollte. Wird das Kriterium $\rho \cdot R/r > 12$ erst bei langen Mischzeiten überschritten (siehe SIPERNAT[®] 320, 120 und TCP), verbessern sich die Fließeigenschaften nicht. Möglicherweise sind die Adsorbate bei so langen Mischzeiten schon stark abgeplattet, was wiederum zu einer Erhöhung der Zugspannung führt, und somit den Effekt des Überganges von Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten nivellieren könnte. Die Klärung dieses mischzeitabhängigen Phänomens bedarf allerdings noch weiterer Untersuchungen.

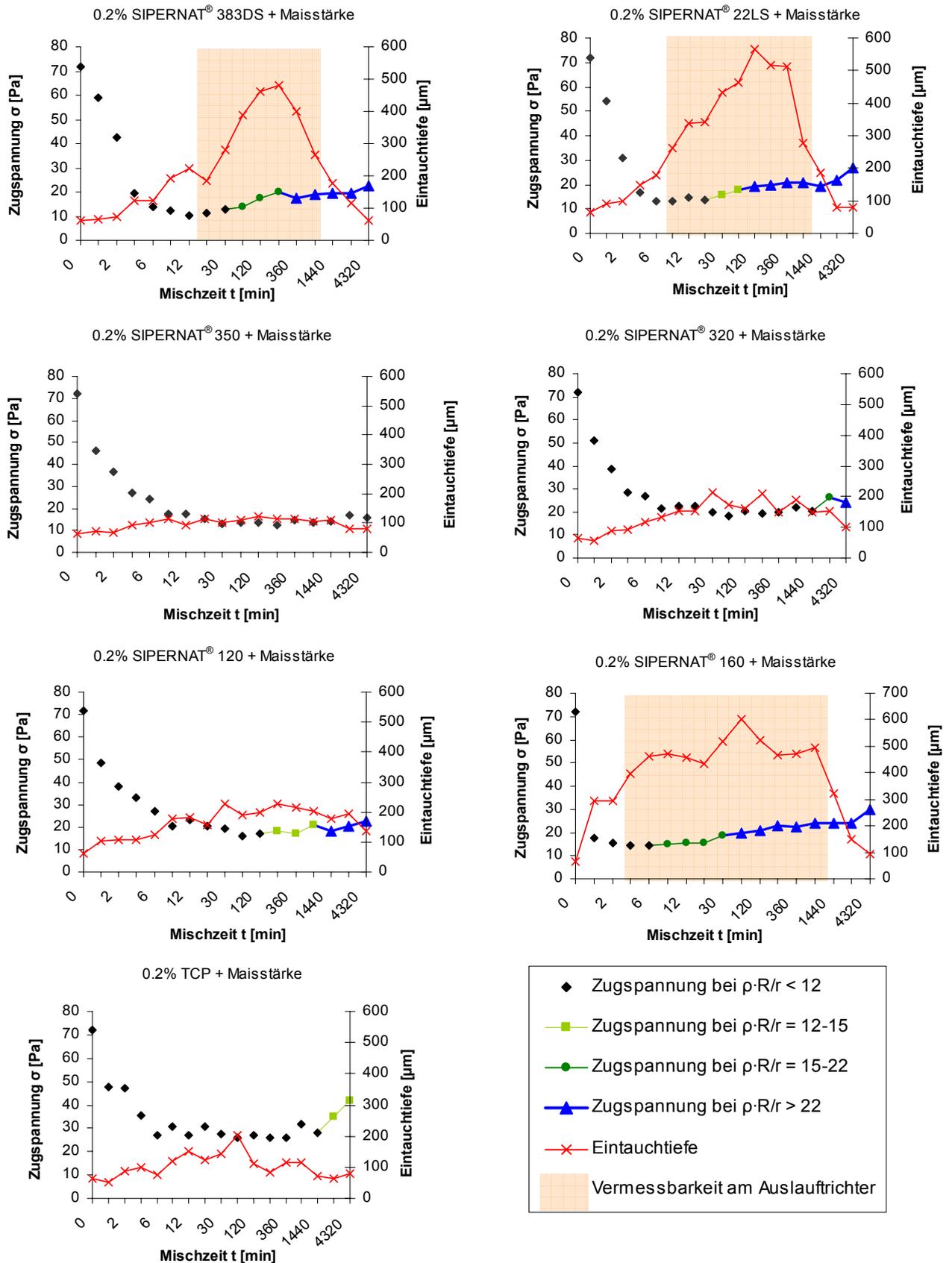


Abb. 212: Zugspannung und Eintauchtiefe binärer Mischungen von Maisstärke mit hydrophilen FRM. Die unterschiedlichen Symbole verbildlichen den Anstieg der Oberflächenbelegung und könnten Bereiche repräsentieren, in denen mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakte vorkommen.

Castellanos⁸³ berechnete auch die Grenzoberflächenbelegung für den Übergang von Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten unter Annahme eines lokalen Krümmungsradius von 0.1 μm (Erläuterung siehe Kap. 6.3.1.2.2.1). Dabei sollten Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte in Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakte bei einer Oberflächenbelegung von etwa 20% übergehen. Der Quotient $\rho \cdot R/r$ würde demnach für Adsorbatradien <60 nm und Trägerpartikelradien von 11 μm größer als 37 sein. Dies scheint ein sehr hoher Grenzwert für den Übergang von Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten zu sein. Castellanos⁸³ ging davon aus, dass dieser Übergang erst dann stattfindet, wenn der Abstand zwischen zwei Adsorbaten kleiner ist als ein Adsorbatdurchmesser.

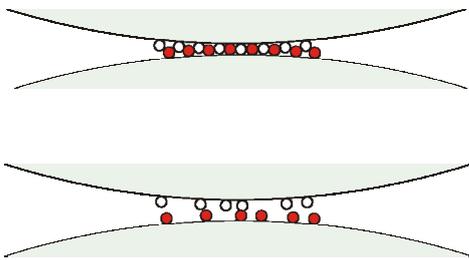


Abb. 213: Oben: Illustration der von Castellanos⁸³ postulierten Grenzoberflächenbelegung für einen Übergang von Träger-Adsorbat-Träger-Kontakten zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten. Unten: Trotz geringerer Oberflächenbelegung ist nur noch ein Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakt möglich.

Bei einer idealen Verteilung der Adsorbate auf der Trägeroberfläche und einer derartigen Annäherung der Partikel aneinander, dass die Adsorbate genau „auf Lücke“ stehen, wären bei einer Oberflächenbelegung $<20\%$ noch rein theoretisch Träger-Adsorbat-Träger-Kontakte möglich. Da aber in der Realität die Adsorbate ungleichmäßig auf der Trägeroberfläche verteilt sind und sich die Partikel nicht nur so annähern, dass ein Adsorbat auf eine Lücke zwischen zwei Adsorbaten des gegenüber liegenden Partikels trifft, muss man davon ausgehen, dass der Übergang zu Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten schon bei wesentlich kleineren

Oberflächenbelegungen stattfindet. Dieser Sachverhalt wurde auch von Meyer¹ intensiv diskutiert, die zu den oben genannten Argumenten für einen Übergang zu Adsorbat-Adsorbat-Kontakten bei kleineren Oberflächenbelegungen den Formfaktor der Adsorbate nannte, die nicht unbedingt kugelförmig sein müssen. Auch Meyer ging davon aus, dass ein Übergang zu Adsorbat-Adsorbat-Kontakten bei wesentlich niedrigeren Oberflächenbelegungen stattfindet, als theoretisch möglich wäre. Für die Mischung von AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke vermutete sie diesen Übergang spätestens nach 6 h Mischzeit. Eine nachträgliche Auswertung der von Meyer¹ ermittelten Oberflächenbelegung für AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke zeigt, dass bereits ab 15 min Mischzeit $\rho \cdot R/r$ größer 12 ist. Nach 6 h Mischzeit ist $\rho \cdot R/r$ sogar größer 70.

Auch die Auswertung der von Müller¹²¹ vermessenen Mischungen von SIPERNAT[®] Typen mit Maisstärke bestätigt den Zusammenhang zwischen (bei kurzen Mischzeiten auftretender) hoher Oberflächenbelegung, großer Eintauchtiefe des Messkörpers, der Vermessbarkeit am

Auslauftrichter und einem niedrigen Hausner-Faktor. Sowohl bei SIPERNAT[®] 320DS als auch bei SIPERNAT[®] 22S wird das Kriterium $\rho \cdot R/r > 12$ nach 10 bzw. 12 min Mischzeit erfüllt was mit guten Fließeigenschaften laut Auslauftrichter und Hausner-Faktor einhergeht. Bei SIPERNAT[®] 500LS mit Maisstärke überschreitet $\rho \cdot R/r$ etwa nach 1-2 h Mischzeit den Wert 12. Diese Mischung ist nur bei einer Mischzeit von 1 h am Auslauftrichter vermessbar. Bei SIPERNAT[®] 50S auf Maisstärke hingegen wird das Kriterium $\rho \cdot R/r > 12$ erst nach 2 Tagen Mischzeit erfüllt. Hier steigt weder die Eintauchtiefe des Messkörpers an, noch ist die Mischung am Auslauftrichter vermessbar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle theoretischen Überlegungen und alle experimentellen Ergebnisse darauf hinweisen, dass es sich bei der Plateauphase der Zugspannung bei manchen Mischungen um eine „Pseudo-Plateauphase“ handelt. Bei den SIPERNAT[®] Typen 350, 320, 120, 50S und Tricalciumphosphat sollten die Haftkräfte in der Plateauphase tatsächlich mehr oder weniger konstant sein. Hingegen handelt es sich bei den SIPERNAT[®] Typen 383DS, 22LS, 160, 22S und 320DS um eine „Pseudo-Plateauphase“ bei der die Haftkräfte zwischen den Partikeln trotz konstanter (oder sogar leicht ansteigender) Zugspannung bis zu einer Mischzeit von etwa 1-3 h abnehmen.

Die Abnahme der Haftkraft zwischen den Partikeln lässt sich so in zwei Abschnitte untergliedern: bei kurzen Mischzeiten (<10 min) spielt v.a. die immer geringer werdende Wahrscheinlichkeit für Träger-Träger-Kontakte eine Rolle. Kommt es innerhalb von spätestens 2 h Mischzeit zu einer starken Erhöhung der Oberflächenbelegung, die Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakte immer wahrscheinlicher macht, werden die Fließeigenschaften weiter verbessert. Während des gesamten Mischverlaufes trägt zudem die Zerkleinerung der Adsorbate zu einer Haftkraftabnahme bei.

6.4 Potenz der untersuchten Materialien

6.4.1 Potenzbestimmung aufgrund von Zugspannungsergebnissen

Abb. 214 zeigt die mittels Zugspannung ermittelte Potenz aller in der vorliegenden Arbeit mittels Zugspannungstester untersuchten Fließregulierungsmittel. Die Zugspannung gibt für die hydrophilen SIPERNAT[®] Typen 160, 22LS, 383DS, 350 und 120 eine ähnlich gute Wirksamkeit an. Bei Tricalciumphosphat ist eine geringere Zugspannungsabsenkung zu beobachten.

Hinsichtlich der Leistungsfähigkeiten ist SIPERNAT® 160 den übrigen SIPERNAT® Typen überlegen.

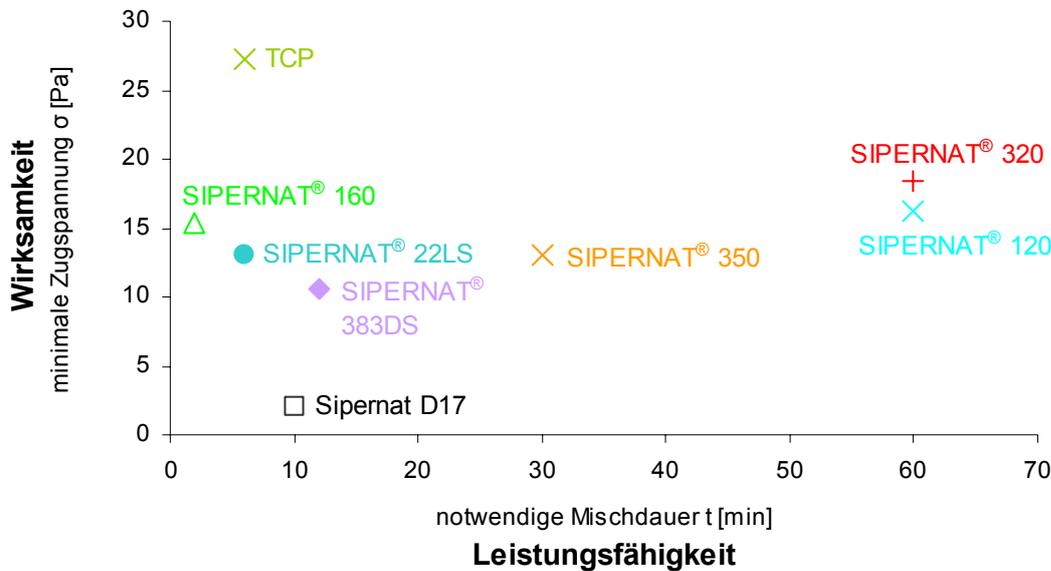


Abb. 214: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der SIPERNAT® Typen sowie Tricalciumphosphat laut Zugspannung

6.4.2 Potenz der untersuchten Materialien laut Auslauftrichter

Mit dem Auslauftrichter konnten die Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der SIPERNAT® Typen 500LS, 22S, 320DS, 22LS, 383DS, 160 sowie D17 ermittelt werden. Mischungen der SIPERNAT® Typen 50S, 320, 350, 120 sowie Tricalciumphosphat mit Maisstärke waren nicht am Auslauftrichter vermessbar. Die Potenz der Materialien wurde mit den Messparametern Integral des Drehmomentes, maximales Drehmoment, Brückenzerstörungszeit und Massenausflusszeit ermittelt.

Für das hydrophobe SIPERNAT® D17 geben alle Messparameter die beste Wirksamkeit und die schlechteste Leistungsfähigkeit an. Die Leistungsfähigkeit variiert zwischen 3 und 12 h Mischzeit, jedoch werden schon nach einer Mischzeit von 30 min bei allen Messparametern niedrigere Werte erreicht als von dem jeweils wirksamsten hydrophilen SIPERNAT® an seinem jeweiligen Minimum. Somit stellt SIPERNAT® D17 das potenteste Fließregulierungsmittel mit einer mittleren Leistungsfähigkeit dar.

Die hydrophilen SIPERNAT® Typen 320DS, 383DS und 160 haben nach den Messparametern Integral des Drehmomentes, Brückenzerstörungszeit und Massenausflusszeit die beste Wirksamkeit aller getesteten hydrophilen SIPERNAT® Typen. Kaum weniger wirksam zeigen sich die SIPERNAT® Typen 22S und 22LS. Zur Leistungsfähigkeit dieser SIPERNAT® Typen machen alle Messparameter des Auslauftrichters nahezu dieselbe Aussage; SIPERNAT® 160 und 22S sollten demnach mit etwa 12 min die beste Leistungsfähigkeit haben. Die Leis-

tungsfähigkeit von SIPERNAT[®] 320DS liegt bei etwa 30-60 min, die von SIPERNAT[®] 22LS etwa bei 1-2 h. Die schlechteste Leistungsfähigkeit wird für das SIPERNAT[®] 383DS mit 3 h Mischzeit angegeben. Für SIPERNAT[®] 500LS wird durch alle Messparameter die schlechteste Wirksamkeit aller hier dargestellten SIPERNAT[®] Typen vorausgesagt. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass sich nur die 1-h-Mischung von SIPERNAT[®] 500LS mit Maisstärke am Auslauftrichter vermessen ließ.

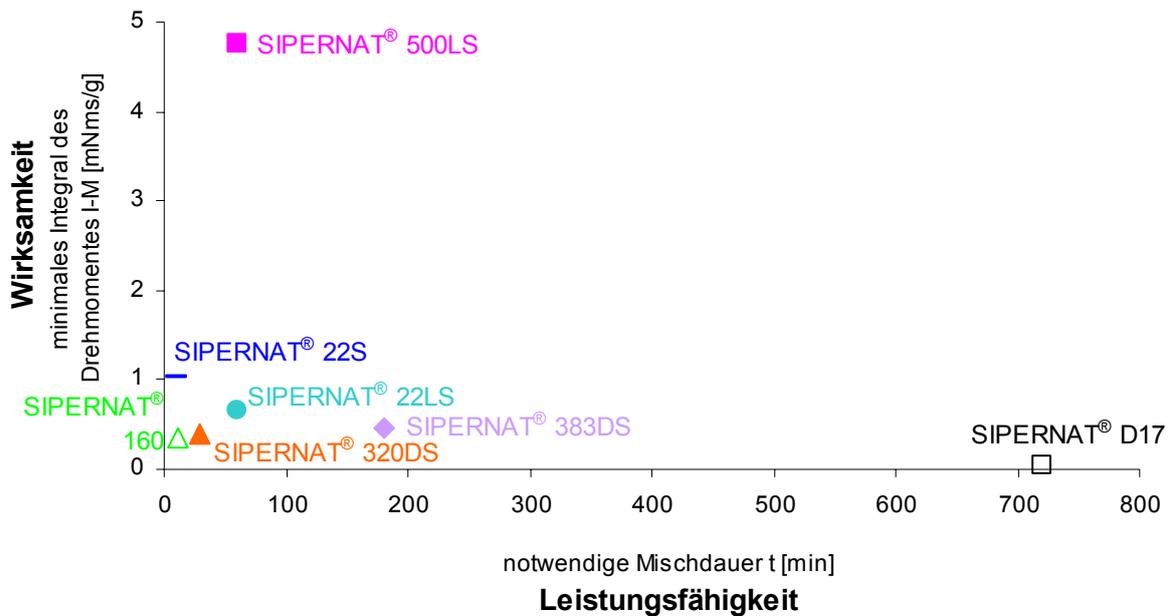


Abb. 215: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der untersuchten SIPERNAT[®] Typen laut Integral des Drehmomentes

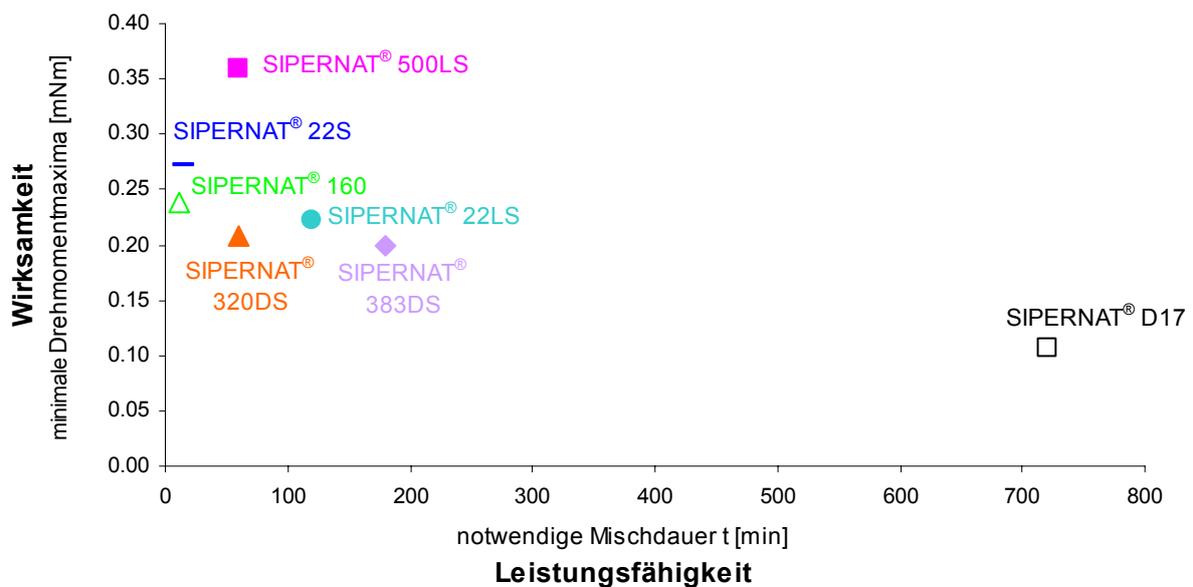


Abb. 216: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der untersuchten SIPERNAT[®] Typen laut maximalem Drehmoment

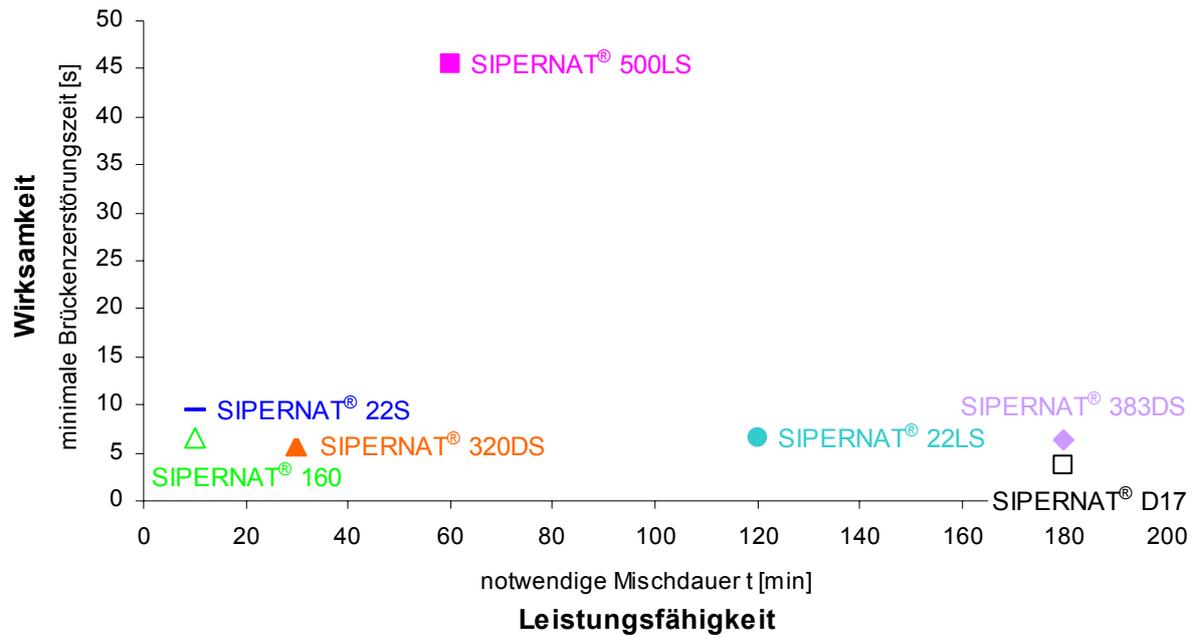


Abb. 217: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der untersuchten SIPERNAT® Typen laut Brückenzerstörungszeit

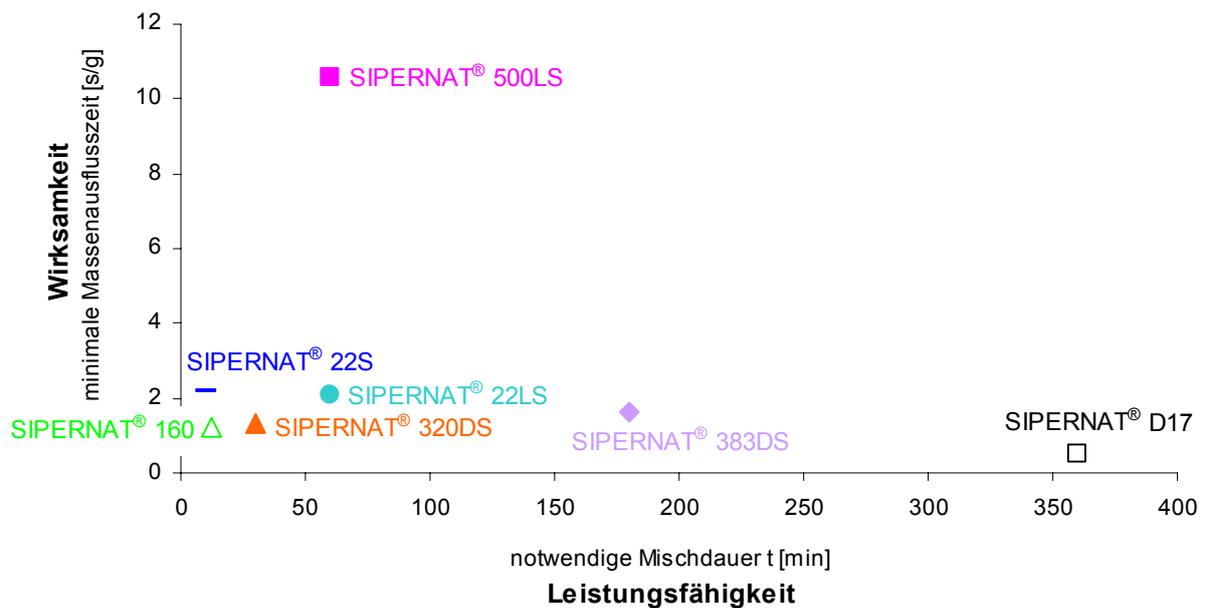


Abb. 218: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der untersuchten SIPERNAT® Typen laut Massenausflusszeit

6.4.3 Potenz der untersuchten Materialien laut Hausner-Faktor

Der Hausner-Faktor gibt für die SIPERNAT® Typen 320DS, 22S, 22LS, 160 und 383DS eine bessere Wirksamkeit an als für die SIPERNAT® Typen 120, 320, 350 und TCP. Dies steht im Einklang mit der Vermessbarkeit der binären Mischungen dieser FRM mit dem Auslaufrich-

ter sowie dem starken Anstieg der Eintauchtiefe des Messkörpers bei der Zugspannungsmessung.

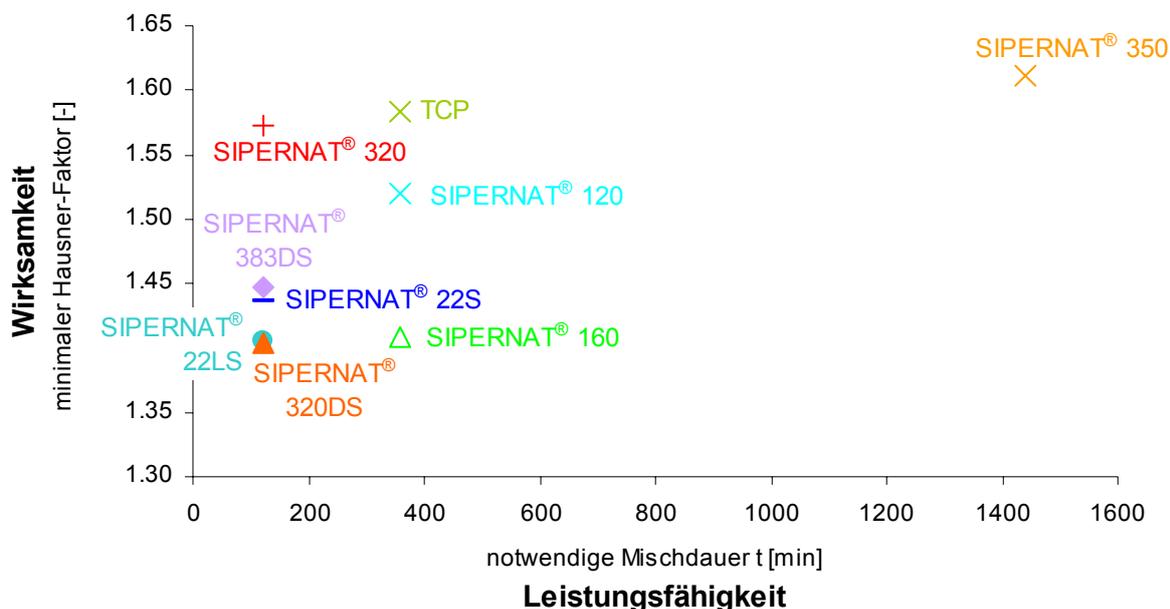


Abb. 219: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der untersuchten Fließregulierungsmittel laut Hausner-Faktor

6.4.4 Vergleich der mittels unterschiedlicher Messmethoden ermittelten Potenzen

Vergleicht man die mittels Zugspannungstester, Auslauftrichter und Schüttdichte bzw. Hausner-Faktor ermittelten Leistungsfähigkeiten der untersuchten FRM (siehe Kap. 6.4 bis 6.4.3 bzw. **Tab. 24**) zeigt sich, dass die Zugspannung im Allgemeinen eine kürzere optimale Mischzeit angibt, als die anderen Messparameter.

Tab. 24: Mit unterschiedlichen Messmethoden ermittelte Leistungsfähigkeit der untersuchten FRM

n.b. nicht mit dieser Methode bestimmbar (zu schlechte Fließeigenschaften)

* Daten stammen aus der Arbeit von Müller¹²¹

	Zugspannung	Integral des Drehmomentes	maximales Drehmoment	Brückenzerstörungszeit	Massenausflusszeit	Hausner-Faktor	Schüttdichte
SIPERNAT® 22LS	6	60	120	120	60	120	120
SIPERNAT® 383DS	12	180	180	180	180	120	120
SIPERNAT® 160	2	12	12	10	12	360	360
SIPERNAT® 320	60	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	120	360
SIPERNAT® 350	30	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1440	1440
SIPERNAT® 120	60	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	360	360
TCP	6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	360	120
SIPERNAT® D17	10	720	720	180	360		
SIPERNAT® 500LS	15*	60	60	60	60		
SIPERNAT® 320DS	6*	60	60	30	30	120	120
SIPERNAT® 22S	4*	10	15	10	10	120	120

Während laut Zugspannung meistens schon Mischzeiten unter 15 Minuten ausreichen, um optimale Fließeigenschaften zu erreichen, fordern die Ergebnisse des Auslauftrichters Mischzeiten von etwa 1 – 6 Stunden. Lediglich für SIPERNAT® 160 und 22S gibt auch der modifizierte Auslauftrichter optimale Mischzeiten unter 15 Minuten an. Diese SIPERNAT® Typen haben auch laut Zugspannungstester die besten Leistungsfähigkeiten.

Die Ergebnisse von Auslauftrichter und Hausner-Faktor bzw. Schüttdichte weichen bei den SIPERNAT® Typen 160 und 22S deutlich voneinander ab. Dies könnte u. a. daran liegen, dass der Hausner-Faktor stärker die Reibungsverhältnisse in einem sich bewegenden Schüttgut widerspiegelt⁵³ als der modifizierte Auslauftrichter.

Auch bei den Wirksamkeiten zeigen sich deutliche Unterschiede in der Bewertung durch die unterschiedlichen Messmethoden (siehe **Tab. 25**). Während die Zugspannung die SIPERNAT® Typen 120 und 350 als ebenso wirksam einstuft wie die SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 160, 320DS und 22S, können die Mischungen mit SIPERNAT® 120 und 350 wegen der schlechten Fließeigenschaften überhaupt nicht am Auslauftrichter vermessen werden. Auch Hausner-Faktor und Schüttdichte geben für SIPERNAT® 120 und 350 eine deutlich schlechtere Wirksamkeit an.

Tab. 25: Mit unterschiedlichen Messmethoden ermittelte Wirksamkeit der untersuchten FRM

n.b. nicht mit dieser Methode bestimmbar (zu schlechte Fließeigenschaften)

* Daten stammen aus der Arbeit von Müller¹²¹

Fließregulierungsmittel	Zugspannung [Pa]	Integral des Drehmomentes [mNms/g]	maximales Drehmoment [mNm]	Brückenzerstörungszeit [s]	Massenausflusszeit [s/g]	Hausner-Faktor [-]	Schüttdichte [g/cm ³]
SIPERNAT® 22LS	13.1	0.65	0.22	6.64	2.10	1.41	0.615
SIPERNAT® 383DS	10.5	0.45	0.20	6.26	1.63	1.45	0.600
SIPERNAT® 160	15.3	0.36	0.24	6.63	1.23	1.41	0.603
SIPERNAT® 320	18.4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.57	0.540
SIPERNAT® 350	13.0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.61	0.505
SIPERNAT® 120	16.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.52	0.546
TCP	27.2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.58	0.504
SIPERNAT® D17	2.0	0.05	0.11	3.71	0.51		
SIPERNAT® 500LS	20.4*	4.77	0.36	45.52	10.58		
SIPERNAT® 320DS	16.9*	0.38	0.21	5.79	1.31	1.4	0.609
SIPERNAT® 22S	17.5*	1.03	0.27	9.33	2.21	1.44	0.584

Im Allgemeinen machen der Auslauftrichter sowie Hausner-Faktor und Schüttdichte hinsichtlich der Wirksamkeit der FRM dieselbe Aussage: Die SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 160, 320DS und 22S sind in der Lage die Fließeigenschaften von Maisstärke sehr gut zu verbessern. SIPERNAT® 120, 320 und 350 sowie Tricalciumphosphat sind bei Maisstärke nicht so gut wirksam. Dabei sollte SIPERNAT® 120 noch die bessere Wirksamkeit aufweisen, während SIPERNAT® 350 die schlechteste Wirksamkeit aller hier dargestellten FRM besitzt. Dieses Ergebnis steht im klaren Widerspruch zum Ergebnis der Zugspannungsmessung, die für SIPERNAT® 350 eine sehr hohe Wirksamkeit vorhersagt. Vergleichsmessungen mit der

Ringscherzelle (siehe Kap. 5.7) stützen jedoch die Aussage von Auslaufrichter und Hausner-Faktor. Es ist davon auszugehen, dass die Abweichungen der Ergebnisse des Zugspannungstesters von den übrigen Messmethoden auf einem systematischen Fehler bei der Zugspannungsmessung beruhen (siehe Kap. 6.1.1.2.2).

6.4.5 Die optimale Oberflächenbelegung

Anhand der Ergebnisse des modifizierten Auslaufrichters, der Hausner-Faktoren sowie der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde versucht, die für die Fließregulierung optimale Oberflächenbelegung zu ermitteln. Ein direkter Zusammenhang zwischen Adsorbantanzahl, Adsorbatgröße und den Fließeigenschaften konnte dabei allerdings nicht gefunden werden. Die Mischdauer wirkt sich nicht allein über die Zerkleinerung der FRM-Agglomerate (→ Anzahl und Größe der Adsorbate) auf die Fließeigenschaften aus, sondern scheint einen zusätzlichen Effekt auf die Kohäsionskräfte zu haben. Wird zum Beispiel eine hohe Oberflächenbelegung mit mittelgroßen Adsorbaten innerhalb ein bis zwei Stunden Mischzeit erzielt,

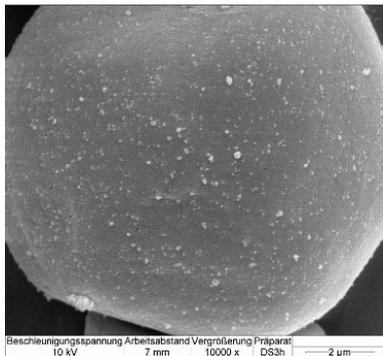


Abb. 220: REM-Aufnahme von 0.2% SIPERNAT® 383DS auf Maisstärke bei 3 h Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

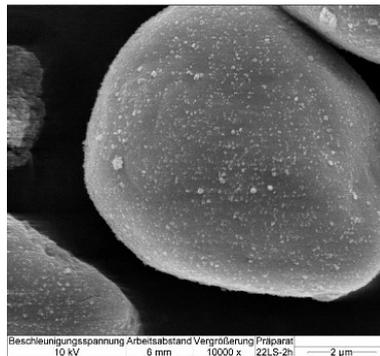


Abb. 221: REM-Aufnahme von 0.2% SIPERNAT® 22LS auf Maisstärke bei 2 h Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

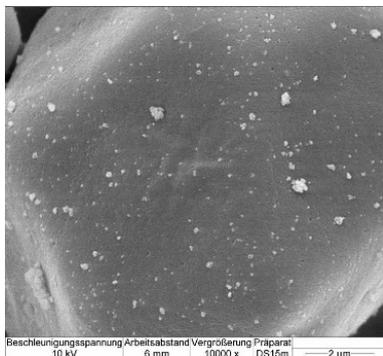


Abb. 222: REM-Aufnahme von 0.2% SIPERNAT® 383DS auf Maisstärke bei 15 min Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

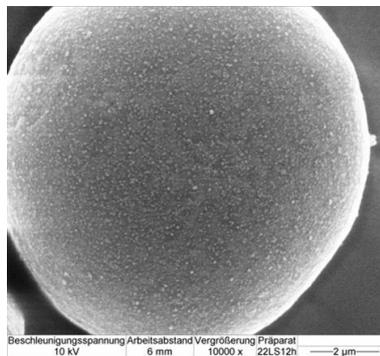


Abb. 223: REM-Aufnahme von 0.2% SIPERNAT® 22LS auf Maisstärke bei 12 h Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

sind die Fließeigenschaften des Pulvers exzellent. Wird eine derartige Oberflächenbelegung erst bei langen Mischzeiten (über 6 h) erreicht, verbessern sich die Fließeigenschaften kaum. Es kommt also nicht nur auf die absolute Anzahl und Größe der Adsorbate, sondern auch darauf an, wann diese Oberflächenbelegung erreicht wird. Diese Beobachtung könnte ein Hinweis für eine Veränderung der 3-dimensionalen Form der Adsorbate sein, die rasterelektronenmikroskopisch nicht erkennbar ist.

Abb. 220 und **Abb. 221** zeigen REM-Aufnahmen von Mischungen, die optimale Fließeigenschaften aufweisen. Den Mischungen mit den

besten Fließeigenschaften ist eine Adsorbatanzahl von etwa 250 bis 550 Adsorbaten pro $16 \mu\text{m}^2$ sowie eine Adsorbatgröße zwischen 50 und 70 nm gemeinsam. Befriedigende Fließeigenschaften weisen Pulverproben auf, die ca. 80-250 Adsorbate pro $16 \mu\text{m}^2$ mit einem Durchmesser von ca. 70-90 nm aufweisen (siehe **Abb. 222**). Ebenfalls befriedigend sind die Fließeigenschaften von Mischungen mit über 550 Adsorbaten pro $16 \mu\text{m}^2$ und einer Adsorbatgröße unter 50 nm, wenn noch einzelne Adsorbate rasterelektronenmikroskopisch erkennbar sind (siehe **Abb. 223**). Schlechte Fließeigenschaften sind bei Mischungen zu beobachten, die entweder weniger als 80 Adsorbate pro $16 \mu\text{m}^2$ aufweisen (siehe **Abb. 224**) oder deren Adsorbate größer als 90 nm sind (siehe **Abb. 225**). Ebenfalls ungünstig auf die Fließeigenschaften wirken sich sehr viele kleine Adsorbate bei langen Mischzeiten aus (siehe **Abb. 226**).

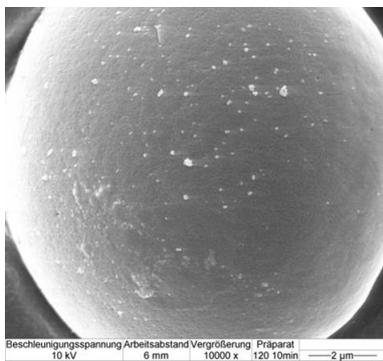


Abb. 224: REM-Aufnahme von 0.2% SIPERNAT® 120 auf Maisstärke bei 10 min Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

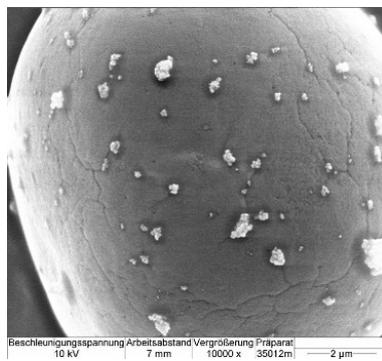


Abb. 225: REM-Aufnahme von 0.2% SIPERNAT® 350 auf Maisstärke bei 12 min Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

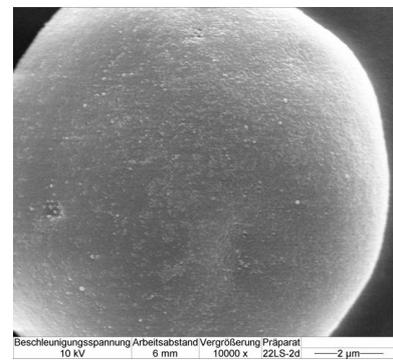


Abb. 226: REM-Aufnahme von 0.2% SIPERNAT® 22LS auf Maisstärke bei 2 d Mischzeit (10000fache Vergrößerung)

6.4.6 Zusammenhang der Wirksamkeit der Materialien mit den Materialeigenschaften

Da die Zugspannung andere Ergebnisse bezüglich der Wirksamkeit der FRM als die Messparameter des modifizierten Auslaufrichters sowie die Hausner-Faktoren lieferte, wurden zur Beurteilung der Wirksamkeit vorwiegend die Ergebnisse des modifizierten Auslaufrichters sowie die Hausner-Faktoren herangezogen.

Abb. 227 zeigt eine Einstufung aller untersuchten Materialien. Mischungen mit den SIPERNAT® Typen 320DS, 160, 383DS, 22LS und 22S ließen sich über einen weiten Mischzeitbereich am Auslaufrichter vermessen und hatten (soweit untersucht) niedrige Hausner-Faktoren. Von SIPERNAT® 500LS mit Maisstärke war nur eine Probe am Auslaufrichter vermessen, während keine Probe der SIPERNAT® Typen 320 und 120 am Auslaufrichter vermessen war, die Hausner-Faktoren dieser Mischungen aber noch recht niedrig waren. Die Mischungen von SIPERNAT® 350 lassen sich ebenfalls nicht am Auslaufrichter vermes-

sen, die Hausner-Faktoren sind aber sehr hoch. Allerdings führt SIPERNAT® 350 noch zu einer beträchtlichen Absenkung der Zugspannung, während die SIPERNAT® Typen 310, 820A und 880 nur eine unwesentliche Erniedrigung der Zugspannung bewirken konnten.

Ein eindeutiger Zusammenhang der Wirksamkeit der untersuchten Materialien mit ihren physikalischen Eigenschaften ist nicht erkennbar, jedoch haben alle Materialien mit der höchsten Wirksamkeit eine Agglomeratgröße unter 10 µm und eine spezifische Oberfläche zwischen 100 und 200 m²/g.

Wirksamkeit

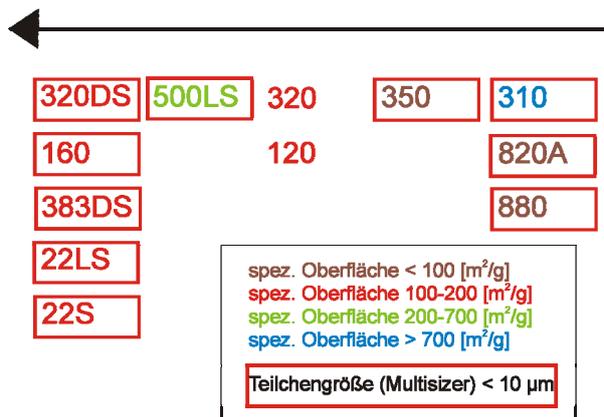


Abb. 227: Wirksamkeit der untersuchten hydrophilen FRM. Bewertung erfolgte anhand der Ergebnisse des Auslaufrichters, der Hausner-Faktoren und der Zugspannung.

6.5 Adsorption von Nanopartikeln an Maisstärke

In den bisherigen Arbeiten^{1, 3, 124} wurden teils widersprüchliche Aussagen zu diversen Aspekten der Adsorption von Nanopartikeln an Trägerpartikel gemacht, die einer Klärung bedürfen. Meyer¹ beschrieb den Adsorptionsprozess der FRM während des Mischens mit einer Adsorptionsisotherme nach Freundlich^{144, 145}, der ein reversibler Adsorptionsmechanismus zugrunde liegt. Eber³ gelang es, die experimentell ermittelte Oberflächenbelegungszunahme mit der Mischzeit mittels der Blocking-Funktion des RSA-Modells (Random Sequential Adsorption Modells^{146, 147}) zu beschreiben. Auf der Grundlage dieses Modells wurde eine irreversible Adsorption von FRM-Agglomeraten an die Trägeroberfläche und eine maximale Oberflächenbelegung von etwa 20% postuliert. Hingegen konnten von Meyer¹ Oberflächenbelegungen von über 80% beobachtet werden.

Auch zur Größenordnung der adsorbierten Partikel machen aktuelle Arbeiten^{1, 3, 124} unterschiedliche Aussagen. Eber³ fand vorwiegend Adsorbate zwischen 48 bis 86 nm Durchmesser auf der Oberfläche von Maisstärke und zog daraus den Schluss, dass Teilchen dieser Größenordnung bevorzugt an die Maisstärkeoberfläche adsorbiert werden. Daraufhin wurde die Hypothese aufgestellt^{124, 125}, dass

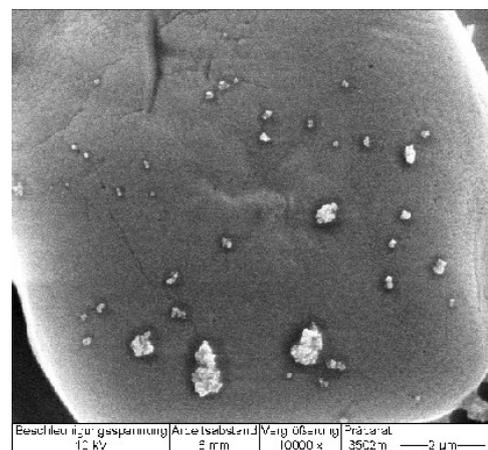


Abb. 228: REM-Aufnahme eines Maisstärkepartikels mit SIPERNAT® 350 bei 2 min Mischzeit. Rechts unten: 2 µm-Skalierung

ausschließlich Adsorbate die sich in diesem Größenbereich befinden, zur Adsorption fähig sind. Hingegen konnte Mayer¹ bei langen Mischzeiten eine nahezu monopartikuläre Oberflächenbelegung beobachten. Da die Primärpartikelgröße der von Meyer eingesetzten FRM unter 10 nm liegt, ist davon auszugehen, dass Partikel dieser Größenordnung durchaus adsorbiert werden. Auch in der vorliegenden Arbeit konnte eine Begrenzung der Adsorbatgröße durch ein „Adsorptionsfenster“ nach oben nicht beobachtet werden. Beispielsweise kann man in **Abb. 228** erkennen, dass auch FRM-Agglomerate, die nahezu 0.5 µm groß sind an die Maisstärkeoberfläche adsorbiert werden.

In den folgenden Kapiteln wird die Übertragbarkeit der aus dem molekularen Bereich stammenden Adsorptionsbegriffe auf die in dieser Arbeit untersuchten Systeme diskutiert. Die während der Adsorption relevanten Kräfte werden aufgezeigt und daraus Schlüsse über Adsorptionsmechanismus, Größe der adsorbierbaren Partikel sowie die maximale Oberflächenbelegung gezogen.

6.5.1 Reversible und irreversible Adsorption

Eber³ suchte nach einem Modell, das besser mit der experimentell beobachteten Oberflächenbelegung korrelierte als das von Meyer¹ angewandte Modell, und fand eine Kinetik, mit der sich der Adsorptionsprozess gut beschreiben ließ. Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses RSA-Modells war eine irreversible Adsorption der Partikel an die Trägeroberfläche. Aus der guten Korrelation zwischen den theoretisch vorhergesagten und den experimentell ermittelten Oberflächenbelegungen wurde auf die Irreversibilität des Adsorptionsvorganges geschlossen und damit die Nicht-Anwendbarkeit der Isotherme nach Freundlich^{144, 145} erklärt. Allerdings sollte die Beschreibung der Adsorption einer konstanten Menge Fließregulierungsmittels an Maisstärke mit einer Isotherme prinzipiell unzulässig sein, da die Grundvoraussetzungen für die Aufnahme einer Adsorptionsisotherme (z.B. Konzentrationserhöhung der zu adsorbierenden Teilchen) nicht erfüllt sind (siehe auch **Abb. 229**).

Die Anwendung des RSA-Modells auf die Adsorption von FRM an Maisstärke ist jedoch auch nicht unproblematisch: der Blocking-Funktion liegt das Prinzip einer „Available Surface Function“ zugrunde^{148, 149}. Das heißt, die Adsorptionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Oberflächenbelegung, bzw. der noch zur Adsorption zur Verfügung stehenden Oberfläche. Mit der Abnahme freier Adsorptionsplätze nimmt auch die Adsorptionsgeschwindigkeit ab. Die zu adsorbierenden Partikel müssen dabei im Überschuss vorliegen und so eine konstante Partikelanzahl in einer postulierten Grenzschicht gewährleisten. Hingegen werden bei der Adsorption von FRM an Maisstärke im Verlauf des Mischens alle oder nahezu alle FRM-Partikel adsorbiert. Die Verlangsamung der Oberflächenbelegung beruht also auf der geringer werdenden Verfügbarkeit adsorbierbarer Teilchen und die Adsorptionsgeschwindigkeit ist nicht eine Funktion der Oberflächenbelegung sondern eine Funktion der zur Verfügung ste-

henden FRM-Partikel. Da somit eine Grundvoraussetzung des RSA-Modells nicht erfüllt ist, sollte es nicht möglich sein, anhand der Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten eine Irreversibilität der Adsorption zu postulieren.

Ein weiteres Argument, das von Eber³ für die Erklärung einer irreversiblen Adsorption angeführt wurde, ist das Verhältnis von Haftkraft zur Gewichtskraft der adsorbierten FRM-Aggregate. Da die van-der-Waals-Kraft zwischen Adsorbat und Trägerpartikel die Gewichtskraft des Adsorbates um das 10^7 - 10^9 -fache überschreitet, sollte das Adsorbat irreversibel an das Trägerpartikel gebunden sein. Bei dieser Überlegung muss aber klar zwischen einem Ruhezustand und dem Mischvorgang unterschieden werden. Um zwischen irreversibler und reversibler Adsorption im „klassischen Sinne“ (Adsorption von Molekülen aus der Gasphase) zu unterscheiden, müssen bei der Adsorption wie auch bei der Desorption von Molekülen/Partikeln gleiche energetische Bedingungen herrschen. Das bedeutet, dass auf die FRM-Partikel die gleichen Kräfte bei einer eventuellen Desorption einwirken müssen wie bei der Adsorption. Dabei handelt es sich neben van-der-Waals-Kräften und Gravitationskräften um alle während des Mischvorgangs auftretenden Kräfte wie Schlag, Reibung oder Prall. Berücksichtigt man allein die Gravitationskräfte und die van-der-Waals-Kräfte, würde dies einem Anhalten des Mischvorgangs gleichkommen und auf ein molekulares System übertragen eine Temperatur von 0 Kelvin bedeuten, bei der die Adsorption aufgrund mangelnder Brown'scher Molekularbewegung irreversibel ist. So sind die adsorbierten Partikel ohne Mischvorgang quasi auf der Trägeroberfläche „eingefroren“, weil die energetischen Bedingungen, die sie zur Trägeroberfläche transportiert haben, wegfallen. Das Verhältnis von Haftkraft zur Gewichtskraft der adsorbierten FRM-Aggregate spricht also nur für eine irreversible Adsorption im Ruhezustand und kann keine Aussage über den Adsorptionsmechanismus während des Mischvorgangs machen.

Um die Theorie der irreversiblen Adsorption zweifelsfrei zu beweisen, schlug Eber³ Tracerversuche mit radioaktiv markierten Partikeln vor. Bedient man sich der (eigentlich nicht zulässigen) Analogie zum molekularen System kann man einfacher und ungefährlicher überprüfen, ob die Partikel reversibel oder irreversibel adsorbiert werden; Lässt man Moleküle eines Stoffes so lange an ein Adsorbens adsorbieren, bis sich die Oberflächenbelegung nicht mehr ändert (also das System im Gleichgewicht ist) und erniedrigt dann den Partialdruck bzw. die Konzentration

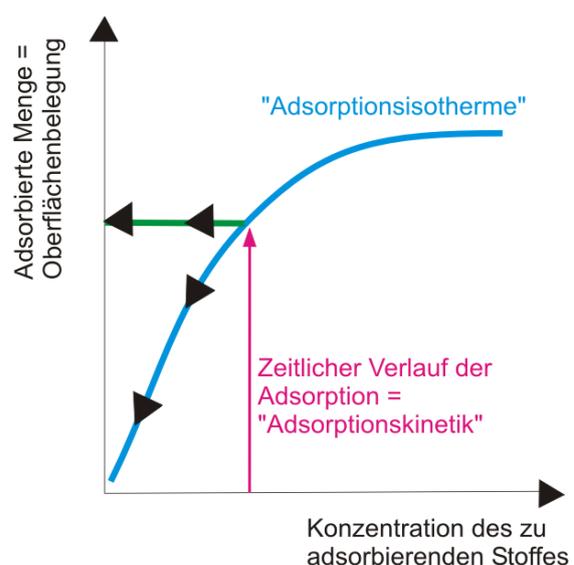


Abb. 229: Versuch mittels einer Adsorptionsisotherme eine irreversible oder reversible Adsorption zu beweisen

on der Moleküle, nimmt die Oberflächenbelegung im Falle einer reversiblen Adsorption entlang der Adsorptionsisotherme ab (siehe **Abb. 229**). Im Falle einer irreversiblen Adsorption bleibt die Oberflächenbelegung des Adsorbens gleich, egal wie weit man den Partialdruck der Moleküle erniedrigt.

Übertragen auf das System FRM/Trägerpartikel/Mischzeit bedeutet dies, dass man so lange Mischen muss, bis alle FRM-Partikel an die Trägeroberfläche adsorbiert sind. Durch Zugabe unbelegten Trägermaterials verdünnt man dann die Pulverprobe bezüglich der Konzentration der FRM-Partikel und untersucht, ob die Oberflächenbelegung abnimmt oder nicht. Im Unterschied zum molekularen System würde die Oberflächenbelegung allerdings nicht aufgrund eines Gleichgewichtes zwischen sich in der Gasphase befindenden Teilchen und adsorbier-ten Teilchen abnehmen sondern durch das Anbieten neuer Bindungsstellen.

Die in Kap. 5.4.2 beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass die FRM-Partikel reversibel an die Trägeroberfläche gebunden sind. Alle untersuchten Maisstärkepartikel waren nach dem Zumischen unbelegter Maisstärke gleichmäßig mit FRM-Partikeln belegt. Damit allein ist allerdings nicht die Reversibilität bewiesen, denn es hätten sich noch nicht adsorbierte FRM-Partikel in der Mischung befinden können, die dann an die zugefügte Maisstärke gebunden worden wären. Allerdings hat die Oberflächenbelegung aller Partikel auf etwa ein Viertel der Oberflächenbelegung der „unverdünnten“ Probe abgenommen, was die Reversibilität der Adsorption eindeutig beweist. Weitere Hinweise auf die Reversibilität der Adsorption findet man darüber hinaus in zahlreichen Publikationen⁹⁹⁻¹⁰², in denen die Übertragung von Adsorbaten von einem Trägerpartikel auf ein anderes Trägerpartikel als wichtiger Bestandteil des Coating-Prozesses angeführt wird (siehe auch Kap. 2.3.1.1).

An dieser Stelle muss aber betont werden, daß der Begriff „reversible Adsorption“ nicht im Sinne eines molekularen Systems verstanden werden darf, in dem sich adsorbierte Moleküle mit Molekülen in der Gasphase im Gleichgewicht befinden. Im System FRM-Trägerpartikel, bei dem im Ruhezustand lediglich van-der-Waals-Kräfte mit Gravitationskräften konkurrieren und die Brown'sche Molekularbewegung keine Rolle spielt, dürfte das „Gleichgewicht“ zwischen adsorbierten FRM-Teilchen und nicht adsorbierten FRM-Teilchen weit auf der Seite der adsorbierten Form liegen. Somit kann im „klassischen Sinn“ weder von einer irreversiblen noch von einer reversiblen Adsorption gesprochen werden.

6.5.2 Kinetik der Agglomerat-Zerkleinerung

Da sich die Beschreibung der Oberflächenzunahme mittels einer Adsorptionskinetik als problematisch herausgestellt hat (siehe Kap. 6.5.1) soll in diesem Kapitel eine „Zerkleinerungskinetik der FRM-Agglomerate“ als alternative Möglichkeit, die Veränderung der Oberflächenbelegung zu charakterisieren vorgestellt werden. Um eine solche Defragmentierungskinetik untersuchen zu können, sollten allerdings gleiche energetische Bedingungen während des Mischvorgangs gewährleistet sein (vgl. konstante Temperatur bei der Aufnahme einer Kinetik

bei molekularer Adsorption aus der Gasphase). Durch die sich während des Mischvorgangs verändernden Fließeigenschaften der Pulvermischung könnte sich jedoch auch die Bewegung des Pulvers im Turbula®-Mischer verändern^{98, 150} und somit auch der Energieeintrag pro Umdrehung des Mischgefäßes. So wird schließlich gerade die Veränderung der Bewegungsmuster von Schüttgütern in rotierenden Gefäßen zur Bestimmung der Kohäsivität herangezogen¹⁵¹.

Ungeachtet dieser Problematik kann im Folgenden gezeigt werden, daß sich die von Eber³ ermittelte Zunahme der Oberflächenbelegung alternativ zu einer Adsorptionskinetik aus der Perspektive des Mahlprozesses der Agglomerate betrachten lässt. Dazu werden die von Eber ermittelten Daten zur Oberflächenbelegung mit einem neuen

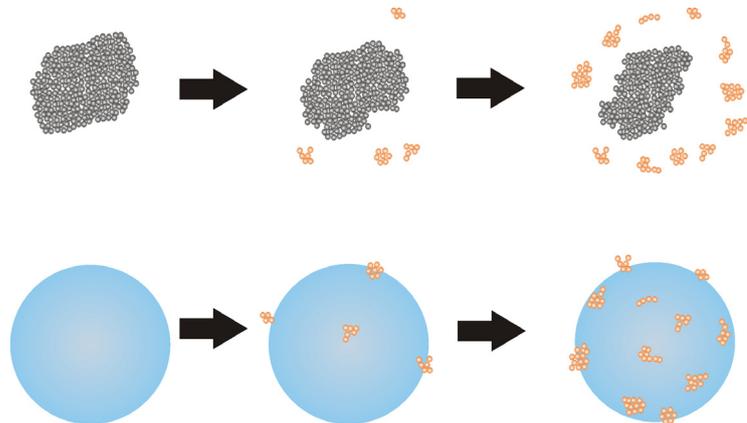


Abb. 230: Illustration der Agglomerat-Zerkleinerung als Geschwindigkeit bestimmender Schritt der Oberflächenbelegung

Modell ausgewertet, bei dem davon ausgegangen wird, dass Primärpartikel des FRM entweder in Form eines großen nicht-adsorbierten Agglomerates vorliegen können, oder als kleinere Adsorbate auf der Oberfläche des Trägermaterials anhaften. Über die Zunahme der adsorbierten Primärpartikel (siehe **Abb. 230** unten), lässt sich so die Abnahme der nicht-adsorbierten Primärpartikel ermitteln (siehe **Abb. 230** oben). Die nicht-adsorbierten Primärpartikel repräsentieren dabei große Agglomerate, die nicht dauerhaft an Trägerpartikel adsorbiert werden. Anhand der Zunahme der adsorbierten Partikel lässt sich so der Abbau großer Agglomerate durch den Mischvorgang erfassen.

Abb. 231 illustriert, wie sich mit Kenntnis der Adsorbatrien und der Adsorbatanzahlen auf der Trägeroberfläche die Anzahl der als große nichtadsorbierte Agglomerate vorliegenden Primärpartikel berechnen lässt.

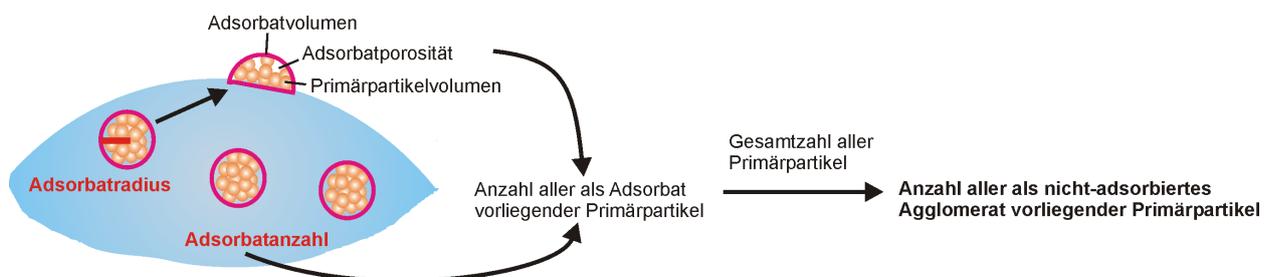


Abb. 231: Illustration zur Berechnung der Primärpartikel des FRM, die als nichtadsorbierte große Agglomerate vorliegen

In **Abb. 231** wird vereinfachend angenommen, dass die Adsorbatporosität bekannt sei. Die nicht durch Primärpartikel ausgefüllten Bereiche eines Adsorbates müssen jedoch vor der Ermittlung der Kinetik abgeschätzt werden. Dabei wird die Porosität der Adsorbate so angepasst dass die adsorbierte Primärpartikelanzahl bei langen Mischzeiten der theoretischen Gesamtprimärpartikelanzahl entspricht; **Abb. 232** zeigt die Abnahme nicht adsorbierter Primärpartikel bei der Annahme einer 100%igen Feststoffdichte in einem halbkugelförmigen Adsorbat. Man erkennt, dass sich ab 120 min Mischzeit die Anzahl nicht adsorbierter Primärpartikel nicht mehr ändert. Ab dieser Mischzeit sollten also alle Primärpartikel auf der Trägeroberfläche adsorbiert vorliegen, die Zahl nicht adsorbierter Primärpartikel sollte null betragen. Dass die Werte in **Abb. 232** im negativen Bereich liegen, ist darauf zurückzuführen, dass rechnerisch gesehen mehr Primärpartikel zum Auffüllen aller Adsorbate erforderlich wären als überhaupt in der Mischung vorhanden. Diese Diskrepanz beruht auf der (falschen) Annahme einer 100%igen Feststoffdichte in einem Adsorbat.

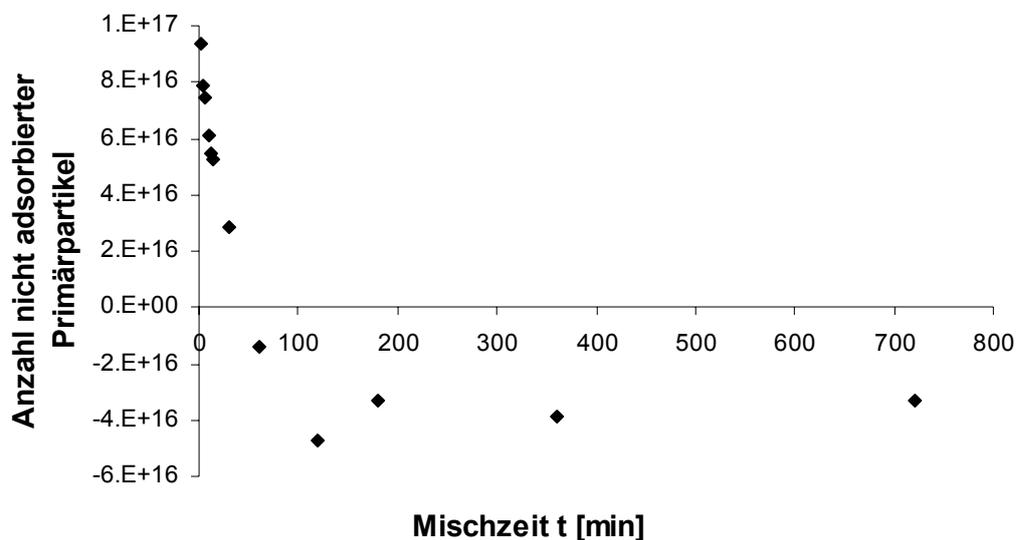


Abb. 232: Berechnete Anzahl nicht adsorbierter Primärpartikel bei einer Mischung von AEROSIL® 200 auf Maisstärke bei Annahme einer Feststoffdichte von 100% im Adsorbat. Die Rohdaten zur Anzahl und Größe der Adsorbate stammen aus der Arbeit von Eber³.

Passt man den Kurvenbereich, in dem alle Primärpartikel adsorbiert vorliegen auf den Nullwert der y-Achse an (siehe **Abb. 233**), kann man zurückrechnen, welche Porosität die Adsorbate haben sollten. Im Falle der Mischung von 0.2% AEROSIL® 200 mit Maistärke sollte der Feststoffanteil der Primärpartikel in den Adsorbaten bei etwa 73% liegen.

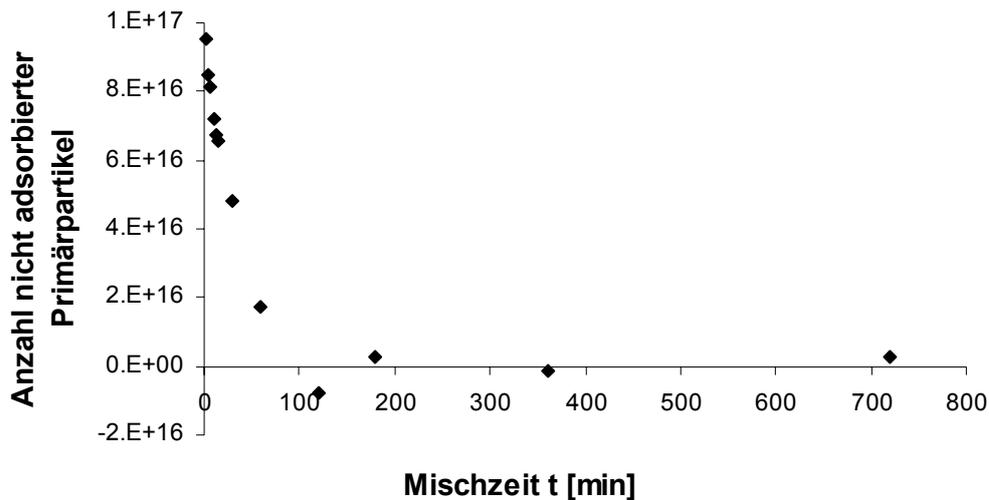


Abb. 233: Berechnete Anzahl nicht adsorbierter Primärpartikel bei einer Mischung von AEROSIL® 200 auf Maisstärke bei Annahme einer Feststoffdichte von 73% im Adsorbat. Die Rohdaten zur Anzahl und Größe der Adsorbate stammen aus der Arbeit von Eber³.

Trägt man die Anzahl der nicht-adsorbierten Primärpartikel bis zu derjenigen Mischzeit, ab der alle Primärpartikel adsorbiert vorliegen, logarithmisch gegen die Mischzeit auf, erhält man eine Gerade mit einem hohen Korrelationskoeffizienten (siehe **Abb. 234**; Korrelationskoeffizient $R = 0.994$).

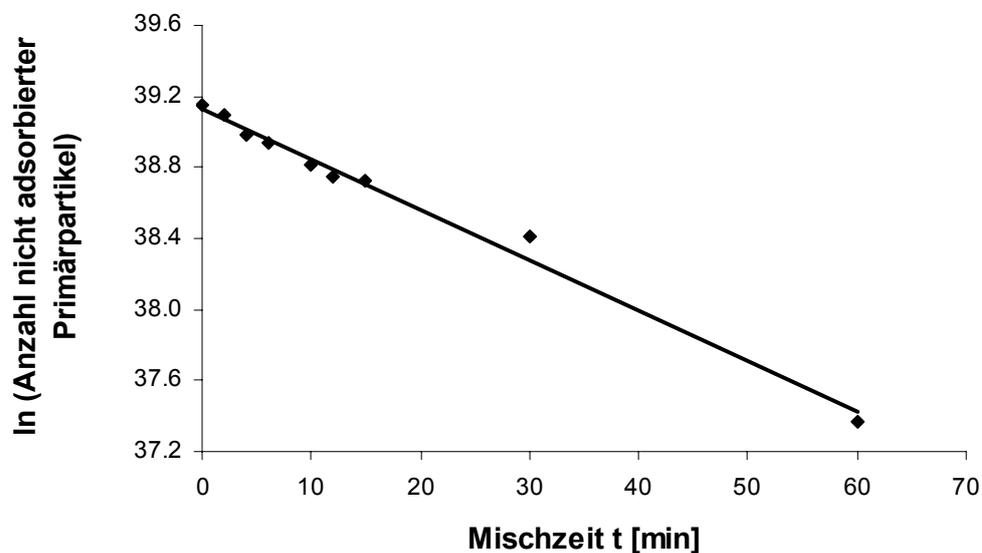


Abb. 234: Berechnete Anzahl nicht adsorbierter Primärpartikel bei einer Mischung von AEROSIL® 200 auf Maisstärke bei Annahme einer Feststoffdichte von 73% im Adsorbat. Aufgetragen sind nur Werte bis zu derjenigen Mischzeit ab der alle Primärpartikel adsorbiert vorliegen. Die Rohdaten zur Anzahl und Größe der Adsorbate stammen aus der Arbeit von Eber³.

Tab. 26: Bereich in dem sich die Abnahme nicht adsorbierter Primärpartikel mittels einer Kinetik erster Ordnung beschreiben lässt. Die Rohdaten zur Anzahl und Größe der Adsorbate stammen aus der Arbeit von Eber³.

Fließregulierungsmittel	Bereich in dem die Kinetik erster Ordnung ermittelt wurde [min]	Korrelationskoeffizient R für Kinetik erster Ordnung	Anteil adsorbierter Primärpartikel im linearen Bereich der Kinetik [%]	berechneter Feststoffanteil im Adsorbat [%]	Halbwertszeit der Zerkleinerungskinetik [min]
AEROSIL [®] 200	60	0.994	95	73	17.9
AEROSIL [®] 300	180	0.955	83	45	34.0
AEROSIL [®] OX50	180	0.998	99	28	33.6
AEROSIL [®] R805	60	0.988	97	72	14.1
AEROSIL [®] R812	60	0.987	96	75	20.1
AEROSIL [®] R972	60	0.980	96	44	14.2
Aeroxide [®] AluC	120	0.979	87	39	48.1
Aeroxide [®] TiO ₂ P25	60	0.972	94	43	15.4
AEROSIL [®] T805	60	0.964	98	55	10.0
Printex [®] 25	30	0.976	97	77	16.9
Printex [®] 95	30	0.966	97	86	6.5
Printex [®] G	720	0.983	92	10	216.4

In **Tab. 26** sind die so ermittelten Kinetiken der Agglomeratzerkleinerung diverser FRM mit Maisstärke dargestellt. Man kann erkennen, dass mit Ausnahme von Printex[®] G bei allen FRM nach etwa 30 min bis 3 h Mischzeit alle Primärpartikel vollständig an der Trägeroberfläche adsorbiert vorliegen sollten. Eine Kinetik erster Ordnung wurde dann in jeweils dem Zeitfenster ermittelt, in dem noch eine Veränderung der adsorbierten Primärpartikelanzahl zu erkennen war. Wie in **Tab. 26** zu sehen ist, kann eine Kinetik erster Ordnung nahezu für den gesamten Zerkleinerungsprozess der Agglomerate formuliert werden. Bei AEROSIL[®] 200 zum Beispiel werden im linearen Bereich der Kinetik 95% der Primärpartikel an die Trägeroberfläche adsorbiert. Die Zerkleinerung großer Agglomerate folgt also in einem weiten Bereich einer Kinetik erster Ordnung. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bei der logarithmischen Auftragung der nicht-adsorbierten Partikelanzahl gegen die Mischzeit lässt sich für jedes Fließregulierungsmittel die jeweilige Geschwindigkeitskonstante und damit die Halbwertszeit des Agglomeratabbaus ermitteln (siehe **Tab. 26** rechte Spalte). Trägt man diese Halbwertszeit gegen die Leistungsfähigkeit der FRM auf, ergibt sich grob ein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit des Agglomeratabbaus und Leistungsfähigkeit (Korrelationskoeffizient $R = 0.963$). Der gute Korrelationskoeffizient suggeriert eine starke lineare Abhängigkeit dieser Parameter voneinander, kommt aber vorwiegend durch den hohen Wert von Printex[®] G zustande. Bei den übrigen FRM ist kein so eindeutiger Zusammenhang zwischen Leistungsfähigkeit und Geschwindigkeit des Agglomeratabbaus erkennbar. Dies könnte allerdings auch daran liegen, daß der Begriff Leistungsfähigkeit an die Wirksamkeit eines FRM gekoppelt ist und nicht den Abfall der Zugspannung pro Zeiteinheit repräsentiert (siehe auch Kap. 2.3.3).

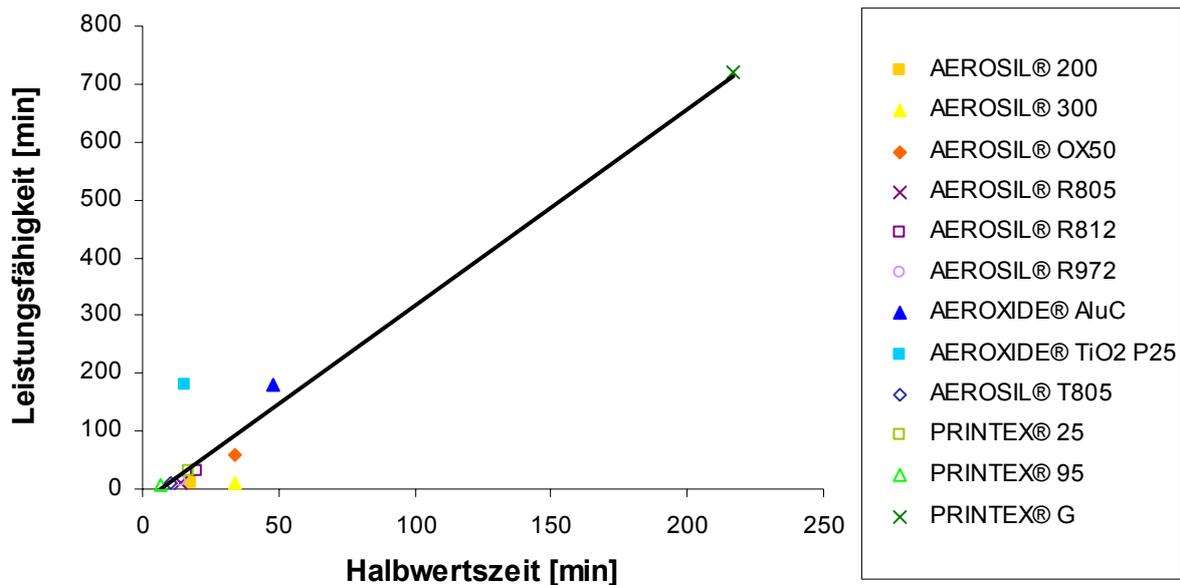


Abb. 235: Korrelation der von Eber³ ermittelten Leistungsfähigkeit binärer Mischungen aus 0.2% FRM mit Maisstärke mit der in dieser Arbeit (anhand der Rohdaten aus der Arbeit von Eber³) ermittelten Halbwertszeit der Agglomeratzerkleinerung

Dennoch konnte in diesem Kapitel ein Weg aufgezeigt werden, wie sich die Zunahme der Oberflächenbelegung über eine Kinetik des Agglomeratabbaus beschreiben lässt. Dies stellt eine Alternative zur Ermittlung einer Adsorptionskinetik dar.

Leider gelang es nicht mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Daten zur Oberflächenbelegung durch SIPERNAT[®] Typen eine ähnliche Aussage bezüglich der Kinetik zu machen. Dies könnte an der unterschiedlichen Methode zur Ermittlung der Oberflächenbelegung (AFM bei Eber³ und REM in der vorliegenden Arbeit) liegen. Außerdem könnte der Agglomeratabbau von Fällungskieselsäuren einer anderen Kinetik folgen als der Agglomeratabbau bei pyrolytisch gewonnenen Kieselsäuren. Eine Ermittlung der Kinetik könnte auch aufgrund unterschiedlicher Bindungskräfte innerhalb der Agglomerate nicht möglich sein. Die in dieser Arbeit vorliegenden Daten weisen tendenziell darauf hin, dass bei Fällungskieselsäuren schon von Anfang an nahezu alle Primärpartikel adsorbiert vorliegen, jedoch z.T. noch in Form extrem großer Adsorbate. Zudem ist das gesamte in diesem Kapitel vorgestellte Vorgehen zur Ermittlung der als Adsorbate vorliegenden Primärpartikel alles andere als exakt. Weder ist die Adsorbatenporosität genau bekannt, noch die Form der Adsorbate. Außerdem könnten sich beide Faktoren auch während des Mischvorganges ändern. Während bei kurzen Mischzeiten noch kugelförmige, locker gepackte Adsorbate vorliegen könnten, ist es denkbar, dass nach mehreren Stunden Mischzeit die Adsorbate dichter gepackt und halbkugelförmig sind. Eine weitere Abflachung der Adsorbate bei sehr langen Mischzeiten ist ebenfalls möglich. Hinzu kommt die bereits angesprochene Problematik, dass sich der Energieeintrag pro Zeiteinheit im Laufe des Mischprozesses ändern könnte.

6.5.3 Adsorbatgröße und Zerkleinerung von Adsorbaten

Während des Mischvorgangs wirken auf die Partikel der Pulvermischung diverse Kräfte wie Schlag, Prall, Reibung aber auch van-der-Waals-Kräfte und Gravitationskräfte ein. Unter diesen Bedingungen hat sich die Adsorption von FRM-Agglomeraten an die Trägeroberfläche als reversibel erwiesen (siehe Kap. 6.5.1). Befindet sich das Pulver hingegen in Ruhe, dominieren nur noch van-der-Waals-Kräfte zwischen den Partikeln sowie die Gravitationskraft der einzelnen Partikel. Jetzt kommt es bei der Frage, ob diese Partikel aneinander haften bleiben, vorwiegend auf das Verhältnis der Haftkraft zwischen zwei Partikeln zur Gewichtskraft dieser Partikel an. Sehr große FRM-Agglomerate können sich allein aufgrund ihrer Gewichtskraft von einem Trägerpartikel wieder ablösen und werden nicht als Adsorbate erfasst. Je kleiner die FRM-Agglomerate sind, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit sein, sie frei in der Mischung vorzufinden. Deshalb sollte das Postulat eines Größenfensters für Adsorbate^{3, 124, 125} überdacht werden. Je kleiner die FRM-Agglomerate, desto stärker sollte ihre Tendenz sein, an ein Trägerpartikel adsorbiert vorzuliegen. Dass nur wenige Adsorbate mit einem kleineren Durchmesser als 50 nm auf der Trägeroberfläche gefunden werden, könnte zum einen daran liegen, dass solche Agglomeratgrößen bei AEROSIL® Typen, Printex® Rußen oder SIPERNAT® Typen nicht vorkommen, oder dass die Auflösung des verwendeten Rasterelektronenmikroskopes nicht genügt, um einzelne Primärpartikel auf der Trägeroberfläche zu identifizieren. Alle Agglomeratgrößen sind nach Abschalten des Mixers theoretisch in der Lage an ein Trägerpartikel für den äußeren Betrachter dauerhaft adsorbiert zu werden.

Allgemein betrachtet stellt die Ermittlung der Oberflächenbelegung mittels Rasterelektronenmikroskop nur eine Momentaufnahme des Mischvorganges dar, dessen Zustand durch Abschalten des Mixers quasi eingefroren wurde. Ein FRM-Agglomerat das sich kurz vor Abschalten des Mischvorgangs in unmittelbarer Nähe zu einem Trägerpartikel befand, wird später wahrscheinlich als Adsorbat erkannt. Dabei kann i.d.R. jedes Adsorbat im Ruhezustand einem bestimmten Trägerpartikel zugeordnet werden. Diese eindeutige Zuordnung ist während des Mischvorgangs nicht möglich. Kommt ein FRM-Agglomerat zwischen zwei Trägerpartikeln zu liegen, kann es von einem Trägerpartikel auf das andere übertragen werden oder auch durch die Kollision zwischen den Trägerpartikeln zermahlen werden. Würde man den Mahlprozess an dieser Stelle durch Abschalten des Mixers „einfrieren“, würden die kleineren Bruchstücke des FRM-Agglomerates als Adsorbate dieser Trägerpartikel erkannt werden.

Diese Überlegungen sollen demonstrieren, wie schwer es ist, den Zerkleinerungsprozess von einem Adsorptionsprozess abzugrenzen. Bislang wurde die Vorstellung geprägt, die

Adsorption von FRM-Agglomeraten würde im Anschluss an einen Zerkleinerungsprozess stattfinden³. Als Zerkleinerungsmechanismus der FRM-Agglomerate wird dabei ein Kugelmühen-Effekt angenommen¹, bei dem ein FRM-Agglomerat zwischen zwei Trägerpartikeln vermahlen wird (siehe auch **Abb. 238**). Dabei ist dieser „Mahlzustand“ kaum von einem Träger-Adsorbat-Träger-Kontakt zu unterscheiden. Würde man den Mischvorgang an der Stelle des „Mahlzustandes“ anhalten, würde das sich im Zerkleinerungsprozess befindende FRM-Agglomerat sehr wahrscheinlich als Adsorbat eines der beiden Trägerpartikel identifiziert werden.

Aufgrund der van-der-Waals-Kräfte zwischen den Partikeln erscheint es plausibel, dass kleinere FRM-Agglomerate auch während des Mischvorgangs an Trägerpartikel adsorbiert vorliegen. Diese Adsorbate sollten dann bei der Kollision mit anderen Trägerpartikeln zerkleinert werden. Die Bruchstücke könnten dabei zunächst auf den Kollisionspartnern haften bleiben, bis ein neuer Bindungspartner angeboten wird. Ein ähnlicher Zerkleinerungsmechanismus der FRM-Agglomerate wird auch von Alonso und Alguacil⁹⁹ vermutet, die postulieren, dass bei Kollisionen zwischen den Partikeln Teile der Adsorbate von Trägerpartikel zu Trägerpartikel übertragen werden.

Diese Hypothese von einem mit der mit der Distribution der Adsorbate verknüpften Zerkleinerungsmechanismus wird weiter durch folgende Überlegungen gestützt: Vergleicht man z.B. **Abb. 236** mit **Abb. 237**, stellt man fest, dass sich formal ein Kontakt zwischen einem Adsorbat, das aus mehreren Primärpartikeln zusammengesetzt ist (**Abb. 236**) nicht unbedingt von einem Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakt (**Abb. 237**) unterscheiden lässt. Kennt man die „Vorgeschichte“ des Adsorbates nicht, kann man im Kontakt zwischen zwei Trägerpartikeln nicht differenzieren, ob es sich um einen Träger-Adsorbat-Träger-Kontakt mit einem großen, aus mehreren Primärpartikeln zusammengesetzten Adsorbat handelt, oder ob zwei kleine, ursprünglich unterschiedlichen Trägern zuzuordnende Adsorbate aufeinander zu liegen kamen.

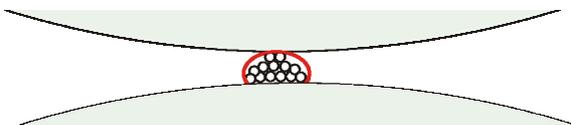


Abb. 236: Träger-Adsorbat-Träger-Kontakt

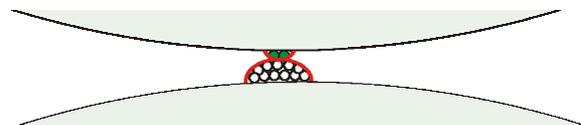


Abb. 237: Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakt

Würde die Haftkraft zwischen allen Partikeln nur vom Radius der Partikel (und nicht von einer „Vorgeschichte“ der Partikel) abhängen, wäre die schwächste Stelle des Kontaktes die Trennlinie zwischen den Adsorbaten in **Abb. 237**. Wären die Primärpartikel ursprünglich wie in **Abb. 236** einem Trägerpartikel zugeordnet, könnte sich das Adsorbat in **Abb. 236** nach dem Kontakt mit einem zweiten Träger wie in **Abb. 237** in zwei Adsorbate aufspalten. Dies ist als möglicher Mechanismus der Distribution und Zerkleinerung der Adsorbate durch den Mischvorgang anzusehen. Auch ohne zusätzliche Krafteinwirkung wie Schlag oder Prall auf

die Adsorbate, könnten die Adsorbate allein aufgrund der größeren Haftkraft zwischen Primärpartikel und Trägerpartikel (als zwischen zwei Primärpartikeln) zerkleinert werden. Somit würde es ausreichen den Primärpartikeln des FRM einen neuen (größeren) Bindungspartner anzubieten um einen Wechsel aus dem Adsorbat heraus zum neuen Träger zu bewirken.

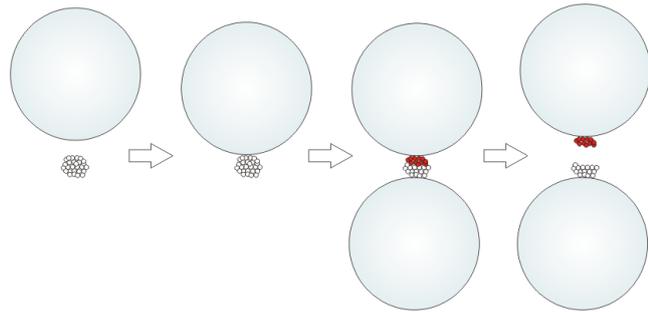


Abb. 238: Darstellung eines möglichen Zerkleinerungsprozesses der Adsorbate

In **Abb. 238** ist dargestellt, wie ein Agglomerat eines FRM hypothetisch an der Oberfläche eines Trägerpartikels adsorbiert wird. Durch diesen Anlagerungsprozess wird die Energie der adsorbierenden Primärpartikel verringert. Die vom Kontakt weiter entfernt liegenden Primärpartikel des Agglomerates erfahren durch den Adsorptionsprozess keine Änderung. Kommt nun ein zweites Trägerpartikel hinzu wird v.a. die Energie derjenigen Primärpartikel minimiert, die nun einen direkten Kontakt zum zweiten Trägerpartikel ausbilden. Sind die ausgebildeten neuen Kontakte stark genug, oder existieren innerhalb des Adsorbates Schwachstellen, bricht das Adsorbat an der Stelle mit der geringsten Bindungsenergie entzwei. Somit kommt es zur Zerkleinerung der Adsorbate und gleichzeitig zur Erhöhung der Oberflächenbelegung.

Sicherlich spielt beim realen Misch- und Mahlprozess vorwiegend Prall, Schlag, Druck oder Scherung die wichtigste Rolle bei der Zerkleinerung der Adsorbate. Anders würden sich auch nicht die Unterschiede in der Leistungsfähigkeit der verschiedenen FRM erklären lassen. Außerdem kommen bei der Bindung der Primärpartikel aneinander noch andere Kräfte als van-der-Waals-Wechselwirkungen vor, wie z.B. Wasserstoffbrücken oder Sinterbrücken. Dennoch sollte man nicht außer Acht lassen, dass die Agglomerate bei reinen van-der-Waals-Wechselwirkungen allein durch den Mischprozess (also ohne Mahlprozess) zerkleinert werden könnten.

6.5.4 Mehrfachbeschichtung eines Trägerpartikels

Die von Eber³ herangezogene Analogie zwischen der Adsorption von FRM an Trägerpartikel beim Mischprozess und der Adsorption von Molekülen oder Partikeln in flüssiger Phase führte zu der Vorstellung, dass es (analog der Adsorption mancher molekular vorliegender Substanzen) eine maximale Oberflächenbelegung gibt, oberhalb derer keine weiteren FRM-Partikel adsorbiert werden können. Gemäß dem RSA-Modell sollte aufgrund von lokalen hydrodynamischen und elektrostatischen Feldern bereits adsorbierter Partikel die weitere

Adsorption von Partikeln behindert werden. Dies sollte auch eine Belegung der Trägeroberfläche durch mehrere Adsorptionsschichten unmöglich machen.

Da zwischen den FRM-Partikeln vor dem Mischvorgang anziehende Kräfte wirken (die im Fall von SIPERNAT® Typen zu einer Agglomeration weit in den μm -Bereich hinein führen), müssten sich die FRM-Partikel bei der Annahme der Hypothese einer maximalen Oberflächenbelegung durch die Adsorption derart ändern, dass es zur Abstoßung zwischen zwei FRM-Partikeln kommt. Dies könnte z.B. durch elektrostatische Aufladung durch den Mischvorgang erklärt werden. Ohne elektrostatische Aufladung sollten zwischen einem adsorbierten FRM-Partikel und einem nicht-adsorbierten FRM-Partikel die gleichen van-der-Waals-Kräfte wirken, wie zwischen zwei freien FRM-Partikeln. Energetisch gesehen sollte der Adsorptionsplatz direkt neben einem bereits adsorbierten Partikel sogar günstiger sein, da anziehende Wechselwirkungen sowohl zum Trägerpartikel als auch zum Nachbaradsorbat vorhanden wären. Bei Ausschluss elektrostatischer Aufladung sollte also theoretisch eine vollständige Bedeckung der Trägeroberfläche mit FRM-Partikeln möglich sein. Würde dann ein freies FRM-Partikel auf eine vollständig mit anderen FRM-Partikeln bedeckte Trägeroberfläche treffen, könnte es an die bereits adsorbierten FRM-Partikel anhaften (siehe auch **Abb. 239**).

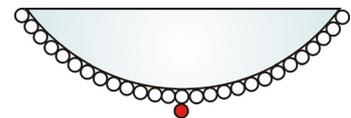


Abb. 239: Adsorption an ein gecoatetes Trägerpartikel

Die in Kap. 5.4.1 vorgestellten Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß Abstoßung zwischen den FRM-Partikeln keine bedeutende Rolle spielt. So lässt sich eine nahezu 100%ige Oberflächenbelegung der Maisstärke durch Silica sowie die Adsorption weiterer FRM-Agglomerate an eine Schicht bereits adsorbierter FRM-Agglomerate beobachten. Die Hypothese einer maximalen Oberflächenbelegung muss also verworfen werden.

6.5.5 Der Adsorption nachgelagerte Prozesse

Dünisch² vermutete, dass der Wiederanstieg der Zugspannung nicht ausschließlich durch die Bildung eines geschlossenen Films von adsorbierten Partikeln verursacht wird, sondern z.T. auf eine Abflachung der Adsorbate zurückzuführen ist. Die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass bei Maisstärke als Trägermaterial nicht aus der absoluten Anzahl und Größe der Adsorbate auf die Kohäsionskräfte in einer Pulverprobe geschlossen werden kann. Vielmehr scheint der Wiederanstieg der Kohäsionskräfte ein mischzeitabhängiges Phänomen zu sein. Bei allen Mischungen kommt es zu einem mehr oder weniger ausgeprägten Wiederanstieg der Kohäsionskräfte nach Mischzeiten über 2 Tagen, der nahezu unabhängig von der mittels REM beobachteten Oberflächenbelegung ist.

REM-Aufnahmen zeigen Adsorbate nur in 2-dimensionaler Darstellung. Aus dem Helligkeitsunterschied zwischen Adsorbat und Hintergrund kann allerdings auf ein mehr oder weniger starkes Herausragen des Adsorbates geschlossen werden. Es fällt bei allen Mischungen auf,

dass der Kontrast zwischen den Adsorbaten und dem Hintergrund nach langen Mischzeiten geringer wird. In **Abb. 240** bzw. **Abb. 241** ist die Abnahme der Kontraste zwischen einer 2-h-Mischung (mit guten Fließeigenschaften) und einer 3-d-Mischung (mit schlechten Fließeigenschaften) deutlich erkennbar. Allerdings nimmt auch die Anzahl der Adsorbate auf der Oberfläche zwischen 2 h und 3 d Mischzeit deutlich zu, was eine Verschlechterung der Fließeigenschaften bewirken könnte (auch wenn theoretische Modelle das Gegenteil vorher-sagen – siehe Kap. 5.8.4).

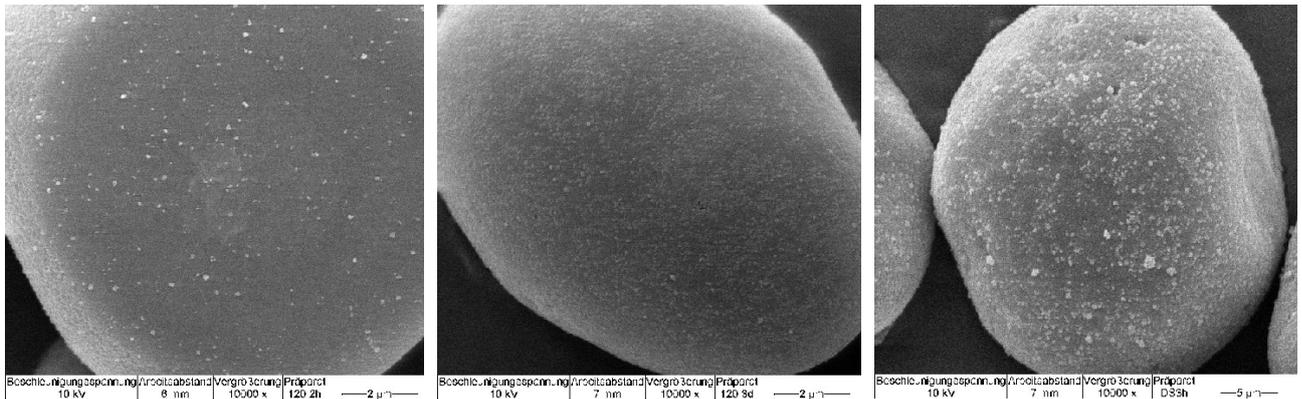


Abb. 240: REM-Aufnahme einer Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 120 auf Maisstärke, Mischzeit 2 h

Abb. 241: REM-Aufnahme einer Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 120 auf Maisstärke, Mischzeit 3 Tage

Abb. 242: REM-Aufnahme einer Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 383DS bei 3 h Mischzeit

Vergleicht man jedoch die 3-d-Mischung von SIPERNAT[®] 120 (die schlechte Fließeigenschaften aufweist) mit der 3-h-Mischung von SIPERNAT[®] 383DS (die eine herausragend gute Fließfähigkeit aufweist), sieht man, dass der einzige rasterelektronenmikroskopisch erkennbare Unterschied in der Kontraststärke liegt (vgl. **Abb. 241** mit **Abb. 242**). Die Anzahl und Größe der Adsorbate ist bei der 3-d-Mischung von SIPERNAT[®] 120 und der 3-h-Mischung von SIPERNAT[®] 383DS nahezu identisch. Der große Unterschied der Kohäsionskräfte kann hier also nicht über den Absolutwert der Oberflächenbelegung erklärt werden. Neben einer möglichen Abflachung der Adsorbate könnte auch eine Einbettung der Adsorbate in die Trägeroberfläche zu einem Wiederanstieg der Kohäsionskräfte führen. Dies könnte der Hauptmechanismus der Fließfähigkeitsverschlechterung bei einem weichen Trägermaterial wie dem DATEM sein. Auf den in Kap. 5.3.2 vorgestellten REM-Aufnahmen des Trägermaterials DATEM mit diversen FRM sind nach 2 h Mischzeit deutlich weniger Adsorbate erkennbar als bei kürzeren Mischzeiten. Da eine Zerkleinerung der Adsorbate wie bei dem Trägermaterial Maisstärke nicht erkennbar ist, und auch kein nichtadsorbiertes FRM nach 2 h Mischzeit zu finden ist, könnte man vermuten, dass die Adsorbate in die Oberfläche des Trägermaterials gepresst wurden. Allerdings bedarf ein Beweis dieser Hypothese vieler weiterer Untersuchungen.

7 Zusammenfassung

Der Wirkmechanismus nanostrukturierter Fließregulierungsmittel beruht bei trockenen und elektrostatisch nicht aufgeladenen Pulvern vorwiegend auf der Reduktion von van-der-Waals-Kräften. Durch Mischen eines nanostrukturierten Fließregulierungsmittels mit einem Trägermaterial werden größere Agglomerate des Fließregulierungsmittels sukzessive zerkleinert. Kleinere Aggregate des Fließregulierungsmittels adsorbieren an die Oberfläche des Trägermaterials und fungieren dort als Rauigkeiten, die den Abstand zwischen zwei Trägerpartikeln erhöhen und so die Adhäsionskräfte verringern. Da der Mischvorgang gleichzeitig ein Mahlvorgang ist, verändert sich mit der Mischzeit sowohl die Anzahl adsorbierter Nanopartikel als auch die Größe und Größenverteilung der Adsorbate.

In der vorliegenden Arbeit wurden vorwiegend Fließregulierungsmittel vom Fällungskiesel-säure-Typ auf ihre fließregulierenden Eigenschaften hin untersucht. Binäre Mischungen aus Fließregulierungsmittel und dem kohäsiven Schüttgut Maisstärke wurden unterschiedlich langen Mischzeiten im Turbula[®]-Mischer unterzogen. Jede Mischung wurde anschließend hinsichtlich der Oberflächenbelegung der Maisstärke durch FRM-Adsorbate rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert. Die Fließigenschaften der Mischungen wurden mittels Zugspannungstester, modifiziertem Auslauftrichter nach Kretzler¹²³ sowie Schüttdichte und Hausner-Faktor untersucht. Von ausgewählten Proben wurde die Fließfähigkeit nach Jenike⁴⁹⁻⁵¹ mittels Ringscherzelle ermittelt. Aus dem Verlauf der fließfähigkeitsbestimmenden Parameter mit der Mischzeit wurde die Potenz der Fließregulierungsmittel anhand der Parameter Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit bestimmt. Die Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels wird dabei als die maximal mögliche Verbesserung der Fließigenschaften durch Zumischen einer bestimmten Menge FRM zu einem kohäsiven Schüttgut definiert, während die Leistungsfähigkeit die zur optimalen Fließregulierung erforderliche Zeit darstellt^{2,3}.

Der modifizierte Auslauftrichter, die Schüttdichte und der Hausner-Faktor machten hinsichtlich der Potenz der untersuchten Fließregulierungsmittel überwiegend die gleiche Aussage. Für alle binären Mischungen waren der Verlauf der fließfähigkeitsbestimmenden Parameter des Auslauftrichters sowie der Schüttdichte und des Hausner-Faktors mit der Mischzeit ähnlich. Die am Zugspannungstester ermittelten Zugspannungen der binären Mischungen wichen jedoch in ihrem Verlauf deutlich von den Parametern des modifizierten Auslauftrichters sowie den Schüttdichten und Hausner-Faktoren ab. Entsprechend unterschiedlich fiel die anhand der Zugspannung ermittelte Potenz der Fließregulierungsmittel gegenüber den mittels der anderen Methoden bestimmten Potenzen aus. Die Diskrepanz der Messergebnisse konnte

im Verlauf der Arbeit durch einen systematischen Messfehler bei der Zugspannungsmessung erklärt werden.

In den bisher erschienenen Arbeiten zur Wirkung nanostrukturierter FRM konnte kein direkter Zusammenhang zwischen Anzahl und Größe der Adsorbate auf der Maisstärkeoberfläche und der mittels Zugspannung bestimmten Kohäsionskräfte gefunden werden¹⁻³. Durch die kritische Bewertung der Zugspannungsergebnisse sowie das Heranziehen der Ergebnisse anderer Messgeräte wurde in der vorliegenden Arbeit ein grober Zusammenhang zwischen den Fließeigenschaften und den mittels Rasterelektronenmikroskop beobachteten Oberflächenbelegungen hergestellt. So geht ein schneller Anstieg der Oberflächenbelegung mit niedrigen Hausner-Faktoren und niedrigen die Fließfähigkeit beurteilenden Parametern des modifizierten Auslauftrichters einher. Ein für die Fließregulierung optimales Oberflächenbelegungs-Fenster konnte aufgezeigt werden.

Durch eine Analyse der Zugspannungsmessung konnten kritische Punkte in der Probenvorbereitung und im Messvorgang ermittelt werden, die Einfluss auf das Messergebnis haben. So zeigte sich, dass bei der Probenvorbereitung die Tiefe des Messbehälters der Pulverprobe sowie die Maschenweite des Siebes, mit dem die Probe eingesiebt wird sensible Punkte sind, die das Zugspannungsergebnis beträchtlich beeinflussen können. Die systematische Auswertung der Messverläufe hinsichtlich der Parameter „Eintauchtiefe des Messkörpers“ sowie „Geschwindigkeit des Abreißvorganges“ hat gezeigt, dass sich beide Parameter unabhängig von der Zugspannung verändern können. Ein Einfluss auf die gemessene Zugspannung ist bei beiden Parametern sehr wahrscheinlich. Insbesondere führt die stark variierende Eintauchtiefe des Messkörpers zu unterschiedlichen Verdichtungszuständen und somit zu einer unterschiedlichen Anzahl zu trennender Partikelkontakte. Da die Anzahl der zu trennenden Kontakte unmittelbar in das Zugspannungsergebnis eingeht, sollte der Zugspannungswert ohne Kenntnis der Verdichtung unter dem Messkörper nicht zur Beurteilung der Fließeigenschaften herangezogen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Eintauchtiefe des Messkörpers und somit die Anzahl der zu trennenden Partikel unmittelbar von den Fließeigenschaften der Pulverprobe abhängen. Somit beinhaltet das Messverfahren der Zugspannungsmessung einen negativen Rückkopplungsmechanismus, der bei Verbesserung der Fließeigenschaften einer Erniedrigung der Zugspannung durch Erhöhung der Kontaktanzahl entgegenwirkt. Durch Vergleich der Zugspannungsergebnisse mit den Ergebnissen anderer Messgeräte konnte bewiesen werden, dass dieser Rückkopplungsmechanismus einen systematischen Fehler der Zugspannungsmessung bewirkt, der sich zum Teil gravierend auf die Beurteilung der Potenz einiger FRM auswirkt. Eine Verbesserung der Messmethodik sollte die Messung mit konstanter Eintauchtiefe des Messkörpers darstellen. Dies sollte den systematischen Messfehler, der sich bei Messung mit konstanter Vorlast ergibt, mindern oder eliminieren. Erste Untersuchungen an Mischungen aus Maisstärke und AEROSIL®

200 haben gezeigt, dass die Zugspannungsergebnisse bei dieser Methode deutlich besser mit den Messergebnissen anderer Geräte korrelieren als die Zugspannungsergebnisse bei Messung mit konstanter Vorlast. Eine weitere Möglichkeit den Messfehler bei der Zugspannungsmessung zu mindern besteht in der Berechnung der Haftkraft in einem einzelnen Partikelkontakt aus der gemessenen Zugspannung. Die Anzahl der getrennten Partikel wird dabei als Porosität der Pulverprobe zur Berechnung der Haftkraft herangezogen. Die Porosität der Pulverprobe unter dem Messkörper lässt sich aus der Schüttdichte der Probe und der Verdichtung der Probe durch den Messvorgang abschätzen. Durch Variation des apparativen Aufbaus konnte gezeigt werden, dass der Messvorgang eine deutlich stärkere Änderung der Porosität unter dem Messkörper bewirkt als zuvor angenommen. Die unter Berücksichtigung der stärkeren Verdichtung durch den Messvorgang berechneten Haftkräfte zeigen bessere Korrelationen zu den Messergebnissen anderer Geräte als die Zugspannung. Somit könnte die aus der Schüttdichte, der Eintauchtiefe des Messkörpers sowie der Zugspannung berechnete Haftkraft einen alternativen Messparameter bei der Zugspannungsmessung darstellen.

Die Ermittlung der Trenngeschwindigkeit der Pulverschichten bei der Zugspannungsmessung („Steigung der Abreißkurve“) liefert zusätzliche Informationen über die untersuchte Schüttgutprobe. In der vorliegenden Arbeit wurde die These aufgestellt, dass sich über die Steigung der Abreißkurve die Inhomogenität des Pulvers hinsichtlich der Oberflächenstruktur oder der Partikelgrößen abschätzen lässt. Ein möglicher Einfluss der Trenngeschwindigkeit auf den Zugspannungswert könnte durch Berechnung der Fläche unter der Abreißkurve („AUC“), die ein Maß für die Bruchenergie des Pulverbettes darstellt, berücksichtigt werden. Zusammenfassend betrachtet wurde in der vorliegenden Arbeit der Messvorgang am Zugspannungstester genauer untersucht und der physikalische Hintergrund der Messung diskutiert. Dabei konnte ein systematischer Messfehler des Messprinzips aufgedeckt werden und mit Ergebnissen unabhängiger Messverfahren belegt werden. Es wurden Verbesserungsvorschläge für die Zugspannungsmessung und die Auswertung der Ergebnisse gemacht, die die Korrelation der Messergebnisse des Zugspannungstesters mit anderen Methoden deutlich erhöhen.

Der modifizierte Auslauftrichter ist ebenfalls eine Methode, die sich in der Entwicklung befindet. Althaus¹²⁴ konnte mehrere Messparameter definieren, die geeignet sind, die Fließeigenschaften eines Schüttgutes zu beschreiben. Aufgrund der geringen Datenmenge (nur ein hydrophiles FRM) und der unvollständigen Auswertung aller Messergebnisse war eine umfassende Beurteilung dieser Messparameter bisher kaum möglich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Mischungen zahlreicher hydrophiler und eines hydrophoben FRM mit dem Träger Maisstärke am modifizierten Auslauftrichter untersucht. Die Parameter Integral des Drehmomentes, maximales Drehmoment, Brückenzerstörungszeit und Massenausfluss-

zeit wurden bei allen Messungen ermittelt. Die systematische Untersuchung dieser Messparameter zeigte, dass alle Parameter gleichermaßen geeignet sind, die Fließeigenschaften binärer Mischungen aus FRM und Maisstärke zu charakterisieren.

Der Vergleich der Messergebnisse des modifizierten Auslauftrichters mit den Zugspannungsergebnissen ergab, dass im Gegensatz zu den bisherigen Erkenntnissen¹²⁴ keine Korrelation zwischen Zugspannung und den Parametern des Auslauftrichters besteht. Dies beruht wahrscheinlich auf dem systematischen Messfehler des Zugspannungstesters. In der vorliegenden Arbeit wurde zudem gezeigt, dass die Messparameter des Auslauftrichters passabel mit der Schüttdichte und dem Hausner-Faktor binärer Mischungen von FRM mit Maisstärke korrelieren.

Bezüglich des Wirkmechanismus nanostrukturierter FRM konnten in der vorliegenden Arbeit bestehende Modelle erweitert und z.T. widerlegt werden. So wurde das 3-Punkte-Modell nach Meyer¹ um Nachbaradsorbate erweitert. Es wurde ersichtlich, dass Nachbaradsorbate im 3-Punkte-Modell keinen großen Beitrag zur Gesamthaftkraft leisten.

Mittels der rasterelektronenmikroskopisch ermittelten Anzahl und Größe der Adsorbate wurde für jede Mischung die theoretische Haftkraft im erweiterten 3-Punkte-Modell berechnet. So konnte gezeigt werden, dass die Haftkraftreduktion bei real vorliegenden Mischungen in nicht unerheblichem Ausmaß auf die Reduktion der Adsorbatgrößen zurückzuführen ist. Bisher wurde nur die Zunahme der Adsorbatanzahl auf der Trägeroberfläche als haftkraftminimierender Faktor diskutiert^{125, 142} und der Reduktion der Adsorbatgrößen keine Bedeutung beigemessen. Durch die Berechnung der Haftkräfte für real vorliegende Oberflächenbelegungen wurde herausgestellt, dass die Anziehung zwischen den Trägerpartikeln nur bei extrem niedrigen Oberflächenbelegungen eine Rolle spielt. Die experimentell beobachtete Verbesserung der Fließeigenschaften nach Überschreiten dieser Oberflächenbelegung konnte mit der Reduktion der Adsorbatgrößen sowie einem Übergang vom 3-Punkte-Modell zu einem Modell, bei dem Adsorbate auf Adsorbaten zu liegen kommen, erklärt werden. Die Existenz einer Plateauphase der Kohäsionskräfte mit der Mischzeit wurde somit theoretisch sowie experimentell durch die Ergebnisse des Auslauftrichters, der Schüttdichten und Hausner-Faktoren widerlegt. Die am Zugspannungstester beobachtete Plateauphase¹⁻³ resultiert bei den meisten untersuchten FRM wahrscheinlich aus dem systematischen Messfehler des Gerätes.

Hinsichtlich des Adsorptionsmechanismus der FRM an die Trägerpartikel konnte die von Eber³ postulierte irreversible Adsorption theoretisch und experimentell widerlegt werden. Eine postulierte maximale Oberflächenbelegung wurde ebenfalls experimentell widerlegt. So können an eine bereits vorhandene Adsorptionsschicht von FRM weitere FRM-Agglomerate adsorbiert werden.

Für die weitergehende Forschung stellen sich folgende Gesichtspunkte als interessant heraus:

Zur Verbesserung der Messmethodik am Zugspannungstester sollte die Messung mit konstanter Eintauchtiefe an einer größeren Probenzahl durchgeführt werden. Die erhaltenen Daten sollten auf ihre Korrelation mit den fließfähigkeitsbestimmenden Parametern unabhängiger Messgeräte hin untersucht werden.

Das Messverfahren des modifizierten Auslauftrichters sollte an anderen kohäsiven Schüttgütern getestet werden. Eine Übertragbarkeit der an Maisstärke gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Ausflussverhaltens und der Messparameter des Gerätes auf andere Schüttgüter sollte überprüft werden.

Analog den Berechnungen zur Abnahme der Adhäsionskräfte mit zunehmender Oberflächenbelegung von Kurfeß et al.¹⁴² sollte ermittelt werden, wie die Wahrscheinlichkeit für Adsorbat-Adsorbat-Kontakte mit fortschreitender Oberflächenbelegung ansteigt und wie sich dies auf die Haftkräfte auswirkt.

Ein Augenmerk sollte auch auf den Wiederanstieg der Kohäsionskräfte bei langen Mischzeiten gelegt werden. Interessant wäre hierbei die Fragestellung inwiefern Veränderung der Adsorbatform oder Einbettung der Adsorbate in die Trägerpartikel für die Verschlechterung der Fließeigenschaften verantwortlich sind.

8 Summary

Flow enhancing agents improve flow properties of dry and not electrified powders mainly by the reduction of van-der-Waals-forces. Nanostructured particles of the flow agent are merely available in form of huge microscaled agglomerates which are dissipated by mixing the flow agent with a micro-scaled cohesive powder (host). Smaller aggregates of the flow agent are adsorbed on the surface of the host particles where they act as a spacer between the host particles and thus reduce their adhesion forces. In the course of the mixing process the number of adsorbates on the host's surface increase whereas the size of the adsorbates is reduced due to the grinding effect of the mixing process.

In the present paper the flow enhancing effect of various types of precipitated silica was examined. Binary mixtures of flow agent and corn starch have been subjected to varying mixing-times in a Turbula[®]-blender. For each mixture the number and size of the adsorbates on the host surface have been determined by scanning electron microscopy. The flow enhancing effect of the glidants has been examined by a tensile strength tester⁷⁷, a modified outflow funnel¹²³, bulk density and Hausner-ratio. Parameters for the purpose of characterizing the potency of the flow conditioner, efficiency and effectiveness, have been appointed on the basis of the course of the flow properties with blending time. The effectiveness of the glidant is defined as the best possible enhancement of the flow properties while the efficiency is defined as the mixing time essential for the achievement of the best flow properties^{2, 3}.

The modified outflow funnel, the bulk density and the Hausner-ratio made a very similar statement concerning the potency of the tested glidants. The course of the flowability indicating parameters with blending time was quite congruent for these methods. However the course of the tensile strength diverged many times from the results obtained by the other methods. Hence the potency of the glidants determined by the tensile strength tester disagreed with the potency appointed by the other methods. This discrepancy could be explained by a methodical error of the tensile strength measurement principle.

So far no direct interrelation between the number and size of the adsorbates on the surface of the cornstarch particles and the cohesion forces assessed by tensile strength was noticeable^{1, 2, 3}. The critical evaluation of the tensile strength due to the results of the other mentioned methods for the first time allowed an explanation of the observed flowability by the number and size of adsorbates. An interrelation between the bulk density, Hausner-ratio and the parameters of the modified outflow funnel with the number and size of adsorbates could be observed. Moreover an optimal range for the number and size of adsorbates could be shown.

The analysis of the tensile strength measuring method revealed critical points in the sample preparation and the measuring procedure. Concerning the sample preparation, the depth of the vessel in which the powder sample is filled for the purpose of tensile strength measurement as well as the mesh size of the sieve through which the sample is passed into the vessel can strongly affect the results of the tensile strength measurement. The measuring procedure is likely to be affected by the variation of two measuring parameters, the rate of powder layer separation and the immersion depth of the measuring device. Both parameters vary mostly independently from the tensile strength and have most likely an influence on the results of the tensile strength. The unregulated immersion depth of the measuring device affects the tensile strength particularly as it causes variable compaction of the sample which implicates a differing number of contacts to be separated during tensile strength measurement. Since the tensile strength is a product of number and strength of contacts between singular particles the number of disconnected contacts has to be known to estimate the flowability of a powder sample from the measured tensile strength. Since the immersion depth of the measuring device and therefore the number of separated particle contacts depend on the flow properties of the powder sample, the measuring principle of the tensile strength tester has a negative feedback mechanism. The lower the cohesion forces between the particles the more particles are to be separated due to stronger compression of the powder by the measuring operation. This in turn reduces the degree of debasement of the tensile strength or can even cause an increase of the tensile strength in spite of reduced cohesion forces between individual particles. By comparing the results of the tensile strength tester with the results of independent methods it was possible to demonstrate that this negative feedback mechanism causes a systematic error that entails for instance the misinterpretation of the potency of some tested glidants. Measuring with a constant immersion depth could be an improvement of the measuring method and could decrease or eliminate the systematic error of the measurement with constant preload. Studies on binary mixtures consisting of AEROSIL[®] 200 and corn starch have shown that tensile strengths obtained by the method of constant immersion depth correlate much better with results of independent measuring methods than the tensile strengths appointed with constant preload. Another possibility to lessen the error caused by a differing number of separated contacts could be the calculation of the cohesion force of a single particle contact from the measured tensile strength. The number of separated contacts can be estimated from the size of the particles and the porosity of the powder sample. The porosity of the powder sample at the end of the immersion of the measuring device can be estimated by the porosity of the sample previous to the measuring and the immersion depth of the measuring device. It could be shown via variation of the mechanic build-up that the immersion depth of the measuring device affects the porosity of the sample much more than assumed before. Calculation of cohesion forces taking into account the stronger compaction by the measuring device yield values with a much better cor-

relation with the results of independent methods than the tensile strength. Hence the calculation of cohesion forces between individual particles out of the tensile strength, the porosity of the sample and the immersion depth of the measuring device marks an alternative to the sole regard of the tensile strength.

The determination of the rate of powder layer separation provides further information about the powder sample. The thesis in the paper on hand is that the rate of powder layer separation is a measure of the homogeneity of the powder sample, either with respect to the surface morphology of the particles or the size of the particles. The potential impact of the rate of powder layer separation on the tensile strength could be accounted for by calculating the area under the force-displacement-curve, which is a measure for the fracture energy of the powder sample.

Recapitulatory considered, the paper on hand presents an accurate analysis of the tensile strength measurement and discusses the physical background of the measuring principle. A systematic error of the measuring principle could be revealed and proved by the results obtained with independent methods. Suggestions for improvement of either the measuring principle or the evaluation of the tensile strength were made, which are able to increase the correlation between the results from the tensile strength tester with independent methods.

The modified outflow funnel is as well a method destined for further development. Althaus¹²⁴ was able to define several measuring parameters which are suited to describe the flow properties of bulk solids. Due to the small amount and the incomplete analysis of the data an extensive evaluation of the measuring parameters was not possible yet. Within the present work, binary mixtures of several glidants with corn starch were examined concerning the course of four main measuring parameters of the modified outflow funnel, the integral of the torque, the maximum torque, the arch destruction time and the mass outflow time. All these parameters turned out to be comparably suited to characterize the flow properties of the tested binary mixtures.

Comparison of the tensile strength and the parameters of the modified outflow funnel revealed contrary to previous assumptions¹²⁴ no correlation between the data. This can be explained by the systematic error of the tensile strength measurement, particularly as the parameters of the modified outflow funnel show satisfying correlation with bulk density and Hausner-ratio.

Regarding the working mechanism of the nanostructured glidants some existing models could be supplemented or disproved. The 3-contact-model according to Meyer¹ was expanded by neighbouring adsorbates, which showed only little contribution to the cumulative adhesion force.

On the basis of the via SEM pictures determined number and size of adsorbates, the theoretical adhesion force in the extended 3-contact-model was calculated. So it became apparent that the reduction of cohesiveness in real existing binary mixtures is to a certain extent caused by the reduction of the adsorbate sizes during the blending process. Until now merely the increase of the surface coverage by adsorbates has been discussed as a reason for the reduction of adhesive forces^{125, 142}. It was highlighted, that the adhesion force between the host (corn starch) particles plays a role only for an extremely low surface coverage. The experimentally observed further reduction of cohesive forces beyond that range could be explained by the reduction of the adsorbate sizes and a transition from the 3-contact-model to an adsorbate-adsorbate-contact-model. The existence of a plateau phase, which was asserted in earlier papers^{1, 3, 2}, could be thus disproved theoretically and experimentally by the results of the modified outflow funnel, the bulk density and the Hausner-ratio. The plateau of the tensile strength results with increasing blending time of binary mixtures is most likely a consequence of the systematic error of the measurement principle of the tensile strength tester.

Regarding the adsorption mechanism of the glidant particles on the host particles a postulate of irreversible adsorption made by Eber³ could be experimentally refuted. The arguments brought forward by Eber³ were critically discussed and the adaptability of the RSA model on the adsorption of glidants on a host surface was excluded. A maximum surface coverage postulated by the RSA-model was experimentally disproved, too. On a layer of adsorbed glidant particles further particles can be adsorbed.

For on-going research following aspects might be interesting:

To attest the improvement of tensile strength testing by measuring with constant immersion depth instead of constant preload, more samples should be tested. The obtained data should be compared with the results of independent methods.

The measuring method of the modified outflow funnel should be tested on other cohesive materials than corn starch. The transferability of the findings concerning the outflow behaviour and measuring parameters on other cohesive materials should be surveyed.

Analogous to the computation of the decrease of adhesion forces with increasing surface coverage accomplished by Kurfeß et al.¹⁴² the probability for the transition to an adsorbate-adsorbate-contact-model with increasing surface coverage and its impact on the adhesion forces could be assessed.

Attention should also be paid on the rise of adhesion forces at long blending times. It will be interesting to find out to which extent the change of the adsorbates shape or the embedding of adsorbates in the host surface is responsible for the deterioration of flow properties.

9 Anhang

9.1 Mit dem Standardmessverfahren erzielte Ergebnisse am Zugspannungstester

9.1.1 Trägermaterialien

Tab. 27: Messparameter des Zugspannungstesters bei reinen Schüttgütern

	Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	sdv Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	Zugspannung [Pa]	sdv von Zugspannung [Pa]	Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]
Maisstärke	3706	1652	71.99	9.95	2.84E-03	7.18E-04	7.72E-03	1.47E-03	7.47E-04	2.42E-04
Kartoffelstärke	4791	1261	36.10	8.77	4.95E-03	5.49E-04	1.18E-02	1.67E-03	1.54E-03	1.19E-04
Laktose	22007	2813	30.51	5.00	2.76E-03	6.25E-04	7.79E-03	2.19E-03	8.16E-04	1.85E-04

9.1.2 Binäre Mischungen der SIPERNAT® Typen 22LS, 383DS, 160, 120, 350, 320, D17 sowie TCP und AEROSIL® 200 mit Maisstärke

Tab. 28: Am Zugspannungstester ermittelte Daten binärer Mischungen aus FRM und Maisstärke

Mischzeit [min]	Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	sdv Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	Zugspannung [Pa]	sdv von Zugspannung [Pa]	Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]
0.2% SIPERNAT® 22LS + Maisstärke										
1	5273	1855	53.94	6.75	1.60E-03	2.26E-04	5.21E-03	4.05E-04	3.66E-04	9.63E-05
2	5812	1404	31.01	6.94	9.01E-04	1.30E-04	4.32E-03	1.42E-03	2.12E-04	6.85E-05
4	8769	2545	16.67	2.54	8.54E-04	1.67E-04	3.32E-03	3.54E-04	2.39E-04	8.07E-05

6	10510	2514	13.1	1.97	8.88E-04	1.42E-04	3.23E-03	4.88E-04	3.83E-04	1.76E-04
10	15509	3543	13.07	2.91	1.24E-03	1.43E-04	3.94E-03	2.98E-04	5.96E-04	8.46E-05
12	19913	7374	14.7	2.44	1.53E-03	8.47E-04	4.68E-03	1.40E-03	7.15E-04	3.75E-04
15	20104	6904	13.66	3.15	1.30E-03	4.32E-04	4.07E-03	6.67E-04	7.29E-04	6.60E-04
30	25369	6558	15.93	3.37	1.67E-03	2.35E-04	5.07E-03	2.27E-04	7.85E-04	1.15E-04
60	27312	5181	17.91	1.97	2.10E-03	1.95E-04	6.15E-03	4.10E-04	9.03E-04	1.15E-04
120	33329	5834	19.03	3.04	2.82E-03	3.02E-04	7.65E-03	6.04E-04	1.16E-03	1.51E-04
180	30376	4718	19.68	4.38	3.45E-03	2.28E-03	9.71E-03	7.99E-03	1.17E-03	2.22E-04
360	30118	6477	20.6	4.56	3.18E-03	4.20E-04	8.96E-03	9.54E-04	1.16E-03	1.58E-04
720	16344	5771	21.01	3.05	2.62E-03	4.29E-04	7.62E-03	6.70E-04	1.08E-03	7.20E-04
1440	11005	4207	19.31	4.63	2.81E-03	6.66E-04	7.93E-03	9.34E-04	1.09E-03	3.54E-04
2880	4663	1084	21.57	3.88	3.12E-03	5.93E-04	8.77E-03	5.38E-04	9.79E-04	2.46E-04
4320	4640	1896	26.89	3.96	3.30E-03	5.69E-04	9.05E-03	8.47E-04	9.41E-04	2.16E-04
0.2% SIPERNAT® 383DS + Maisstärke										
1	3863	2073	58.89	6.49	1.84E-03	3.60E-04	6.01E-03	9.40E-04	4.20E-04	9.74E-05
2	4216	1149	42.42	5.1	1.36E-03	2.18E-04	5.50E-03	1.39E-03	2.99E-04	1.01E-04
4	7145	2168	19.56	2.29	8.00E-04	3.14E-04	3.24E-03	4.55E-04	2.16E-04	9.19E-05
6	7154	2442	13.68	2.15	8.05E-04	1.70E-04	3.12E-03	4.10E-04	2.65E-04	8.55E-05
10	11255	2742	12.15	1.45	9.66E-04	1.43E-04	3.30E-03	3.55E-04	4.97E-04	1.26E-04
12	13222	5515	10.51	2.27	9.57E-04	1.84E-04	3.37E-03	2.40E-04	4.39E-04	9.40E-05
15	10862	3083	11.41	2.43	9.13E-04	1.13E-04	3.21E-03	2.70E-04	4.03E-04	8.94E-05
30	16589	5281	12.66	2.96	1.18E-03	2.81E-04	4.17E-03	1.24E-03	5.63E-04	1.48E-04
60	22813	3046	14.06	2.64	1.91E-03	3.35E-04	5.87E-03	1.58E-03	8.81E-04	1.70E-04
120	27231	6532	17.19	2.83	2.84E-03	6.98E-04	6.97E-03	1.09E-03	1.11E-03	2.05E-04
180	28274	4925	20	3.32	3.19E-03	1.33E-03	7.42E-03	1.20E-03	1.27E-03	6.89E-04
360	23500	4179	17.27	3.7	3.53E-03	1.61E-03	9.16E-03	2.00E-03	1.30E-03	4.16E-04
720	15502	2841	18.83	3.7	2.93E-03	7.19E-04	9.35E-03	4.21E-03	1.24E-03	4.94E-04
1440	10308	3568	19.64	3.02	2.89E-03	3.66E-04	8.97E-03	2.09E-03	1.11E-03	3.48E-04
2880	6851	2550	19.71	2.52	3.06E-03	5.27E-04	8.70E-03	7.13E-04	1.02E-03	3.46E-04
4320	3664	889	22.44	5.08	3.00E-03	4.94E-04	9.06E-03	9.82E-04	1.07E-03	3.53E-04
0.2% SIPERNAT® 350 + Maisstärke										
1	4116	1706	45.92	7.86	2.03E-03	2.79E-04	6.42E-03	6.01E-04	4.46E-04	1.42E-04
2	3910	1018	36.55	5.45	1.60E-03	2.52E-04	5.55E-03	8.04E-04	5.41E-04	4.74E-04
4	5533	1940	27.26	3.48	1.04E-03	1.87E-04	4.41E-03	4.51E-04	2.62E-04	8.36E-05
6	5890	1676	24.49	2.61	9.94E-04	2.45E-04	4.53E-03	5.56E-04	2.07E-04	8.68E-05
10	6659	2316	17.33	2.98	1.32E-03	4.05E-04	4.83E-03	7.42E-04	3.30E-04	9.10E-05
12	5471	1199	17.31	2.86	1.31E-03	2.94E-04	4.79E-03	5.94E-04	4.11E-04	1.35E-04
15	6755	1528	15.42	2.52	1.29E-03	3.20E-04	5.27E-03	1.84E-03	4.42E-04	1.48E-04
30	5885	1195	13	2.16	1.52E-03	3.98E-04	5.36E-03	5.63E-04	5.56E-04	1.68E-04
60	6509	2062	13.61	2.24	1.43E-03	3.45E-04	4.69E-03	5.14E-04	5.45E-04	1.67E-04
120	7302	3280	13.77	3.35	1.45E-03	3.48E-04	5.28E-03	5.97E-04	4.72E-04	1.42E-04
180	6794	1331	12.6	2.93	1.69E-03	4.65E-04	5.46E-03	9.27E-04	7.44E-04	4.69E-04
360	6730	2652	14.71	2.99	1.55E-03	2.82E-04	4.87E-03	5.36E-04	6.60E-04	1.85E-04
720	6304	1735	13.33	2.36	1.86E-03	2.79E-04	6.04E-03	5.33E-04	6.88E-04	1.36E-04
1440	6378	3554	14.1	2.27	1.89E-03	5.10E-04	6.60E-03	6.52E-04	7.18E-04	1.77E-04
2880	4707	1002	17.08	2.98	2.33E-03	4.99E-04	7.80E-03	2.19E-03	7.64E-04	1.85E-04
4320	4803	823	15.63	3.13	2.97E-03	8.30E-04	9.09E-03	1.62E-03	9.80E-04	3.37E-04
0.2% SIPERNAT® 320 + Maisstärke										
1	3401	610	50.91	6.22	1.65E-03	2.89E-04	6.07E-03	1.07E-03	3.89E-04	1.30E-04
2	5167	2175	38.58	3.41	1.23E-03	2.37E-04	4.74E-03	5.77E-04	2.93E-04	1.18E-04
4	5494	1770	28.47	2.13	1.19E-03	2.27E-04	4.90E-03	8.98E-04	3.02E-04	1.48E-04
6	6934	2986	26.88	2.87	1.06E-03	1.52E-04	4.28E-03	2.62E-04	2.07E-04	5.51E-05
10	7850	2070	21.67	2.41	1.14E-03	2.58E-04	4.47E-03	1.18E-03	4.09E-04	1.20E-04

12	9106	4035	22.68	2.15	1.03E-03	1.35E-04	4.05E-03	2.52E-04	3.31E-04	1.10E-04
15	9105	3431	22.67	2.46	1.11E-03	1.63E-04	4.10E-03	3.08E-04	3.69E-04	8.65E-05
30	12642	6476	19.88	2.25	1.40E-03	3.66E-04	4.86E-03	9.80E-04	5.09E-04	1.04E-04
60	10142	3163	18.04	2.99	1.60E-03	3.61E-04	6.54E-03	2.27E-03	6.60E-04	1.85E-04
120	9531	2048	20.4	2.88	1.44E-03	1.56E-04	4.88E-03	3.70E-04	5.86E-04	1.10E-04
180	12236	4752	19.14	3.59	1.47E-03	1.50E-04	4.95E-03	3.42E-04	5.80E-04	9.07E-05
360	8709	3423	20.05	2.04	1.95E-03	3.02E-04	6.11E-03	5.36E-04	7.23E-04	1.18E-04
720	11091	5174	21.83	3.87	1.71E-03	2.81E-04	6.18E-03	5.75E-04	6.08E-04	1.11E-04
1440	8862	3395	20.26	3.21	2.19E-03	2.50E-04	6.89E-03	4.40E-04	7.87E-04	1.03E-04
2880	8994	4618	26.4	7.1	2.36E-03	3.61E-04	7.43E-03	5.53E-04	7.42E-04	1.72E-04
4320	6021	2283	23.94	4.42	2.41E-03	2.94E-04	7.87E-03	6.60E-04	7.00E-04	1.84E-04
0.2% SIPERNAT® D17 + Maisstärke										
1	17098	4960	3.47	1.04	1.57E-04	5.33E-05	1.69E-03	1.20E-04	5.08E-05	2.05E-05
2	24976	6168	2.67	0.83	1.55E-04	7.32E-05	1.54E-03	1.97E-04	5.76E-05	2.54E-05
4	27127	5318	2.81	0.64	1.51E-04	9.62E-05	1.93E-03	3.37E-04	5.91E-05	2.35E-05
6	32175	7051	2.41	0.61	1.73E-04	3.55E-04	1.97E-03	4.30E-04	7.30E-05	3.47E-05
10	32048	8095	1.96	0.62	1.69E-04	1.35E-04	2.16E-03	4.46E-04	8.97E-05	7.66E-05
12	30796	5382	2.67	0.58	3.48E-04	3.21E-04	3.10E-03	1.98E-03	9.27E-05	6.65E-05
15	33483	5467	1.84	0.73	3.36E-04	4.23E-04	2.35E-03	4.91E-04	1.21E-04	7.31E-05
30	34131	6791	2.57	0.95	3.87E-04	2.59E-04	3.07E-03	1.14E-03	1.40E-04	1.12E-04
60	33020	9745	3.37	1.38	7.39E-04	1.03E-03	3.20E-03	5.76E-04	1.87E-04	1.22E-04
120	35759	5807	3.16	1.57	6.68E-04	4.40E-04	4.46E-03	7.92E-04	2.70E-04	2.73E-04
180	34396	5764	5.01	1.24	9.28E-04	1.52E-04	4.39E-03	4.97E-04	3.92E-04	1.79E-04
360	39503	5740	5.12	2.07	1.52E-03	1.28E-03	7.86E-03	4.81E-03	7.64E-04	9.48E-04
720	32943	8527	3.58	2.04	7.38E-04	4.93E-04	5.32E-03	1.03E-03	3.43E-04	2.95E-04
1440	39379	8423	8.08	2.5	1.73E-03	4.92E-04	8.00E-03	1.82E-03	8.80E-04	3.34E-04
2880	35742	8320	6.93	2.42	1.92E-03	1.42E-03	1.29E-02	1.11E-02	8.93E-04	7.80E-04
4320	29158	4024	10.69	3.85	2.56E-03	1.84E-03	9.72E-03	4.39E-03	1.06E-03	6.61E-04
7200	30553	7052	13.55	3	2.98E-03	6.15E-04	7.55E-03	2.87E-03	1.09E-03	2.20E-04
12960	26038	11483	13.93	3.32	2.84E-03	4.66E-04	7.61E-03	2.30E-03	9.84E-04	2.33E-04
0.2% SIPERNAT® 160 + Maisstärke										
1	17168	6770	17.49	1.18	6.11E-04	8.19E-05	2.69E-03	1.87E-04	1.74E-04	4.73E-05
2	17393	8528	15.3	3.8	7.68E-04	1.07E-04	3.09E-03	2.46E-04	2.90E-04	9.88E-05
4	23227	9133	14.54	1.56	8.92E-04	9.29E-05	3.12E-03	1.85E-04	4.33E-04	6.13E-05
6	27045	6912	14.6	1.47	1.04E-03	1.12E-04	3.74E-03	3.44E-04	5.07E-04	9.70E-05
10	27689	6449	14.93	2.08	1.31E-03	1.75E-04	4.39E-03	4.26E-04	6.30E-04	1.17E-04
12	27021	9039	15.56	1.83	1.28E-03	1.72E-04	4.44E-03	6.45E-04	6.20E-04	1.03E-04
15	25538	7380	15.59	1.5	1.33E-03	1.90E-04	4.42E-03	6.92E-04	6.27E-04	8.06E-05
30	30467	10604	18.54	2.12	1.74E-03	2.53E-04	5.56E-03	7.75E-04	7.66E-04	1.33E-04
60	35515	8934	19.79	2.85	2.30E-03	6.95E-04	5.81E-03	1.05E-03	9.68E-04	1.59E-04
120	30765	7591	20.61	3.18	1.95E-03	3.60E-04	5.43E-03	8.03E-04	8.03E-04	1.66E-04
180	27545	6943	22.85	2.92	2.91E-03	2.31E-04	7.10E-03	8.00E-04	1.03E-03	1.29E-04
360	27730	9553	22.29	2.96	3.12E-03	3.48E-04	7.00E-03	2.04E-03	1.13E-03	1.79E-04
720	29037	7083	24.06	3.09	2.17E-03	2.48E-04	6.46E-03	8.85E-04	7.46E-04	1.13E-04
1440	19042	8357	23.83	3.31	2.57E-03	3.21E-04	7.44E-03	8.52E-04	7.97E-04	1.36E-04
2880	8918	6168	24.21	4.6	2.89E-03	3.98E-04	8.82E-03	1.13E-03	7.97E-04	1.42E-04
4320	5453	2568	29.68	4.85	3.22E-03	4.85E-04	9.62E-03	6.41E-04	9.20E-04	2.06E-04

0.2% SIPERNAT® 120 + Maisstärke										
1	6093	2123	48.36	5.97	1.19E-03	1.91E-04	4.82E-03	4.81E-04	2.49E-04	9.30E-05
2	6401	2917	38.15	5.16	9.85E-04	1.49E-04	4.15E-03	3.42E-04	2.61E-04	8.37E-05
4	6345	1269	33.08	2.44	8.11E-04	1.43E-04	3.73E-03	2.86E-04	2.04E-04	7.70E-05
6	7282	3132	26.77	2.4	7.79E-04	1.60E-04	3.86E-03	4.66E-04	1.68E-04	7.41E-05
10	10440	6604	20.23	2.9	8.27E-04	1.45E-04	3.81E-03	4.08E-04	2.13E-04	1.00E-04
12	10603	3805	23.19	1.57	8.59E-04	1.20E-04	3.90E-03	4.23E-04	2.18E-04	7.30E-05
15	9360	4281	20.27	2.32	9.74E-04	1.81E-04	4.25E-03	4.50E-04	2.90E-04	9.94E-05
30	13354	8171	19.19	2.49	8.75E-04	2.07E-04	3.65E-03	5.04E-04	3.81E-04	1.68E-04
60	11257	3355	16.26	2.57	1.14E-03	2.47E-04	4.76E-03	4.24E-04	4.34E-04	8.94E-05
120	11650	5096	17.27	3.37	1.30E-03	1.81E-04	4.82E-03	4.74E-04	4.80E-04	1.11E-04
180	13272	5414	18.46	2.33	1.44E-03	2.75E-04	5.09E-03	6.31E-04	5.58E-04	1.39E-04
360	12552	6349	17.07	3.99	1.42E-03	1.99E-04	5.28E-03	3.52E-04	5.75E-04	1.16E-04
720	12042	7437	20.8	3.62	2.13E-03	3.96E-04	6.70E-03	5.38E-04	7.86E-04	1.71E-04
1440	10574	5219	18.21	3.95	1.85E-03	3.59E-04	6.64E-03	5.33E-04	6.78E-04	1.77E-04
2880	11382	6409	20.54	3.22	2.20E-03	2.71E-04	7.41E-03	4.66E-04	6.37E-04	1.28E-04
4320	7959	3195	22.58	4.39	2.41E-03	3.52E-04	8.01E-03	7.46E-04	7.15E-04	1.70E-04
0.2% TCP + Maisstärke										
1	2989	733	47.47	3.28	2.02E-03	2.98E-04	7.11E-03	6.10E-04	4.24E-04	1.15E-04
2	5129	1432	47.31	5.35	1.96E-03	2.35E-04	6.57E-03	4.69E-04	4.77E-04	1.00E-04
4	5814	2402	35.74	3.87	1.37E-03	2.38E-04	5.16E-03	4.68E-04	3.45E-04	9.99E-05
6	4424	946	27.22	3.96	1.48E-03	2.42E-04	5.59E-03	4.69E-04	4.25E-04	7.97E-05
10	7054	2579	30.96	5.16	1.33E-03	1.77E-04	5.22E-03	3.58E-04	3.51E-04	1.03E-04
12	8923	5584	26.77	3.1	1.34E-03	3.21E-04	4.92E-03	7.83E-04	4.24E-04	1.54E-04
15	7309	3882	30.71	3.07	1.31E-03	2.43E-04	4.95E-03	4.55E-04	4.10E-04	1.48E-04
30	8430	4342	27.37	2.81	1.45E-03	1.86E-04	5.03E-03	4.51E-04	4.31E-04	8.84E-05
60	11894	7623	25.75	5.34	1.59E-03	3.07E-04	5.62E-03	6.03E-04	5.29E-04	1.58E-04
120	6645	2848	27.28	2.79	1.85E-03	2.32E-04	6.22E-03	4.88E-04	5.67E-04	1.10E-04
180	4931	2029	25.83	4.36	2.11E-03	3.09E-04	6.64E-03	5.57E-04	6.70E-04	8.49E-05
360	6789	3941	25.98	4.27	2.08E-03	3.63E-04	6.90E-03	8.55E-04	6.32E-04	1.98E-04
720	6668	3244	31.82	4.81	2.34E-03	3.74E-04	7.33E-03	7.70E-04	7.06E-04	1.68E-04
1440	4229	1547	28.11	6.05	2.61E-03	3.86E-04	8.20E-03	7.78E-04	8.03E-04	1.77E-04
2880	3821	1362	35	5.96	3.16E-03	5.59E-04	9.11E-03	7.44E-04	9.08E-04	2.40E-04
4320	4664	2092	41.7	6.14	3.33E-03	6.06E-04	1.04E-02	7.93E-04	9.21E-04	2.10E-04
0.2% AEROSIL® 200 + Maisstärke										
1	3855	1057	55.34	4.14	2.14E-03	3.05E-04	7.24E-03	4.54E-04	5.59E-04	1.65E-04
2	12942	4915	32.21	2.19	7.37E-04	1.03E-04	3.22E-03	3.19E-04	3.46E-04	2.85E-04
4	6000	2112	32.24	1.79	1.09E-03	1.73E-04	4.61E-03	4.59E-04	2.66E-04	7.24E-05
6	14584	7646	21.31	2.38	9.35E-04	1.49E-04	3.84E-03	3.20E-04	3.19E-04	1.09E-04
10	96	6333	20.47	2.48	1.03E-03	1.80E-04	3.78E-03	4.53E-04	3.77E-04	9.53E-05
12	17280	6118	14.36	3.36	1.02E-03	1.88E-04	4.15E-03	2.58E-04	4.49E-04	1.37E-04
15	22469	9788	16.42	3.59	1.06E-03	1.35E-04	3.91E-03	2.95E-04	4.70E-04	1.06E-04
30	19867	5424	13.17	3.11	1.46E-03	2.47E-04	5.33E-03	5.71E-04	6.83E-04	1.56E-04
60	32258	8721	17.2	2.75	2.05E-03	6.82E-04	6.45E-03	1.14E-03	8.72E-04	1.20E-04
120	37318	5631	13.03	2.39	2.54E-03	4.66E-04	7.43E-03	2.14E-03	9.92E-04	1.83E-04
180	46354	7970	14.38	2.27	3.06E-03	8.16E-04	6.50E-03	3.02E-03	1.22E-03	1.25E-04
360	39161	4372	11.66	3.28	2.87E-03	4.85E-04	5.39E-03	1.17E-03	1.18E-03	2.35E-04
720	38567	8450	18.3	3.85	4.45E-03	8.83E-04	1.01E-02	2.81E-03	1.45E-03	1.76E-04
1440	32018	7269	17.9	4.05	4.13E-03	9.15E-04	9.52E-03	3.26E-03	1.38E-03	2.20E-04
2880	7776	3415	15.98	5.94	2.98E-03	1.30E-03	1.07E-02	1.05E-03	9.62E-04	3.47E-04
4320	4418	747	23.23	6.35	4.42E-03	1.46E-03	1.29E-02	9.12E-04	1.21E-03	3.53E-04

9.1.3 Binäre Mischungen der SIPERNAT® Typen 50S, 320DS und 500LS mit Maisstärke

Tab. 29: Am Zugspannungstester durch Müller¹²¹ ermittelte Daten binärer Mischungen von FRM mit Maisstärke

Mischzeit [min]	Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	sdv Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]
0.2% SIPERNAT® 50S + Maisstärke								
1	6607	932	1.42E-03	2.93E-04	4.70E-03	7.18E-04	2.81E-04	1.15E-04
2	9217	3086	1.30E-03	2.37E-04	4.44E-03	4.11E-04	3.05E-04	8.33E-05
4	6422	1821	1.92E-03	6.25E-04	5.90E-03	8.04E-04	4.81E-04	1.28E-04
6	7184	2461	1.08E-03	1.15E-04	3.98E-03	3.65E-04	2.29E-04	9.75E-05
10	12125	4871	9.65E-04	1.69E-04	3.63E-03	1.78E-04	2.46E-04	7.07E-05
12	8982	1682	9.71E-04	1.40E-04	3.70E-03	1.18E-04	2.50E-04	8.53E-05
15	10699	2502	8.42E-04	7.84E-05	3.57E-03	2.83E-04	1.66E-04	7.13E-05
30	11281	1982	8.36E-04	1.34E-04	3.41E-03	2.19E-04	2.65E-04	3.28E-04
60	8585	2298	1.04E-03	5.36E-05	4.05E-03	3.23E-04	2.56E-04	8.60E-05
120	9612	2133	1.11E-03	9.47E-05	4.35E-03	3.90E-04	2.73E-04	5.35E-05
180	8204	1899	1.12E-03	1.48E-04	4.62E-03	4.87E-04	3.52E-04	1.06E-04
360	9197	2882	1.38E-03	2.16E-04	4.47E-03	2.44E-04	4.02E-04	1.01E-04
720	8937	2015	1.16E-03	2.06E-04	4.39E-03	3.97E-04	2.85E-04	1.03E-04
1440	8326	1725	1.22E-03	1.64E-04	5.36E-03	3.70E-04	2.33E-04	5.83E-05
2880	9204	1559	1.14E-03	2.45E-04	5.02E-03	4.67E-04	2.51E-04	7.34E-05
4320	6843	938	1.46E-03	2.64E-04	5.44E-03	2.45E-04	4.04E-04	1.12E-04
0.2% SIPERNAT® 320DS + Maisstärke								
1	6270	1108	9.17E-04	8.52E-05	3.74E-03	2.67E-04	2.08E-04	9.52E-05
2	9459	2335	7.46E-04	1.21E-04	3.06E-03	2.07E-04	3.46E-04	2.24E-04
4	11718	3009	8.35E-04	1.53E-04	3.27E-03	1.86E-04	3.10E-04	1.02E-04
6	14476	3210	1.01E-03	1.33E-04	3.36E-03	2.00E-04	4.39E-04	6.83E-05
10	17409	2648	1.04E-03	9.22E-05	3.55E-03	2.09E-04	5.10E-04	9.00E-05
12	19221	4242	1.09E-03	2.11E-04	3.80E-03	3.22E-04	4.97E-04	1.30E-04
15	16614	2908	1.14E-03	1.87E-04	4.10E-03	2.39E-04	5.30E-04	9.07E-05
30	25058	3110	1.88E-03	1.67E-04	6.00E-03	2.66E-04	9.12E-04	1.06E-04
60	29089	8534	1.67E-03	5.21E-04	6.25E-03	7.09E-04	7.47E-04	2.75E-04
120	29157	5348	3.03E-03	4.69E-04	8.55E-03	5.90E-04	1.19E-03	1.89E-04
180	31773	5003	3.17E-03	8.06E-04	9.68E-03	5.85E-04	1.17E-03	2.71E-04
360	26007	4222	2.83E-03	8.42E-04	1.01E-02	8.59E-04	1.09E-03	3.40E-04
720	17382	4677	2.91E-03	4.04E-04	8.78E-03	5.30E-04	1.07E-03	1.82E-04
1440	8767	2348	2.67E-03	6.06E-04	8.15E-03	5.74E-04	8.62E-04	2.63E-04
2880	6739	10	2.46E-03	4.27E-04	8.04E-03	8.30E-04	7.17E-04	1.61E-04
4320	6337	1790	2.30E-03	3.79E-04	8.36E-03	7.93E-04	6.65E-04	2.12E-04

0.2% SIPERNAT [®] 500LS + Maisstärke								
1	10500	4198	8.57E-04	1.88E-04	3.48E-03	2.96E-04	1.40E-04	8.82E-05
2	8946	3171	8.88E-04	2.04E-04	3.24E-03	4.98E-04	1.94E-04	1.12E-04
4	8168	3406	8.18E-04	1.65E-04	3.04E-03	3.75E-04	1.16E-04	5.68E-05
6	9936	3969	6.85E-04	6.88E-05	2.76E-03	1.95E-04	1.40E-04	5.00E-05
10	13707	5631	6.66E-04	1.51E-04	2.33E-03	2.81E-04	2.04E-04	9.19E-05
12	10980	3517	8.18E-04	1.10E-04	3.09E-03	1.36E-04	2.64E-04	8.30E-05
15	11032	2293	9.56E-04	1.00E-04	3.19E-03	2.38E-04	3.74E-04	6.97E-05
30	13038	3400	9.62E-04	9.15E-05	3.32E-03	1.45E-04	3.99E-04	3.56E-05
60	20281	5280	1.09E-03	1.31E-04	3.56E-03	1.52E-04	4.57E-04	6.47E-05
120	15545	3740	1.32E-03	1.71E-04	4.01E-03	2.12E-04	5.88E-04	1.21E-04
180	14400	3406	1.48E-03	2.15E-04	4.70E-03	2.51E-04	6.42E-04	9.14E-05
360	13995	3555	1.61E-03	1.88E-04	5.45E-03	5.88E-04	6.35E-04	9.56E-05
720	8434	3635	1.92E-03	2.88E-04	6.15E-03	4.36E-04	7.15E-04	1.30E-04
1440	10652	6162	1.87E-03	2.60E-04	6.47E-03	5.44E-04	6.63E-04	1.70E-04
2880	8061	1994	2.05E-03	2.08E-04	6.97E-03	2.93E-04	6.59E-04	2.03E-04
4320	5656	1355	2.44E-03	4.61E-04	7.96E-03	4.69E-04	7.08E-04	1.68E-04

9.1.4 Binäre Mischungen der SIPERNAT[®] Typen 50S, 320DS, 500LS und D10 sowie AEROSIL[®] 200 mit Kartoffelstärke

Tab. 30: Am Zugspannungstester durch Müller¹²¹ ermittelte Daten binärer Mischungen von FRM mit Kartoffelstärke

Mischzeit [min]	Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	sdv Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]
0.2% SIPERNAT [®] 50S + Kartoffelstärke								
1	5086	4233	4.08E-03	8.97E-04	1.07E-02	1.61E-03	1.38E-03	3.39E-04
2	4093	743	3.15E-03	5.72E-04	8.75E-03	1.42E-03	1.24E-03	1.08E-04
4	4898	1224	2.99E-03	6.15E-04	8.95E-03	1.39E-03	1.11E-03	1.65E-04
6	4604	723	2.26E-03	3.09E-04	7.42E-03	7.18E-04	9.20E-04	1.53E-04
10	5462	997	2.28E-03	3.59E-04	7.13E-03	7.97E-04	8.00E-04	1.93E-04
12	4906	766	2.38E-03	3.92E-04	7.74E-03	6.19E-04	9.12E-04	1.49E-04
15	5055	773	1.87E-03	2.96E-04	7.21E-03	4.54E-04	5.87E-04	1.57E-04
30	5586	849	1.70E-03	2.57E-04	7.84E-03	6.62E-04	4.55E-04	1.22E-04
60	5671	563	1.98E-03	4.48E-04	8.29E-03	9.08E-04	7.02E-04	7.59E-05
120	5007	1301	1.70E-03	1.90E-04	7.81E-03	8.00E-04	5.52E-04	1.68E-04
180	5791	984	1.88E-03	2.90E-04	7.55E-03	1.47E-03	5.15E-04	1.08E-04
360	5209	610	2.37E-03	2.19E-04	8.79E-03	1.09E-03	8.34E-04	2.21E-04
720	4281	530	2.18E-03	3.61E-04	8.48E-03	1.16E-03	8.12E-04	1.89E-04

1440	4032	449	3.67E-03	1.13E-03	9.27E-03	1.69E-03	1.56E-03	2.24E-04
0.2% SIPERNAT® 320DS + Kartoffelstärke								
1	7647	1564	2.91E-03	6.17E-04	8.58E-03	1.11E-03	1.14E-03	2.21E-04
2	8710	1809	2.10E-03	3.30E-04	7.77E-03	7.12E-04	6.73E-04	1.38E-04
4	7230	1327	1.87E-03	4.23E-04	7.77E-03	6.48E-04	5.39E-04	1.63E-04
6	8749	1909	1.95E-03	3.53E-04	8.10E-03	5.99E-04	6.65E-04	1.55E-04
10	7898	1295	1.90E-03	5.91E-04	8.75E-03	1.07E-03	6.40E-04	2.52E-04
12	7814	1616	1.51E-03	8.31E-04	8.45E-03	1.57E-03	5.20E-04	3.17E-04
15	7492	1163	1.72E-03	5.96E-04	8.84E-03	1.11E-03	5.33E-04	2.54E-04
30	7943	1642	1.56E-03	6.07E-04	8.78E-03	1.22E-03	4.96E-04	2.63E-04
60	8701	1228	1.66E-03	7.34E-04	8.93E-03	1.72E-03	5.61E-04	3.01E-04
120	7559	1384	2.01E-03	4.78E-04	9.17E-03	1.13E-03	6.41E-04	1.47E-04
180	6814	1938	2.49E-03	5.27E-04	8.58E-03	1.50E-03	8.60E-04	1.52E-04
360	4015	409	3.58E-03	5.53E-04	1.03E-02	1.62E-03	1.14E-03	2.44E-04
720	3734	474	4.54E-03	1.09E-03	1.07E-02	1.47E-03	1.66E-03	3.52E-04
1440	3862	686	4.55E-03	1.48E-03	1.05E-02	1.90E-03	1.53E-03	3.04E-04
0.2% SIPERNAT® 500LS + Kartoffelstärke								
1	5501	996	2.60E-03	4.64E-04	8.20E-03	1.17E-03	9.45E-04	1.86E-04
2	5701	587	1.93E-03	2.73E-04	7.69E-03	8.67E-04	5.60E-04	1.23E-04
4	6264	1561	1.55E-03	3.73E-04	7.55E-03	6.82E-04	5.28E-04	1.36E-04
6	6266	819	1.57E-03	5.28E-04	7.14E-03	1.06E-03	5.55E-04	2.27E-04
10	6239	769	1.62E-03	3.31E-04	7.63E-03	1.00E-03	5.67E-04	1.87E-04
12	5732	971	1.22E-03	5.33E-04	7.76E-03	4.88E-04	4.49E-04	2.46E-04
15	6683	844	1.34E-03	6.15E-04	8.07E-03	6.54E-04	4.27E-04	2.50E-04
30	7556	972	1.30E-03	5.08E-04	8.26E-03	1.10E-03	5.29E-04	2.65E-04
60	10815	1222	1.19E-03	5.96E-04	7.34E-03	2.10E-03	5.19E-04	4.25E-04
120	8979	1433	1.27E-03	6.40E-04	8.29E-03	1.38E-03	4.00E-04	2.26E-04
180	8220	1387	1.55E-03	5.14E-04	8.02E-03	1.20E-03	4.97E-04	1.65E-04
360	6783	989	1.91E-03	5.75E-04	8.57E-03	1.44E-03	6.05E-04	1.44E-04
720	5350	1166	2.29E-03	5.07E-04	8.98E-03	1.30E-03	7.41E-04	2.11E-04
1440	5602	3182	3.29E-03	5.09E-04	1.00E-02	1.38E-03	1.19E-03	2.21E-04
0.2% SIPERNAT® D10 + Kartoffelstärke								
1	8780	2954	4.05E-04	1.59E-04	5.72E-03	8.29E-04	1.37E-04	1.40E-04
2	5262	869	2.88E-04	1.48E-04	6.95E-03	7.84E-04	6.89E-05	2.71E-05
4	5429	1174	2.68E-04	2.71E-04	7.53E-03	1.00E-03	8.14E-05	8.42E-05
6	7288	1361	1.77E-04	1.60E-04	6.74E-03	1.18E-03	7.64E-05	1.17E-04
10	9052	2543	1.73E-04	1.42E-04	6.43E-03	1.43E-03	6.69E-05	2.43E-05
12	10186	3264	2.23E-04	2.21E-04	6.79E-03	1.45E-03	6.07E-05	6.16E-05
15	9666	2622	3.47E-04	2.42E-04	7.53E-03	6.37E-04	1.09E-04	7.78E-05
30	9334	2480	4.96E-04	3.20E-04	7.69E-03	1.83E-03	1.97E-04	1.56E-04
60	8550	2879	7.15E-04	3.89E-04	9.17E-03	1.02E-03	2.21E-04	1.50E-04
120	8607	2954	1.62E-03	3.01E-04	9.39E-03	1.05E-03	4.05E-04	7.67E-05
180	7159	1612	2.15E-03	5.76E-04	9.19E-03	1.15E-03	7.63E-04	1.95E-04
360	5601	922	2.30E-03	3.54E-04	9.18E-03	1.55E-03	8.51E-04	1.19E-04
720	5649	1391	3.59E-03	6.12E-04	9.25E-03	6.91E-04	1.37E-03	2.76E-04
1440	3770	400	4.40E-03	4.90E-04	1.06E-02	1.06E-03	1.52E-03	3.11E-04
0.2% AEROSIL® 200 + Kartoffelstärke								
1	6029	1260	3.62E-03	8.24E-04	8.93E-03	1.12E-03	1.34E-03	3.52E-04
2	5526	1053	3.21E-03	1.38E-03	7.92E-03	8.79E-04	1.09E-03	3.39E-04
4	5375	1237	3.05E-03	5.39E-04	8.73E-03	8.20E-04	1.22E-03	3.23E-04
6	5822	748	2.29E-03	3.12E-04	8.20E-03	9.35E-04	7.59E-04	2.01E-04
10	4804	916	2.11E-03	4.36E-04	8.80E-03	8.66E-04	5.61E-04	1.44E-04
12	5252	1031	2.02E-03	3.61E-04	8.45E-03	1.20E-03	5.94E-04	1.33E-04

15	7495	1723	2.15E-03	5.30E-04	9.59E-03	6.86E-04	6.56E-04	2.18E-04
30	5468	1072	1.64E-03	7.84E-04	9.39E-03	1.10E-03	5.62E-04	4.21E-04
60	6255	2331	2.11E-03	6.88E-04	9.45E-03	1.05E-03	6.57E-04	2.59E-04
120	4910	1132	2.32E-03	6.28E-04	9.54E-03	1.23E-03	6.43E-04	2.23E-04
180	5842	1555	2.67E-03	4.29E-04	9.56E-03	1.19E-03	7.84E-04	1.14E-04
360	4930	599	2.68E-03	4.82E-04	8.78E-03	1.14E-03	9.22E-04	1.71E-04
720	4141	1	3.96E-03	8.58E-04	9.92E-03	8.62E-04	1.48E-03	2.25E-04
1440	3945	1738	4.51E-03	7.23E-04	1.04E-02	1.18E-03	1.59E-03	2.40E-04

9.1.5 Binäre Mischung von AEROSIL® 200 mit Laktose

Tab. 31: Am Zugspannungstester durch Pabel¹²² ermittelte Daten der Mischung von 0.5% AEROSIL® 200 mit Laktose

Mischzeit [min]	Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	sdv Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von 0 [g] bis MAX [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung von -0.3 [g] bis 0 [g] [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv der Steigung im Abrissbereich [g/Anzahl der Signale aus der Wägezelle]
0.5% AEROSIL® 200 + Laktose								
1	7616	2954	1.22E-03	2.19E-04	6.00E-03	6.04E-04	3.70E-04	1.13E-04
2	6660	1811	9.43E-04	9.95E-05	4.79E-03	3.38E-04	2.91E-04	6.22E-05
4	7342	3249	8.15E-04	1.62E-04	4.52E-03	4.44E-04	2.88E-04	7.58E-05
6	7750	2330	8.48E-04	1.15E-04	4.42E-03	3.45E-04	3.09E-04	4.77E-05
10	7830	2028	8.69E-04	9.73E-05	3.89E-03	2.50E-04	3.42E-04	5.62E-05
12	10519	3302	7.69E-04	7.47E-05	3.90E-03	2.21E-04	3.22E-04	3.36E-05
15	9268	2946	8.35E-04	5.44E-05	3.97E-03	2.30E-04	3.36E-04	4.09E-05
30	8766	2987	9.21E-04	1.09E-04	4.01E-03	1.24E-04	3.90E-04	7.28E-05
60	8927	1841	1.07E-03	1.06E-04	4.52E-03	3.17E-04	4.21E-04	4.57E-05
120	7798	1860	1.28E-03	1.22E-04	5.05E-03	3.75E-04	4.87E-04	5.11E-05
180	8034	2360	1.66E-03	1.53E-04	6.38E-03	3.59E-04	6.22E-04	7.56E-05
360	7780	1663	2.16E-03	1.88E-04	7.51E-03	4.81E-04	7.62E-04	7.13E-05
720	7791	1817	2.91E-03	3.98E-04	1.01E-02	7.27E-04	9.97E-04	2.01E-04
1440	5794	1042	3.26E-03	3.00E-04	1.16E-02	5.85E-04	1.12E-03	6.79E-05
2880	5262	1340	3.64E-03	3.33E-04	1.30E-02	8.96E-04	1.20E-03	1.24E-04
4320	4560	1167	3.65E-03	3.68E-04	1.35E-02	8.76E-04	1.19E-03	1.20E-04

9.1.6 Flächen unter den Abreißkurven

Tab. 32: Aus dem Messkurvenverlauf der Zugspannungsmessung berechnete Flächen unter der Kurve (AUC) binärer Mischungen von 0.2% FRM mit Maisstärke

FRM	SIPERNAT® 22LS		SIPERNAT® 383DS		SIPERNAT® 350		SIPERNAT® 320		SIPERNAT® D17	
Mischzeit [min]	AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]	sdv AUC [g•Anzahl der Signale aus der Wägezelle]
0	22.71	6.20	22.71	6.20	22.71	6.20	22.71	6.20	22.71	6.20
1	24.10	3.80	27.76	3.66	16.41	6.93	23.71	1.17	2.77	1.02
2	15.88	2.69	20.51	1.92	13.00	3.67	16.79	4.00	2.46	1.26
4	5.95	0.30	9.29	0.97	12.17	1.86	11.33	2.44	1.88	0.56
6	3.21	0.44	5.05	0.93	11.67	2.85	13.23	2.65	1.26	0.27
10	2.25	0.49	2.57	0.12	5.10	1.28	7.79	1.20	1.33	0.45
12	2.72	0.39	2.18	0.44	4.49	0.92	7.49	1.40	1.40	0.92
15	2.45	0.57	2.40	0.30	3.58	0.37	7.75	0.95	0.58	0.40
30	2.11	0.26	2.21	0.48	2.73	0.42	4.55	0.78	0.66	0.28
60	2.13	0.32	1.60	0.41	2.40	0.68	3.33	0.32	0.54	0.33
120	1.80	0.13	1.55	0.33	2.71	0.15	3.98	0.73	0.39	0.14
180	1.88	0.11	2.29	0.28	1.87	0.42	4.03	1.00	0.44	0.15
360	2.01	0.47	1.34	0.16	2.13	0.25	3.14	0.18	0.46	0.24
720	2.71	0.58	1.90	0.39	1.95	0.33	7.16	1.04	0.40	0.17
1440	2.11	0.32	2.12	0.05	1.88	0.22	3.12	0.42	0.53	0.13
2880	2.58	0.79	1.95	0.31	2.26	0.33	4.15	0.46	0.55	0.09
4320	3.64	0.36	2.30	0.40	1.90	0.22	4.20	1.05	0.60	0.34

9.2 Ergebnisse am Zugspannungstester, die nicht nach dem Standardmessverfahren gewonnen wurden

9.2.1 Versuche mit unterschiedlichen Messzylindern

Tab. 33: Messparameter des Zugspannungstesters bei drei verschiedenen Mischungen von 0.2% FRM mit Maisstärke, die in den Minizylinder eingefüllt wurden (siehe Kap. 5.1.3.2)

	Zugspannung [Pa]	sdv Zugspannung [Pa]	Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	sdv Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]
SIPERNAT® 383DS 3h Mischzeit	12.54	7.32	32536	18070
AEROSIL® 200 6 min Mischzeit	17.29	0.48	17463	3501
SIPERNAT® D17 3h Mischzeit	4.67	2.18	45770	7547

Tab. 34: Messparameter des Zugspannungstesters bei der Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 160 mit Maisstärke (Mischzeit 2 h), die in unterschiedlich tiefe Messzylinder eingefüllt wurde (siehe Kap. 5.1.3.3)

Zylindertiefe [mm]	Zugspannung [Pa]	sdv Zugspannung [Pa]	Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	sdv Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]
0.5	3.34	1.81	4576	1195
1	5.61	3.43	6865	1368
2	11.53	4.53	14085	2645
3	13.26	6.03	16778	4319
4	14.76	3.78	25445	4949
5	16.12	4.17	28800	5309
8	21.9	3.85	36443	11605
15	20.29	3.17	38716	8565

9.2.2 Messungen mit konstanter Eintauchtiefe

Tab. 35: Zugspannung bei der Mischung von 0.2% AEROSIL[®] 200 mit Maisstärke die mit konstanter Eintauchtiefe (20000 Schritte am Linearpositionierer) vermessen wurde

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]	sdv Zugspannung [Pa]
0	196.23	6.37
1	182.24	28.22
4	24.37	8.43
10	24.67	6.29
15	17.11	5.34
60	11.53	1.87
180	7.07	1.34
720	10.48	3.24
4320	61.89	13.64

9.2.3 Versuche mit unterschiedlicher Probenvorbereitung

Tab. 36: Messparameter des Zugspannungstesters bei der Mischung von 0.2% SIPERNAT[®] 320 mit Maisstärke (Mischzeit 1 h), die durch Siebe unterschiedlicher Maschenweite gesiebt wurde (siehe Kap. 5.1.3.4)

Maschenweite [µm]	Zugspannung [Pa]	sdv Zugspannung [Pa]	Restmasse [mg]	sdv Restmasse [mg]	Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]	sdv Eintauchtiefe [Schrittzahl am Linearpositionierer]
500	20.21	1.74	14.4	6.0	12385	4816
315	21.98	2.96	15.3	3.4	16635	5786
180	21.60	2.60	18.1	7.7	20906	11914
125	24.91	0.58	26.3	5.7	37673	7167
100	25.43	1.59	30.0	3.5	47748	20398
90	24.31	1.07	32.1	4.5	52235	4878
63	27.20	1.56	40.9	4.8	95872	14491
38	26.23	0.93	36.9	4.9	125981	6326

9.3 Faktoren bei der Zugspannungsmessung

Tab. 37: Aus 5 Messungen an einer beliebigen Pulvermischung ermittelte Faktoren, die u.a. die Umrechnung der Signalanzahl aus der Wägezelle in eine Messstrecke ermöglichen. Die Messdauer wurde mit einer Stoppuhr gemessen.

Eintauchphase						
Messung Nr.	Messdauer [s]	Anzahl der Signale aus der Wägezelle	Schrittzahl am Linearpositionierer	Signale pro Sekunde	Schritte pro Signal	Strecke pro Signal [μm]
1	251	2173	50149	8.66	23.1	0.392
2	153	1352	30288	8.84	22.4	0.381
3	253	2264	50377	8.95	22.3	0.378
4	164	1536	32608	9.37	21.2	0.361
5	112	1043	23367	9.31	22.4	0.381
Mittelwert				9.02	22.3	0.379
sdv				0.31	0.67	0.011
Abreißphase						
Messung Nr.	Messdauer [s]	Anzahl der Signale aus der Wägezelle	Schrittzahl am Linearpositionierer	Signale pro Sekunde	Schritte pro Signal	Strecke pro Signal [μm]
1	10	261	1001	26.1	3.84	0.0652
2	11	275	1044	25.0	3.80	0.0645
3	10	255	970	25.5	3.80	0.0647
4	10	247	916	24.7	3.71	0.0630
5	9	218	817	24.2	3.75	0.0637
Mittelwert				25.1	3.78	0.0642
sdv				0.72	0.05	0.0009

9.4 Ergebnisse am Auslauftrichter

Die Auswertung der am Auslauftrichter gewonnenen Rohdaten erfolgte mit einer Microsoft® Excel-Maske (siehe **Tab. 46** in Kap. 9.9.2). Bei den Drehmomentmaxima und den Brückenzerstörungszeiten sind jeweils 2 verschiedene Standardabweichungen angegeben. „Mittelwert sdv“ bedeutet jeweils, dass die Standardabweichung der Werte innerhalb einer Messung für jede Messung ermittelt wird. Diese für jeden Messlauf bestimmte Standardabweichung wird dann über die 10 Messungen einer Pulverprobe gemittelt. „Sdv Mittelwert“ ist die Standardabweichung des jeweiligen Messparameters innerhalb der 10 Messläufe. Das bedeutet, dass für jeden Messlauf der Mittelwert aus z.B. allen Brückenzerstörungszeiten ermittelt wird. „Sdv Mittelwert“ ist dann die Standardabweichung dieser 10 Mittelwerte.

Tab. 38: Am modifizierten Auslaufrichter ermittelte Daten binärer Mischungen aus 0.2% FRM und Maisstärke

Mischzeit [min]	Mittelwert Integral des Drehmomentes [mNms/g]	sdv Integral des Drehmomentes [mNms/g]	Mittelwert Maximales Drehmoment [mNm]	Mittelwert sdv maximales Drehmoment (innerhalb einer Messung) [mNm]	sdv Mittelwert maximales Drehmoment (zwischen den Messungen) [mNm]	Anzahl der Brücken	sdv Anzahl Brücken	Mittelwert Brückenzerstörungszeit [s]	Mittelwert sdv der Brückenzerstörungszeit [s]	sdv Mittelwert Brückenzerstörungszeit [s]	Massenausflusszeit [s/g]	sdv Massenausflusszeit [s/g]
0.2% SIPERNAT® 22LS + Maisstärke												
10	5.47	2.09	0.361	0.076	0.038	12.31	2.74	40.31	28.36	10.07	11.77	3.91
12	3.08	0.90	0.332	0.078	0.027	12.41	2.02	23.67	16.68	4.10	7.01	1.76
15	2.84	1.21	0.310	0.078	0.051	11.70	2.62	24.39	17.53	5.26	6.92	2.47
30	0.98	0.30	0.263	0.071	0.021	10.66	2.03	11.44	7.10	1.40	2.93	0.72
60	0.65	0.17	0.248	0.074	0.026	9.97	1.52	8.99	5.55	1.70	2.10	0.36
120	0.55	0.21	0.222	0.064	0.029	12.29	3.76	6.64	4.16	1.47	1.90	0.54
180	0.56	0.21	0.216	0.073	0.025	11.79	1.74	7.11	4.31	1.49	2.01	0.55
360	1.16	0.35	0.270	0.060	0.026	15.40	3.15	9.42	4.81	1.88	3.43	0.85
720	3.41	0.53	0.319	0.046	0.021	21.04	1.48	17.46	6.93	1.77	8.74	1.03
1440	8.36	1.81	0.342	0.048	0.030	22.44	2.03	37.18	23.23	5.06	19.88	3.51
0.2% SIPERNAT® 22S + Maisstärke												
4	8.66	10.02	0.673	0.231	0.367	9.96	6.70	36.49	26.68	18.50	9.78	9.72
6	3.18	2.84	0.448	0.113	0.081	12.36	4.85	16.56	14.03	7.86	4.89	3.33
10	1.03	0.71	0.338	0.104	0.098	9.70	2.10	9.33	6.39	3.10	2.21	1.05
12	1.15	0.80	0.361	0.098	0.068	9.76	3.81	9.97	6.12	2.70	2.29	1.02
15	0.67	0.29	0.273	0.099	0.041	9.97	2.71	7.93	4.49	1.50	1.86	0.56
30	0.72	0.22	0.257	0.069	0.018	12.83	2.35	7.34	4.19	1.29	2.24	0.57
60	1.30	0.32	0.293	0.077	0.019	13.93	2.94	10.65	5.39	1.41	3.49	0.69
120	1.54	0.40	0.292	0.073	0.028	15.15	1.70	11.45	6.11	2.64	4.11	0.95
180	2.17	0.45	0.332	0.075	0.034	13.44	2.70	16.29	8.59	2.76	5.16	1.03
360	3.82	0.63	0.344	0.062	0.020	12.60	2.55	30.19	14.24	7.00	8.76	1.30
720	5.76	1.65	0.344	0.064	0.020	11.85	2.27	47.90	22.60	6.92	13.66	3.61
0.2% SIPERNAT® 160 + Maisstärke												
4	3.95	3.60	0.461	0.116	0.148	10.40	2.79	21.60	18.43	12.20	5.61	3.77
6	1.10	0.72	0.350	0.096	0.073	10.12	3.69	9.81	7.29	3.09	2.31	1.00
10	0.52	0.62	0.285	0.077	0.079	8.24	3.73	6.63	3.45	2.13	1.39	1.11
12	0.36	0.14	0.238	0.067	0.034	7.79	2.26	6.76	3.52	0.97	1.23	0.30
15	0.48	0.15	0.257	0.080	0.042	9.08	2.13	7.09	3.84	1.21	1.51	0.33
30	0.49	0.10	0.255	0.073	0.026	9.33	1.64	7.15	3.56	0.66	1.58	0.28
60	0.46	0.12	0.235	0.061	0.026	11.28	2.08	6.18	2.92	0.85	1.64	0.29
120	0.99	0.21	0.276	0.067	0.024	14.54	1.78	8.46	4.16	1.09	2.92	0.48
180	1.43	0.24	0.290	0.058	0.026	16.20	2.61	10.57	4.31	1.75	4.02	0.58
360	1.79	0.36	0.300	0.053	0.028	17.14	2.74	12.22	3.98	1.37	4.95	0.75
720	3.35	0.77	0.326	0.049	0.037	15.30	1.71	23.66	9.75	3.32	8.62	1.54
1440	7.29	1.71	0.319	0.048	0.036	16.16	3.18	49.78	24.12	6.01	18.94	3.53
0.2% SIPERNAT® 320DS + Maisstärke												
4	17.26	23.95	0.587	0.201	0.137	15.28	5.69	39.11	34.49	24.18	16.00	13.16
6	10.53	13.61	0.565	0.156	0.180	13.76	4.99	31.57	28.70	19.49	11.63	11.20
10	1.85	1.25	0.382	0.098	0.089	12.29	3.55	11.05	8.52	3.89	3.44	2.02
12	0.96	0.70	0.320	0.087	0.092	11.22	3.79	8.17	4.44	1.57	2.19	0.89

15	0.63	0.22	0.257	0.083	0.042	9.31	1.54	8.64	5.30	1.80	1.90	0.47
30	0.39	0.13	0.235	0.070	0.037	9.91	2.60	5.79	3.54	1.38	1.31	0.27
60	0.36	0.12	0.208	0.066	0.029	10.85	2.49	5.62	3.26	1.44	1.41	0.38
120	0.64	0.22	0.239	0.076	0.045	11.88	2.42	7.41	4.15	1.70	2.08	0.51
180	1.01	0.29	0.259	0.073	0.036	14.97	3.00	8.63	4.77	2.06	3.00	0.59
360	2.17	0.37	0.318	0.068	0.014	15.32	1.23	15.00	6.95	2.39	5.45	0.86
720	4.46	1.00	0.319	0.048	0.028	15.40	3.45	32.19	14.10	6.41	11.41	1.60
0.2% SIPERNAT® 383DS + Maisstärke												
15	5.64	1.52	0.340	0.072	0.041	13.31	2.26	40.89	32.45	8.85	12.93	3.01
30	3.05	1.31	0.301	0.060	0.046	12.78	2.03	26.81	16.69	9.37	8.05	2.73
60	1.58	0.76	0.277	0.059	0.032	12.25	1.89	14.79	8.80	3.23	4.41	1.61
120	0.84	0.16	0.258	0.065	0.018	10.93	2.04	10.41	6.07	2.30	2.64	0.39
180	0.45	0.13	0.200	0.057	0.022	11.00	1.78	6.26	3.95	1.07	1.63	0.33
360	0.56	0.12	0.220	0.055	0.025	12.31	2.19	7.57	4.45	1.93	2.17	0.41
720	2.54	0.95	0.294	0.056	0.019	18.64	4.22	15.43	6.80	2.76	7.01	2.48
1440	6.25	0.92	0.328	0.043	0.019	20.38	1.58	32.28	15.48	3.78	15.61	1.77
0.2% SIPERNAT® 500LS + Maisstärke												
60	4.77	1.62	0.359	0.077	0.027	9.67	2.54	45.52	25.80	12.04	10.58	3.95
0.2% SIPERNAT® D17 + Maisstärke												
1	2.63	2.86	0.432	0.119	0.089	7.27	3.53	26.66	24.68	18.68	4.28	4.09
2	1.33	1.10	0.339	0.092	0.078	8.66	1.72	14.71	8.79	5.91	2.88	0.71
4	0.79	0.19	0.328	0.064	0.036	7.77	0.71	11.34	4.44	2.61	2.10	0.52
6	0.80	0.18	0.309	0.073	0.040	9.56	1.19	9.87	4.47	2.49	2.21	0.49
10	0.30	0.08	0.216	0.062	0.043	8.71	1.18	5.93	2.80	1.43	1.20	0.15
12	0.49	0.21	0.249	0.057	0.032	9.20	0.99	7.53	2.98	2.19	1.66	0.52
15	0.34	0.14	0.222	0.062	0.038	8.26	1.14	6.66	3.02	1.30	1.31	0.34
30	0.20	0.10	0.185	0.048	0.028	7.31	1.96	5.16	2.42	1.18	0.89	0.28
60	0.17	0.06	0.178	0.048	0.023	8.23	1.78	4.58	1.74	0.62	0.89	0.17
120	0.13	0.06	0.153	0.044	0.036	8.08	2.07	4.45	1.61	2.27	0.78	0.20
180	0.10	0.04	0.130	0.039	0.030	7.54	1.32	3.71	1.57	0.58	0.66	0.13
360	0.07	0.02	0.135	0.045	0.047	5.72	2.81	4.70	2.27	2.28	0.51	0.09
720	0.05	0.03	0.107	0.041	0.030	5.76	1.53	3.73	1.85	1.09	0.48	0.06
1440	0.06	0.03	0.130	0.039	0.052	5.44	1.68	4.01	1.98	0.86	0.49	0.08
2880	0.08	0.02	0.138	0.049	0.033	7.16	1.98	3.64	1.66	1.46	0.56	0.06
4320	0.18	0.05	0.166	0.060	0.026	9.86	1.59	3.91	1.68	0.61	0.91	0.17
7200	0.37	0.08	0.232	0.074	0.036	9.10	1.62	6.36	2.76	1.14	1.35	0.16
12960	1.31	0.71	0.293	0.086	0.038	10.78	2.23	12.51	6.97	2.71	3.30	1.28

9.5 Ergebnisse am Rasterelektronenmikroskop

Tab. 39: Am Rasterelektronenmikroskop ermittelte Oberflächenbelegung binärer Mischungen von 0.2% FRM mit Maisstärke. Die Werte stellen den Mittelwert aus mindestens 5 ausgewerteten Bildern (Fläche 16 μm^2) dar.

	Mischzeit [min]	Adsorbatan- zahl [1/16 μm^2]	sdv Adsorba- tanzahl [1/16 μm^2]	Adsorbat- durchmesser [nm]	sdv Adsor- batdurch- messer [nm]
SIPERNAT® 22LS	1	9	2	223	22
	2	22	12	118	16
	4	17	5	109	10

	6	117	66	54	14
	10	71	29	90	20
	12	43	19	72	14
	15	64	21	83	18
	30	231	51	56	18
	60	192	92	61	38
	120	588	123	53	38
	180	481	126	65	33
	360	735	65	47	22
	720	989	265	38	19
SIPERNAT® 383DS	1	7	2	135	126
	2	18	7	107	121
	4	35	9	87	81
	6	63	36	77	63
	10	72	19	68	51
	12	71	24	78	76
	15	84	39	87	85
	30	111	42	64	46
	60	238	71	62	39
	120	285	79	52	30
	180	396	106	51	37
	360	611	176	50	30
	720	515	198	41	23
	1440	698	254	40	20
SIPERNAT® 160	1	47	24	93	74
	2	82	31	87	61
	4	124	18	78	53
	6	171	59	60	40
	10	262	93	55	32
	12	279	61	60	37
	15	256	39	62	34
	30	324	57	53	30
	60	594	25	51	25
	120	689	65	44	21
	180	648	118	40	21
	360	771	223	40	23
	720	903	234	47	27
	1440	981	233	43	28
SIPERNAT® 120	1	17	14	78	53
	2	24	15	83	58
	4	46	15	70	41
	6	43	10	79	43
	10	63	23	71	41
	12	66	11	66	41
	15	77	30	57	37
	30	117	26	68	37
	60	110	19	59	32
	120	180	70	50	27
	180	204	55	55	32
	360	481	273	51	27
	720	264	82	50	26
	1440	566	304	48	26
2880	563	290	45	26	

	4320	462	292	43	23
SIPERNAT® 350	1	5	4	394	302
	2	9	3	369	265
	4	13	4	225	276
	6	9	5	205	144
	10	20	10	152	134
	12	18	5	140	119
	15	16	6	152	146
	30	30	7	120	119
	60	28	12	111	94
	120	57	25	104	76
	180	43	22	103	90
	360	58	32	83	56
	720	43	12	114	73
	1440	90	27	92	56
	2880	69	23	93	74
4320	81	44	87	60	
SIPERNAT® 320	1	23	3	90	60
	2	42	12	56	43
	4	65	11	58	33
	6	74	19	46	33
	10	88	6	58	32
	12	122	35	43	23
	15	153	51	52	30
	30	162	43	51	25
	60	192	66	39	22
	120	185	66	45	27
	180	290	56	44	22
	360	277	118	38	21
	720	268	133	38	18
	1440	209	90	40	20
	2880	473	53	34	18
4320	702	367	40	22	
SIPERNAT® D17	1	57	14	102	64
	2	84	11	93	58
	4	98	36	83	57
	6	122	11	78	55
	10	118	18	87	60
	12	125	14	90	60
	15	113	15	83	56
	30	170	26	78	52
	60	176	17	74	45
	120	253	51	63	42
	180	215	31	73	44
	360	286	47	69	40
	720	451	93	50	29
	1440	535	89	49	26
	2880	517	75	51	27
4320	514	82	62	33	
7200	624	217	50	29	
12960	832	47	48	22	
TCP	1	27	9	67	51
	2	31	13	73	42

	4	44	18	74	93
	6	50	18	64	44
	10	71	20	63	46
	12	46	19	64	96
	15	61	25	58	44
	30	61	24	60	42
	60	100	40	55	34
	120	72	11	51	32
	180	103	36	57	38
	360	91	42	53	32
	720	106	66	49	32
	1440	92	32	50	26
	2880	218	103	57	37

9.6 Porosität

Die Ermittlung der Porosität erfolgte nach dem in Kap. 4.2.8 beschriebenen Vorgehen. Die Porosität reiner Maisstärke betrug 0.715 (sdv = 0.0078). Die Porositäten der binären Mischungen von 0.2% FRM mit Maisstärke zeigt **Tab. 40**.

Tab. 40: Porosität der binären Mischungen aus 0.2% FRM mit Maisstärke

SIPER- MASSE®	SIPERNAT® 320		SIPERNAT® 350		SIPERNAT® 383DS		FRM
	sdv Porosität	Porosität	sdv Porosität	Porosität	sdv Porosität	Porosität	Mischzeit [min]
0.6789	0.0059	0.6805	0.0085	0.6934	0.0017	0.7027	1
0.6560	0.0076	0.6658	0.0036	0.6783	0.0055	0.6750	2
0.6470	0.0101	0.6641	0.0045	0.6671	0.0063	0.6664	4
0.6466	0.0123	0.6623	0.0066	0.6726	0.0065	0.6755	6
0.6386	0.0114	0.6630	0.0024	0.6558	0.0036	0.6684	10
0.6411	0.0089	0.6640	0.0058	0.6663	0.0059	0.6687	12
0.6397	0.0052	0.6583	0.0135	0.6667	0.0046	0.6632	15
0.6237	0.0046	0.6583	0.0075	0.6539	0.0031	0.6526	30
0.6193	0.0087	0.6511	0.0067	0.6488	0.0029	0.6371	60
0.6125	0.0049	0.6528	0.0123	0.6611	0.0031	0.6270	120
0.6128	0.0080	0.6432	0.0079	0.6570	0.0061	0.6265	180
0.6159	0.0059	0.6461	0.0089	0.6437	0.0037	0.6252	360
0.6276	0.0111	0.6357	0.0093	0.6499	0.0018	0.6266	720
0.6255	0.0086	0.6354	0.0079	0.6277	0.0036	0.6320	1440
0.6283	0.0060	0.6357	0.0174	0.6428	0.0050	0.6331	2880
0.6357	0.0091	0.6357	0.0108	0.6385	0.0099	0.6341	4320

	SIPERNAT® 120		SIPERNAT® 160		TCP	
	sdv Porosität	Porosität	sdv Porosität	Porosität	sdv Porosität	Porosität
	0.0047	0.7140	0.0080	0.6718	0.0087	0.6792
	0.0079	0.7002	0.0048	0.6498	0.0067	0.6804
	0.0082	0.6868	0.0067	0.6464	0.0043	0.6686
	0.0024	0.6675	0.0069	0.6421	0.0041	0.6626
	0.0072	0.6742	0.0057	0.6358	0.0080	0.6622
	0.0077	0.6686	0.0021	0.6316	0.0094	0.6571
	0.0078	0.6691	0.0060	0.6313	0.0050	0.6572
	0.0044	0.6637	0.0032	0.6293	0.0072	0.6605
	0.0047	0.6619	0.0044	0.6199	0.0050	0.6641
	0.0036	0.6607	0.0037	0.6200	0.0131	0.6578
	0.0094	0.6562	0.0024	0.6187	0.0060	0.6550
	0.0031	0.6519	0.0046	0.6199	0.0148	0.6512
	0.0055	0.6442	0.0038	0.6267	0.0088	0.6472
	0.0050	0.6393	0.0097	0.6331	0.0069	0.6597
	0.0077	0.6371	0.0149	0.6353	0.0081	0.6594
	0.0052	0.6441	0.0067	0.6566	0.0031	0.6633
						0.0019

9.7 Schüttdichte und Hausner-Faktor

Tab. 41: Schüttdichten und Hausner-Faktoren binärer Mischungen von 0.2% FRM mit Maisstärke

FRM	Mischzeit [min]	Schüttdichte [g/cm ³]	sdv Schüttdichte [g/cm ³]	Hausner-Faktor [-]	sdv Hausner-Faktor [-]
SIPERNAT® 22LS	6	0.5059	9.59E-03	1.6398	1.73E-02
	12	0.5664	8.01E-03	1.5165	1.45E-02
	30	0.5959	5.38E-03	1.4417	1.75E-02
	120	0.6151	2.49E-03	1.4055	1.72E-02
	360	0.6067	5.81E-03	1.4249	1.54E-02
	1440	0.5653	2.55E-03	1.5032	1.14E-02
	4320	0.5096	6.31E-03	1.6113	1.48E-02
SIPERNAT® 383DS	6	0.4996	4.05E-03	1.6597	2.51E-02
	12	0.5303	4.94E-03	1.6020	1.77E-02
	30	0.5491	1.00E-02	1.5535	1.70E-02
	120	0.5999	5.75E-03	1.4473	2.29E-02
	360	0.5986	1.91E-03	1.4449	1.36E-02
	1440	0.5579	5.74E-03	1.5104	1.99E-02
	4320	0.5140	3.08E-03	1.5838	6.23E-03
SIPERNAT® 320	6	0.4791	4.46E-03	1.6991	3.63E-02
	12	0.4971	5.42E-03	1.6528	1.27E-02
	30	0.5206	1.96E-03	1.5920	1.06E-02
	120	0.5306	3.61E-03	1.5729	5.34E-03

	360	0.5403	6.50E-03	1.5554	3.07E-02
	1440	0.5364	5.18E-03	1.5648	8.45E-03
	4320	0.5294	5.15E-03	1.5903	1.09E-02
SIPERNAT® 350	6	0.4680	6.00E-03	1.7038	2.39E-02
	12	0.4749	1.23E-02	1.7041	4.94E-02
	30	0.4755	6.16E-03	1.7008	1.59E-02
	120	0.4842	7.19E-03	1.7031	1.67E-02
	360	0.4936	3.35E-03	1.6670	1.90E-02
	1440	0.5049	6.83E-03	1.6118	2.38E-02
	4320	0.4941	6.64E-03	1.6405	1.48E-02
SIPERNAT® 120	6	0.4752	8.42E-03	1.6450	5.14E-02
	12	0.4757	5.26E-03	1.6646	1.61E-02
	30	0.4924	6.34E-03	1.6380	2.90E-02
	120	0.5168	7.99E-03	1.5789	1.12E-02
	360	0.5460	2.36E-02	1.5203	3.39E-02
	1440	0.5362	7.65E-03	1.5157	1.18E-02
	4320	0.5227	7.14E-03	1.5671	1.53E-02
SIPERNAT® 160	6	0.5463	3.40E-03	1.5162	2.09E-02
	12	0.5656	3.62E-03	1.4801	6.13E-03
	30	0.5784	4.56E-03	1.4555	1.07E-02
	120	0.5943	4.48E-03	1.4256	1.37E-02
	360	0.6025	2.05E-03	1.4082	6.52E-03
	1440	0.5606	2.71E-03	1.4896	6.31E-03
	4320	0.4912	1.01E-02	1.6026	2.08E-02
SIPERNAT® TCP	6	0.4762	3.14E-03	1.6848	9.08E-03
	12	0.4748	5.67E-03	1.6949	2.12E-02
	30	0.4934	4.35E-03	1.6311	1.20E-02
	120	0.5042	8.11E-03	1.6267	2.62E-02
	360	0.5128	1.03E-02	1.5835	1.11E-02
	1440	0.4915	1.21E-02	1.6017	2.49E-02
	4320	0.4806	2.50E-02	1.6221	6.37E-02
SIPERNAT® 22S	6	0.5341	5.30E-03	1.5155	1.65E-02
	12	0.5585	2.66E-03	1.4792	1.71E-02
	30	0.5725	4.27E-03	1.4577	1.44E-02
	120	0.5841	1.10E-03	1.4366	8.77E-03
	360	0.5627	1.33E-03	1.4610	8.33E-03
	1440	0.5261	4.73E-03	1.5301	1.29E-02
SIPERNAT® 320DS	6	0.5343	3.47E-03	1.5141	3.08E-02
	12	0.5694	4.44E-03	1.4609	2.42E-02
	30	0.5947	2.11E-03	1.4221	5.64E-03
	120	0.6090	2.54E-03	1.4035	7.35E-03
	360	0.5909	5.60E-03	1.4175	2.08E-02
	1440	0.5454	3.29E-03	1.4992	1.29E-02

9.8 Potenz der Fließregulierungsmittel

Tab. 42 zeigt die am Zugspannungstester ermittelte Potenz der untersuchten FRM (binäre Mischungen mit Maisstärke). Zudem wurde die Potenz über die berechnete Haftkraft (siehe Kap. 6.1.2.5) bestimmt. **Tab. 43** zeigt die mittels der Messparameter des modifizierten Aus-

lauftrichters ermittelten Potenzen der FRM (binäre Mischungen mit Maisstärke). In **Tab. 44** sind die mittels Hausner-Faktor und Schüttdichte ermittelten Potenzen der FRM aufgelistet.

Tab. 42: Potenz diverser FRM laut Zugspannung und aus der Zugspannung und Porosität berechneter Haftkraft (0.2%ige Mischung aus FRM und Maisstärke)

FRM	Zugspannung		berechnete Haftkraft	
	Leistungsfähigkeit [min]	Wirksamkeit [Pa]	Leistungsfähigkeit [min]	Wirksamkeit [nN]
SIPERNAT® 22LS	6	13.1	120	3.08
SIPERNAT® 383DS	12	10.5	120	6.59
SIPERNAT® 160	2	15.3	60	2.43
SIPERNAT® 320	60	18.4	60	20.25
SIPERNAT® 350	30	13.0	30	17.05
SIPERNAT® 120	60	16.3	60	18.71
TCP	6	27.2	n.b.	n.b.
AEROSIL® 200	10	16.8	n.b.	n.b.
SIPERNAT® D17	10	1.96	n.b.	n.b.
SIPERNAT® 500LS	15	20.4	60	15.56
SIPERNAT® 320DS	6	16.9	180	3.83
SIPERNAT® 50S	10	39.5	720	42.9

Tab. 43: Am modifizierten Auslauftrichter ermittelte Potenz diverser FRM (0.2%ige Mischung aus FRM und Maisstärke)

FRM	Leistungsfähigkeit [min]				Wirksamkeit			
	Integral des Drehmomentes	maximales Drehmoment	Brückenzerstörungszeit	Massenausflusszeit	Integral des Drehmomentes [mNms/g]	maximales Drehmoment [mNm]	Brückenzersetzungszeit [s]	Massenausflusszeit [s/g]
SIPERNAT® 22LS	60	120	120	60	0.6526	0.2224	6.639	2.102
SIPERNAT® 383DS	180	180	180	180	0.453	0.1997	6.264	1.630
SIPERNAT® 160	12	12	10	12	0.3612	0.2385	6.633	1.234
SIPERNAT® 22S	10	15	10	10	1.034	0.2725	9.327	2.209
SIPERNAT® 320DS	60	60	30	30	0.3851	0.2084	5.794	1.310
SIPERNAT® 500LS	60	60	60	60	4.7665	0.3589	45.524	10.577
SIPERNAT® D17	720	720	180	360	0.0487	0.1072	3.709	0.514

Tab. 44: Mittels Hausner-Faktor und Schüttdichte ermittelte Potenz diverser FRM (0.2%ige Mischung aus FRM und Maisstärke)

FRM	Hausner-Faktor		Schüttdichte	
	Leistungsfähigkeit [min]	Wirksamkeit [-]	Leistungsfähigkeit [min]	Wirksamkeit [g/cm³]
SIPERNAT® 22LS	120	1.41	120	0.615
SIPERNAT® 383DS	120	1.45	120	0.600
SIPERNAT® 160	360	1.41	360	0.603
SIPERNAT® 320	120	1.57	360	0.540
SIPERNAT® 350	1440	1.61	1440	0.505
SIPERNAT® 120	360	1.52	360	0.546
TCP	360	1.58	120	0.504
SIPERNAT® 320DS	120	1.40	120	0.608
SIPERNAT® 22S	120	1.44	120	0.584

9.9 Auswertungsmasken

9.9.1 Maske zur Ermittlung der Steigung der Abreißkurve

Tab. 45 zeigt einen Ausschnitt aus der Maske zur Auswertung des Verlaufes der an der Wägezelle aufgenommenen Massen während der Zugspannungsmessung. Da die Maske der Berechnung der Geschwindigkeit mit der die Pulverschichten getrennt werden dient, werden nur die Daten ab dem Erreichen der maximalen Vorlast in die Maske eingefügt.

Tab. 45: Ausschnitt aus der Maske zur Ermittlung der Steigung der Abreißkurve bei der Zugspannungsmessung

1A	B	C	D	E	F
2					
3	Maximalwert [g]	=MAX(C23:C533)	=MAX(D23:D533)	=MAX(E23:E533)	u.s.w.
4	Anzahl der Felder gesamt	=ANZAHL(C23:C891)	=ANZAHL(D23:D891)	=ANZAHL(E23:E891)	u.s.w.
5	Anzahl der Felder mit Messwert < 0	=ZÄHLENWENN(C23:C920;"<0")	=ZÄHLENWENN(D23:D920;"<0")	=ZÄHLENWENN(E23:E920;"<0")	u.s.w.
6	Anzahl der Felder von Anfang - Maximalwert	=C4-51	=D4-51	=E4-51	u.s.w.
7	Anzahl von 0 bis Maximalwert	=C6-C5	=D6-D5	=E6-E5	u.s.w.
8	Steigung von 0 bis Maximalwert	=C3/C7	=D3/D7	=E3/E7	u.s.w.
9	Anzahl der Felder < -0.3	=ZÄHLENWENN(C23:C478;"< -0.3")	=ZÄHLENWENN(D23:D478;"< -0.3")	=ZÄHLENWENN(E23:E478;"< -0.3")	u.s.w.
10		=WENN(C9<>0,C9)	=WENN(D9<>0,D9)	=WENN(E9<>0,E9)	u.s.w.
11	Anzahl der Felder von -0.3 bis 0	=C5-C10	=D5-D10	=E5-E10	u.s.w.
12	Steigung von -0.3 bis 0	=0.3/C11	=0.3/D11	=0.3/E11	u.s.w.
13					
14	Zählgrenze für Abreißpunkt	=C3-0.01	=D3-0.01	=E3-0.01	u.s.w.
15	Anzahl der Felder die sich innerhalb der Zählgrenze für den Abreißpunkt befinden (die Zahl im darüber liegenden Feld muß manuell an die Stelle ">..." eingefügt werden)	=ZÄHLENWENN(C23:C941;">0.0567")	=ZÄHLENWENN(D23:D941;">0.1078")	=ZÄHLENWENN(E23:E941;">0.0915")	u.s.w.
16					
17	mittlere Steigung im Abreißbereich	=0.02/C15	=0.02/D15	=0.02/E15	u.s.w.
18					
19					
20	Name der Mischung				
21					
22	Nummer der Probe	1	2	3	u.s.w. bis 20
23		-0.3053	-0.3974	-0.4065	
24		-0.305	-0.3972	-0.4061	
25		-0.3047	-0.397	-0.4058	
26		-0.3044	-0.3968	-0.4055	
27		-0.304	-0.3966	-0.4052	
28		-0.3038	-0.3965	-0.4049	
29		-0.3035	-0.3963	-0.4045	
30		-0.3032	-0.3961	-0.4041	
31		-0.303	-0.3959	-0.4038	
32		-0.303	-0.3957	-0.4034	
33	<i>hier werden die jeweiligen Rohdaten</i>	-0.3031	-0.3955	-0.403	
34	<i>(an der Wägezelle während des</i>	-0.3033	-0.3952	-0.4025	
35	<i>Abreißvorganges gemessene Massen)</i>	-0.3037	-0.3949	-0.4019	
36	<i>für jeden Messlauf von Zeile 23 an</i>	-0.3041	-0.3944	-0.4011	
37	<i>eingefügt</i>	-0.3042	-0.3938	-0.4001	
38		-0.3039	-0.3929	-0.3992	
39		-0.3029	-0.3919	-0.3981	
40		-0.3014	-0.3907	-0.3968	
41		-0.2994	-0.3892	-0.3952	
42		-0.2969	-0.3874	-0.3936	
43		-0.2936	-0.3853	-0.3917	
44		-0.2894	-0.3814	-0.3897	
45		-0.285	-0.3785	-0.3875	
46		-0.2802	-0.3753	-0.385	
47		-0.2742	-0.3715	-0.3822	
48		-0.2689	-0.3674	-0.3793	
		u.s.w.	u.s.w.	u.s.w.	

Die Steigung der Abreißkurve im Bereich von -0.3 [g] bis 0 [g] und die Steigung von 0 [g] bis zum Maximalwert der Zugspannung (MAX) wird nach Einfügen der Rohdaten vollautomatisch erfasst. Zur Ermittlung der Steigung im Abreißbereich muss immer noch ein manueller Schritt durchgeführt werden. Eine automatische Farbskalierung in der Maske dient hier dem

schnellen Erkennen von möglichen Auswertungsfehlern. Wenn z.B. der Messbereich $\text{MAX}[\text{g}]-0.01[\text{g}]$ auf der x-Achse die Grenzen der automatischen Datenerfassung durch das Turbo-Pascal-Programm überschreitet, müssen zur korrekten Auswertung der Daten kleinere Grenzen gewählt werden (z.B. $\text{MAX}[\text{g}]-0.006[\text{g}]$). Außerdem empfiehlt sich dann bei den weiteren Messungen länger als 50 Schritte nach dem Maximum aufzuzeichnen (siehe Turbo-Pascal-Programm²: Aufzeichnung von 50 Messpunkten nach dem Erreichen des Maximums). Dazu wurde das von Dünisch entwickelte Turbo-Pascal-Programm umgeschrieben, so dass z.B. die Datenerfassung bis zu 400 Schritten nach Durchlaufen des Maximums möglich ist. Nach Auswertung aller 20 Messpunkte pro Pulvermischung wird aus den Werten der einzelnen Steigungen der Abreißkurve der Mittelwert gebildet (graphische Darstellung siehe Kap. 5.1.2.3).

9.9.2 Maske zur Ermittlung der Messparameter des Auslauftrichters

Tab. 46 zeigt einen Ausschnitt der Microsoft[®] Excel-Maske mit der die Messparameter des Auslauftrichters ermittelt wurden. Durch Einfügen der mit der Software Catman[®] erfassten Rohdaten (Zeit, Drehmoment, Masse, Integral des Drehmomentes) in die Maske, werden die Messparameter „Integral des Drehmomentes“ und „Massenausflusszeit“ im Bereich 12 g bis 42 g ausgeflossener Pulvermasse vollautomatisch berechnet. Zur Ermittlung der Messparameter „Brückenzerstörungszeit“ und „Drehmomentmaximum“ müssen alle Drehmomentminima im Bereich 12 g bis 42 g ausgeflossener Pulvermasse manuell markiert und in ein bestimmtes Auswertungsfeld der Maske übertragen werden. Durch eine automatische farbliche Markierung der Drehmomentminima können diese schnell optisch erfasst werden.

10 Literaturverzeichnis

- 1 Meyer K.; Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel. *Dissertation 2003*, Universität Würzburg
- 2 Dünisch S.; Untersuchung der Wirkungsweise von Nanomaterialien. *Dissertation 2005*, Universität Würzburg
- 3 Eber M.; Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln. *Dissertation 2004*, Universität Würzburg
- 4 Zimmermann I.; Pharmazeutische Technologie. *Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1998*
- 5 Molerus O.; Schüttgutmechanik. *Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1985*
- 6 Rietma K.; Powders what are they? *Powder Technology 1984*, 17, 5-23
- 7 Schulze D.; Vergleich des Fließverhaltens leicht fließender Schüttgüter. *Schüttgut 1996*, 2(3), 347-356
- 8 Prescott J.K., Barnum R.A.; On powder flowability. *Pharmaceutical Technology 2000*, October, 60-84
- 9 Schulze D.; Grundlagen der Schüttgutmechanik (www.dietmar-schulze.de)
- 10 Tomas J.; Zur Produktgestaltung kohäsiver Pulver – Mechanische Eigenschaften, Kompressions- und Fließverhalten. *Chemie Ingenieur Technik 2003*, 75, 651-661
- 11 Schubert H.; Grundlagen des Agglomerierens. *Chemie Ingenieur Technik 1979*, 51(4), 266-277
- 12 Rumpf H.; Die Wissenschaft des Agglomerierens. *Chemie Ingenieur Technik 1974*, 46(1), 1-11
- 13 Gerthsen C., Vogel H.; Physik. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1997*
- 14 Pahl M.H., Wicke R.; Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern, *Aufbereitungs-Technik 1988*, 7, 371-380
- 15 Kendall K.; Adhesion: Molecules and mechanics. *Science 1994*, 263, 1720-1725
- 16 Krupp H.; Particle adhesion – theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science 1967*, 1, 111-239
- 17 Visser J.; Particle adhesion and removal: a review. *Particulate Science and Technology 1995*, 13, 169-196

-
- 18 Hamaker H.C.; London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* **1937**, 4, 1058-1072
 - 19 Xie H.-Y.; The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles. *Powder Technology* **1997**, 94, 99-108
 - 20 Kendall K., Stainton C.; Adhesion and aggregation of fine particles. *Powder Technology* **2001**, 121, 223-229
 - 21 Tabor D.; Surface forces and surface interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1977**, 58, 2-13
 - 22 Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D.; Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London* **1971**, A.324, 301-313
 - 23 Derjaguin B.V., Muller V.M., Toporov Y.P.; Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid Interface Science* **1975**, 53(2), 314-326
 - 24 Maugis D., Pollock H.; Surface forces, deformation and adherence at metal microcontacts. *Acta Metallica* **1984**, 32, 1323-1334
 - 25 Götzinger M., Peukert W.; Particle adhesion force distributions on rough surfaces. *Langmuir* **2004**, 20, 5298-5303
 - 26 Muller V.M., Yushchenko V.S., Derjaguin B.V.; On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, 77(1), 91-101
 - 27 Mei R., Shang H., Klausner J.F., Kallmann E.; A contact model for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders. *KONA* **1997**, 15, 132-140
 - 28 Weibull W.; A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics* **1951**, 18(3), 293-297
 - 29 Li Q., Rudolph V., Weigl B.; Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility. *International Journal of Pharmaceutics* **2004**, 280, 77-93
 - 30 Li Q., Rudolph V., Peukert W.; London-van der Waals adhesiveness of rough particles. *Powder Technology* **2006**, 161, 248-255
 - 31 Rabinovich Y.I., Adler J.J., Ata A., Singh R.K., Moudgil B.M.; Adhesion between nanoscale rough surfaces: I. role of asperity geometry. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 232, 10-16

-
- 32 Kiely J.D., Bonnell D.A.; Quantification of topographic structure by scanning probe microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1997**, 15, 1483-1493
- 33 Zhou H., Götzinger M., Peukert W.; The influence of particle charge and roughness on particle-substrate adhesion. *Powder Technology* **2003**, 135-136, 82-91
- 34 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. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 232, 17-24
- 35 Götzinger M., Peukert W.; Adhesion force of spherical alumina particles on ceramic substrates. *Journal of Adhesion* **2004**, 80(3), 223-242
- 36 Schulze D.; Zur Fließfähigkeit von Schüttgütern – Definition und Meßverfahren. *Chemie Ingenieur Technik* **1995**, 67, 60-68
- 37 Ph. Eur. 5.00; 2.9.16 Fließverhalten; Grundwerk **2005**, 301-302
- 38 Kommentar zur Ph. Eur. 4.00; 2.9.16 Fließverhalten; 16. Lfg. **2004**
- 39 Teunou E., Vasseur J., Krawczyk M.; Measurement and interpretation of bulk solids angle of repose for industrial process design. *Powder Handling & Processing* **1995**, 7(3), 219-227
- 40 Aero Flow™ API (Amherst Process Instruments, Hadley)
- 41 Kaye B.H.; Charaterizing the flowability of a powder using the concepts of fractal geometry and chaos theory. *Particle and Particle Systems Characterization* **1997**, 14, 53-66
- 42 Brown G.J.; The avalanching characterisation of the handleability of blended coal fuels. *Powder Technology* **1998**, 98, 157-165
- 43 Kurz H.P.; Messungen von Schüttguteigenschaften am Schergerät nach Jenike. *Verfahrenstechnik* **1976**, 10(2), 68-72
- 44 Schulze D.; Das automatische Ringschergerät RST-01.pc. Produktbeschreibung **2007** (www.dietmar-schulze.de)
- 45 Coelho M.C., Harnby N.; Effect of moisture on the equilibrium mixture quality of powders. *Powder Technology* **1979**, 23, 209-217
- 46 Harnby N., Hawkins A.E., Vandame D.; Use of bulk density determination as a means of typifying the flow characteristics of loosely compacted powders under conditions of variable relative humidity. *Chemical Engineering Science* **1987**, 42, 879-888

-
- 47 Wong A.C.-Y.; Characterisation of the flowability of glass beads by bulk densities ratio. *Chemical Engineering Science* **2000**, *55*, 3855-3859
- 48 Wouters I., Geldart D.; Characterising semi-cohesive powders using angle of repose. *Particle & Particle Systems Characterization* **1996**, *13*, 254-259
- 49 Jenike A.W., Elsey P.J., Wooley R.H.; Flow properties of bulk solids. *Proceedings of the American society for testing materials* **1960**, *60*, 1168-1181
- 50 Jenike A.W.; Gravity flow of bulk solids. *Engineering Experiment Station Bulletin, Salt Lake City, USA* **1961**, *108*
- 51 Jenike A.W.; Storage and flow of solids. *Engineering Experiment Station Bulletin, Salt Lake City, USA* **1964**, *123*
- 52 Rastogi S., Dhodapkar S.V., Cabrejos F., Weintraub M., Klinzing G.E., Yang W.C.; Survey of characterization techniques of dry ultrafine coals and their relationships to transport handling and storage. *Powder Technology* **1993**, *74*, 47-59
- 53 Conesa C., Saleh K., Thomas A., Guigon P., Guillot N.; Characterization of flow properties of powder coatings used in the automotive industry. *KONA* **2004**, *22*, 94-106
- 54 Hausner H.H.; Friction conditions in a mass of metal powder. *International Journal of Powder Metallurgy* **1967**; *3* (4), 7-13
- 55 Dutta A., Dullea L.V.; Heat transfer in fluidized bed of cohesive powder. *United States Patent* **1994**, Patent Number 5277245
- 56 Geldart D., Harnby N., Wong A.C.; Fluidization of cohesive powders. *Powder Technology* **1984**, *37*, 25-37
- 57 Europäisches Arzneibuch, 5.3. 2.9.36
- 58 Peschl I.A.S.Z.; Measurement and evaluating of mechanical properties of powders. *Powder handling & processing* **1989**, *1*, 135-141
- 59 Thalberg K., Lindholm D., Axelsson A.; Comparison of different flowability test for powders for inhalation. *Powder Technology* **2004**, *146*, 206-213
- 60 Carr R.L.; Evaluating flow properties of solids. *Chemical Engineering* **1965**, *72*, 163-168
- 61 DIN ISO 4324, Pulver und Granulate- Bestimmung des Schüttwinkels **1983**
- 62 Weigand J.; Einfluss der Partikelgröße auf das Fließverhalten von pharmazeutischen Schüttgütern. *Dissertation* **1998**, Universität Würzburg
- 63 Stieß M.; Mechanische Verfahrenstechnik I. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York* **1995**

-
- 64 Johanson J.R., Jenike A.W.; Stress and velocity fields in gravity flow of bulk solids. *Engineering Experiment Station Bulletin, University of Utah* **1962**, 116
- 65 Motzkus V.; Belastung von Siloböden und Auslauftrichtern durch körnige Schüttgüter. *Dissertation* **1974**, TU Braunschweig
- 66 Brown R.L., Richards J.C.; Kinematics of flow of dry powders and bulk solids. *Rheologica Acta* **1963**, 4(3), 153-165
- 67 Schwedes J.; Fließverhalten von Schüttgütern in Bunkern. *Verlag Chemie, Weinheim* **1970**
- 68 Shinohara K., Idemitsu Y., Gotoh K., Tanaka T.; Mechanism of gravity flow of particles from a hopper. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1986**, 7(3), 378-383
- 69 Firewicz H.; Kinematik des Schwerkraft-Auslaufs körnigen Gutes aus einem Bunker – 4. Teil. *Aufbereitungstechnik* **1988**, 29(2), 61-70
- 70 Ostendorf M., Schwedes J.; Application of particle image velocimetry for velocity measurements during silo discharge. *Powder Technology* **2005**, 158, 69-75
- 71 Langston P.A., Tüzün U., Heyes D.M.; Discrete element simulation of internal stress and flow fields in funnel flow hoppers. *Powder Technology* **1995**, 85, 153-169
- 72 Goda T.J., Ebert F.; Three-dimensional discrete element simulations in hoppers and silos. *Powder Technology* **2005**, 158, 58-68
- 73 Cheng D. C.-H.; The effect of particle size on the tensile strength of powders. *Proceedings of the Society for Analytical Chemistry* **1973**, 17-19
- 74 Rumpf H.; Grundlagen und Methoden des Granulierens. *Chemie Ingenieur Technik* **1958**, 30, 144-158
- 75 Tsoungui O., Vallet D., Charmet J.-C., Roux S.; “Partial pressures” supported by granulometric classes in polydispersen granular media. *Physical Review E* **1998**, 57(4), 4458-4465
- 76 Cheng D. C.-H.; The tensile strength of powders. *Chemical Engineering Science* **1968**, 23, 1405-1420
- 77 Schweiger A.; Untersuchungen zum Fließverhalten feinkörniger Schüttgüter. *Dissertation* **1998**, Universität Würzburg

-
- 78 Suzuki M., Makino K., Yamada M., Iino K.; Study on the coordination number in a system of randomly packed, uniform-sized spherical particles. *International Chemical Engineering* **1981**, *21*, 482-488
- 79 Nakagaki M., Sunada H.; Theoretical studies on structures of the sedimentation bed of spherical particles. *Yakugaku Zashi* **1968**, *88*, 651-655
- 80 Schweiger A., Zimmermann I.; A new approach for the measurement of the tensile strength of powders. *Powder Technology* **1999**, *101*, 7-15
- 81 Smith W.O., Foote P.D., Busang P.F.; Packing of homogeneous spheres. *Physical Review* **1929**, *34*, 1271
- 82 Quintanilla M.A.S., Valverde J.M., Castellanos A.; Adhesion force between fine particles with controlled surface properties. *AIChE Journal* **2006**, *52*(5), 1715-1728
- 83 Castellanos A.; The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders. *Advances in Physics* **2005**, *54*(4), 263-376
- 84 Valverde J. M., Castellanos A.; Compaction of fine powders: from fluidized agglomerates to primary particles. *Granular Matter* **2007**, *9*, 19-24
- 85 Castellanos A., Valverde J.M., Quintanilla M.A.S.; The Sevilla Powder Tester: a tool for characterizing the physical properties of fine cohesive powders at very small consolidations. *KONA* **2004**, *22*, 66-81
- 86 Fukuzawa H., Kimura S.; Cohesion of particulate solids I. Measuring method for cohesive forces. *Yakugaku Zashi* **1972**, *92*, 42-50
- 87 Fukuoka E., Kimura S., Yamazaki M., Tanaka T.; Cohesion of particulate solids VI. Improvement of apparatus and application to measurement of cohesiveness at various levels of humidity. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **1983**, *31*, 221-229
- 88 Schmidt P.C., Walter R.; Investigation of the cohesion behaviour of powders and their adhesion to a carrier by an electronic Tensiometer. *Pharmazie* **1994**, *49*, 183-187
- 89 Valverde S.M., Ramos A., Castellanos A., Watson P.K.; The tensile strength of cohesive powders and its relationship to consolidation, free volume and cohesivity. *Powder Technology* **1998**, *97*, 237-245
- 90 Terashita K., Kimura T., Kimura H, Miyunami K.; Computer-aided measurement of breakup processes and tensile strengths of powder beds. **1988**, 117-125

-
- 91 Kamiya H, Kimura A., Yokoyama T., Naito M., Jimbo G.; Development of a split-type tensile-strength tester and analysis of mechanism of increase of adhesion behaviour of inorganic fine powder bed at high-temperature conditions. *Powder Technology* **2002**, *127*, 239-245
- 92 <http://www.hosokawa.com/web/powderequip/AGGROBOT.HTM>., Stand 2007
- 93 Huber G., Wirth K.-E.; Electrostatically supported surface coating of solid particles in liquid nitrogen for use in Dry-Powder-Inhalers. *Powder Technology* **2003**, *134*, 181-192
- 94 Linsenbühler M., Wirth K.-E.; An innovative dry powder coating process in non-polar liquids producing tailor-made micro-particles. *Powder Technology* **2005**, *158*, 3-20
- 95 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* **2003**, *133*, 106-112
- 96 Yang J., Sliva A., Banerjee A., Dave R.N., Pfeffer R.; Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. *Powder Technology* **2005**, *158*, 21-33
- 97 Jonat S., Hasenzahl S., Drechsler M., Albers P., Wagner K.G., Schmidt P.C.; Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients. *Powder Technology* **2004**, *141*, 31-43
- 98 Pfeffer R., Dave R.N., Wei D., Ramlakhan M.; Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. *Powder Technology* **2001**, *117*, 40-67
- 99 Alonso M., Alguacil F.J.; Stochastic modelling of particle coating. *AIChE Journal* **2001**, *47*(6), 1303-1308
- 100 Alonso M., Satoh M., Miyanami K.; Kinetics of fines transfer among carriers in powder coating. *Powder Technology* **1989**, *59*, 217-224
- 101 Alonso M., Satoh M., Miyanami K.; The effect of random positioning on the packing of particles adhering to the surface of a central particle. *Powder Technology* **1990**, *62*, 35-40
- 102 Bannister P., Harnby N.; A colorimetric technique for assessing the mixture quality of fine particle mixtures. *Powder Technology* **1983**, *36*, 275-279
- 103 Hersey J.A.; Ordered mixing: a new concept in powder mixing practice. *Powder Technology* **1975**, *11*, 41-44

-
- 104 Rosen M.J.; Relationship of structure to properties in surfactants: II. Efficiency in surface and interfacial tension reduction. *Journal of the American Oil Chemists Society* **1974**, *51*, 461-465
- 105 Rosen M.J.; The relationship of structure to properties in surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, *56*, 320-327
- 106 Meggle GmbH, Wasserburg; Produktspezifikation **2005**
- 107 Köhler P.; Zusatzstoffe sorgen für gleichmäßige Backqualität – Identifizierung backaktiver Komponenten in synthetischen Emulgatorgemischen. *ForschungsReport* **1999**, 18-21
- 108 Degussa AG; Zur Bedeutung und Existenz von Primärteilchen bei hochdispersen Stoffen. *Schriftenreihe Pigmente* **1984**, *60*
- 109 Degussa AG; *Technical Bulletin Fine Particles*, 31
- 110 Degussa AG; AEROSIL® in Pharmazie und Kosmetik. *Schriftenreihe Pigmente* **1992**, 49
- 111 Degussa AG; Produktspezifikation AEROSIL® 200
- 112 Degussa AG; SIPERNAT® Performance Silica
- 113 Degussa AG; Grundlagen von AEROSIL®. *Schriftenreihe Pigmente* *11*
- 114 Reijnders L.; Biological effects of nanoparticles used as glidants in powders. *Powder Technology* **2007**, *175*, 142-145
- 115 Physik Instrumente GmbH und Co.; *Operating Manual MS 38E* **1996**
- 116 Spahn A.; Rechenzentrum Universität Würzburg
- 117 Ringschergerät RST-01.pc. Betriebsanleitung
- 118 Jaser M.; Untersuchungen zur Wirkungsweise nanoskaliger Fließregulierungsmittel in der Tablettierung. *Dissertation* **2006**, Universität Würzburg
- 119 Ph. Eur. 5.00; 2.9.15 Schütt- und Stampfvolumen. Grundwerk **2005**; 301
- 120 Wipotech GmbH; *Technische Dokumentation Wägezelle Baureihe ZER* **1996**
- 121 Müller A.-K.; *Dissertation* voraussichtlich **2008**, Universität Würzburg
- 122 Pabel C.T.; *Dissertation* voraussichtlich **2008** Universität Würzburg
- 123 Kretzler K.; Eine neue Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern. *Dissertation* **2002**, Universität Würzburg

-
- 124 Althaus G.; Der modifizierte Auslauftrichter – Eine neue Methode zur Beurteilung der Potenz nanoskaliger Fließregulierungsmittel. *Dissertation* **2006**, Universität Würzburg
- 125 Zimmermann I., Eber M., Meyer K.; Nanomaterials as flow regulators in dry powders. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **2004**, *218(1)*, 51-102
- 126 Lohrmann M.; Adhäsionskräfte in interaktiven Mischungen für Pulverinhalatoren. *Dissertation* **2005**, Universität Düsseldorf
- 127 Cooper K., Ohler N., Gupta A., Beaudoin S.; Analysis of contact interactions between a rough deformable colloid and a smooth substrate. *Journal of colloid and interface science* **2000**, *222*, 63-74
- 128 Anstett I.; Untersuchungen zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln auf partikulärer Ebene. *Dissertation* **2001**, Universität Würzburg
- 129 Zimmermann I.; mündliche Mitteilung. Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie Universität Würzburg **2007**
- 130 Janssen H.A.; Versuche über Getreidedruck in Silozellen. *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure* **1895**, *59*, 1045-1049
- 131 Yu A.B., Hall J.S.; Packing of fine powders subjected to tapping. *Powder Technology* **1994**, *78*, 247-256
- 132 Heckel R.W.; An analysis of powder compaction. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **1961**, *221*, 1001-1008
- 133 Kawakita K., Lüdde K.-H., Some considerations on powder compression equations. *Powder Technology* **1970**, *4*, 61-68
- 134 Abdullah E.C., Geldart D.; The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technology* **1999**, *102*, 151-165
- 135 Valverde J.M., Castellanos A. E.; Effect of compaction history on the fluidization behaviour of fine cohesive powders. *Physical Review E* **2006**, *73*, 056310
- 136 Massimilla L., Donsi G.; Cohesive forces between particles in fluid-bed catalysts. *Powder Technology* **1976**, *15*, 253-260
- 137 Rietma K.; The dynamics of fine powders. *Elsevier, London* **1991**
- 138 Ohta K.M., Fuji M., Chikazawa M.; Effect of geometric structure of flow promoting agents on the flow properties of pharmaceutical powder mixture. *Pharmaceutical Research* **2003**, *20(5)*, 804-809

-
- 139 Naito M., Kondo A., Yokoyama T.; Applications of comminution techniques for the surface modification of powder materials. *Iron and Steel Institute of Japan International* **1993**, *9*, 915-924
- 140 Naito M., Yoshikawa M., Tanaka T., Kondo A.; Analysis of the powder composite by a mechanical method. *Journal of the Society of Powder Technology, Japan* **1992**, *29*, 434-439
- 141 Ranwei M., Shang H.; A contact model for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders. *KONA* **1997**, *15*, 132-140
- 142 Kurfeß D., Hinrichsen H., Zimmerman I.; Statistical model of the powder flow regulation by Nanomaterials. *Powder Technology* **2005**, *159*, 63-70
- 143 Lehmann M.J., Schmidt E.; Numerische Berechnung von van-der-Waals-Haftkräften zwischen beliebig strukturierten Partikeln. *Chemie Ingenieur Technik* **1998**, *70*, 1318-1321
- 144 Hiemenz, P.; Principles of colloid and surface chemistry. 2. Auflage, Marcel Dekker, New York **1986**
- 145 Haas U; Physik für Pharmazeuten und Mediziner. *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart* **2002**
- 146 Evans J.W.; Random and cooperative sequential adsorption. *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 1281-1329
- 147 Hinrichsen E.L., Feder J., Jøssang T.; Geometry of random sequential adsorption. *Journal of Statistical Physics* **1986**, *44*, 793-827
- 148 Adamczyk Z., Siwek B., Zembala M., Belouschek P.; Kinetics of localized adsorption of colloid particles. *Advances in Colloid and Interface Science* **1994**, *48*, 151-280
- 149 Adamczyk Z., Weronki P.; Application of the DLVO theory for particle deposition problems. *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *83*, 137-226
- 150 Tomassone M.S., Chaudhuri B., Faqih A., Mehrotra A., Muzzio F.J.; Discrete element simulation for fundamental process understanding. *Pharmaceutical Technology* **2005**
- 151 Alexander A.W., Chaudhuri B., Faqih A., Muzzio F.J., Davies C., Tomassone M.S.; Avalanching flow of cohesive powders. *Powder Technology* **2006**, *164*, 13-21