

Untersuchungen zum Einfluss der Mischintensität auf die Potenz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel

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



vorgelegt von
Stefanie Weber
aus Leverkusen

Würzburg 2009

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

IN DEN KLEINSTEN DINGEN
ZEIGT DIE NATUR DIE ALLERGRÖßTEN WUNDER

CARL VON LINNÉ
(1707 - 1778)

Meiner Familie

Danksagung

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

Mein Dank gilt allen, die mich während meiner Promotionszeit fachlich und privat unterstützt und somit einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei

- meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ingfried Zimmermann für seine Unterstützung und die mir überlassene Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit. Hilfreiche Diskussionen, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und insbesondere die sehr guten Rahmenbedingungen haben die Anfertigung der Dissertation erst ermöglicht.
- meinen Kollegen und ehemaligen Kollegen am Lehrstuhl, Frau Silke Heydt, Frau Wehad Ibrahim, Herrn Dirk Leutner, Frau Dr. Anne-Kathrin Müller, Herrn Christian Pabel, Frau Claudia Raffauf, Frau Dr. Joanna Ruppel, Frau Stefanie Schauer und Herrn Christoph Schlee für den offenen Wissensaustausch und den freundschaftlichen Umgang miteinander.
- Herrn Dr. Sascha Zügner, Frau Doris Motret und Frau Christine Schneider für die hervorragende Organisation des Praktikums Arzneiformenlehre II.
- Herrn Dr. Claus-Peter Drexel und Herrn Frank Heindl von der Evonik Degussa GmbH für die partnerschaftliche Kooperation und die produktiven Besprechungen.
- Herrn Prof. Dr. Georg Krohne, Frau Daniela Bunsen und Frau Claudia Gehrig von der Abteilung Elektronenmikroskopie am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften für die Hilfestellung bei der Anfertigung der REM-Aufnahmen.
- der Evonik Degussa GmbH für die freundlicherweise zur Verfügung gestellten nanostrukturierten Materialien.
- der Cerestar Deutschland GmbH für die Bereitstellung der Maisstärke.
- meinen Eltern, Geschwistern und Freunden für die fortwährende Motivation und Geduld sowie die uneingeschränkte Unterstützung im privaten Bereich. Insbesondere danke ich meinem Vater für die konstruktive Kritik nach dem gewissenhaften Korrekturlesen dieser Arbeit.

Publikationen

- I. WEBER, S., DREXEL, C.-P., ZIMMERMANN, I.: *Untersuchung des Einflusses verschiedener Mischbedingungen auf die Potenz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel in binären Pulvermischungen*. Gemeinsame Sitzung der ProcessNet-Fachausschüsse „Agglomerations- und Schüttguttechnik“, „Lebensmittelverfahrenstechnik“, „Mehrphasenströmungen“, „Partikelmess-technik“ und „Zerkleinern und Klassieren“, München (Weihenstephan/Freising), 10. - 14.03.2008.
- II. WEBER, S., DREXEL, C.-P., ZIMMERMANN, I.: *Investigation of the Influence of Mixing Conditions on the Potency of Nanoscaled Flow Regulators in Binary Powder Mixtures*. 6th World Meeting on Pharmaceutics, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Barcelona (Spanien), 7. - 10.04.2008.
- III. WEBER, S., DREXEL, C.-P., ZIMMERMANN, I.: *Einfluss der Mischintensität auf die Potenz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel*. Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens 2008, Würzburg, 02.12.2008.

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	THEORIE UND STAND DER FORSCHUNG	2
2.1	Schüttgüter - Definition und charakteristische Eigenschaften	2
2.2	Fließfähigkeit von Schüttgütern	5
2.3	Interpartikuläre Haftkräfte in Schüttgütern	7
2.3.1	Van-der-Waals-Kräfte	9
2.3.2	Elektrostatische Kräfte	12
2.3.3	Flüssigkeitsbrücken	14
2.4	Methoden zur Charakterisierung von Fließeigenschaften	16
2.5	Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf interpartikuläre Haftkräfte	23
2.5.1	Rauigkeitsmodelle	23
2.5.2	Fließregulierungsmittel	30
2.6	Herstellung nanostrukturierter Materialien	38
2.6.1	Hochdisperses Siliciumdioxid	38
2.6.2	Pigmentruß	40
3	ARBEITSHYPOTHESE	41
4	MATERIALIEN UND METHODEN	43
4.1	Materialien	43
4.1.1	Schüttgüter	43
4.1.2	Nanostrukturierte Materialien	46
4.2	Methoden	50
4.2.1	COULTER® LS 230	50
4.2.2	Siebturm Retsch AS 200 Control®	51
4.2.3	Feuchtigkeitswaage Moisture Analyzer HR73®	51
4.2.4	Herstellung der binären Pulvermischungen	52
4.2.5	Zugspannungstester	54
4.2.6	Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962	58
4.2.7	Bildanalysesystem KS 300©	58
4.2.8	Transmissionselektronenmikroskop (TEM-Kryoschnitte)	58

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 59

5.1 Charakterisierung der Trägermaterialien 59

- 5.1.1 Partikelgrößenbestimmung 59
- 5.1.2 Bestimmung des Agglomerationsverhaltens mittels Siebturm 61
- 5.1.3 Thermogravimetrische Feuchtebestimmung 63
- 5.1.4 Zugspannungswerte 64

5.2 Einfluss der Mischintensität auf den Zugspannungsverlauf 66

- 5.2.1 Zugspannungswerte 67
- 5.2.2 Oberflächenbelegung und Zugspannung 77

5.3 Wiederanstieg der Zugspannung 90

5.4 Einfluss der Konzentration des Fließregulierungsmittels 95

5.5 Fließregulierung weicher Materialien 98

- 5.5.1 Zugspannungswerte 98
- 5.5.2 Oberflächenstruktur 10 2

6 ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION 110

7 SUMMARY 115

8 ANHANG 119

8.1 Berechnung der Haftkraftminima 11 9

8.2 Oberflächenbelegung der Trägerpartikel 12 0

- 8.2.1 Durch ein Fließregulierungsmittel maximal belegbare Oberfläche 12 0
- 8.2.2 Belegung von Maisstärke 12 1
- 8.2.3 Belegung von DATEM (Charge I) 12 2

8.3 Rohdaten 123

- 8.3.1 Zugspannungsmessungen 12 3
- 8.3.2 Oberflächenbelegung 12 8

9 LITERATURVERZEICHNIS 133

Abkürzungen und Formelzeichen

A	Fläche [m ²]
A _H	Hamaker-Konstante [J]
CI	Carr-Index [-]
D	Durchmesser eines Schüttgutelements [m]
d	Durchmesser eines Pulverkegels [m]
F	Haftkraft [N]
F _{el}	elektrostatische Anziehungskraft [N]
F _{Fl}	Haftkraft einer Flüssigkeitsbrücke [N]
F _{vdW}	van-der-Waals-Kraft [N]
F _{vdW min}	Minimum der van-der-Waals-Kraft [N]
ff _c	Fließfähigkeit nach Jenike [-]
g	Gravitationskonstante = 9,81 [m/s ²]
H	Abstand zwischen zwei Kontaktpartnern [m]
H ₀	Haftabstand zwischen zwei Kontaktpartnern 0,4·10 ⁻⁹ [m]
HF	Hausner-Faktor [-]
h	halber Abstand zwischen zwei Kugeln [m]
h _P	Plancksche Konstante [Js]
h _S	Höhe eines Schüttgutkegels [m]
ħω	Lifshitz-van-der-Waals-Konstante [J]
L	Leistungsfähigkeit [min]
M	Molekulargewicht [g/mol]
N _A	Avogadro-Konstante = 6,02214199·10 ⁻²³ [mol ⁻¹]
n	Stichprobenumfang
p _K	Kapillardruck [Pa]
R	Radius einer Kugel [m]
r	Radius einer Rauigkeit [m]
r _{1,2}	Hauptkrümmungsradien der freien Oberfläche einer Flüssigkeitsbrücke [m]
rel. sdv	relative Standardabweichung [%]
rH	relative Luftfeuchtigkeit [%]
r _{min}	Rauigkeitsradius bei Haftkraftminimum [m]
sdv	empirische Standardabweichung
U	Kontaktpotenzial [V]

V_0	Schüttvolumen [m^3]
V_f	Stampfvolumen [m^3]
W	Wirksamkeit [Pa]
y	zurückgelegter Weg [m]
α	Brückenwinkel [$^\circ$]
α_1	Winkel [$^\circ$]
α_S	Schüttwinkel [$^\circ$]
β	Konstante [Jm^6]
ϵ_0	Influenzkonstante = $8,855 \cdot 10^{-12}$ [As/Vm]
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante [As/Vm]
Φ	Wechselwirkungspotenzial [J]
Φ_w	Wandreibungswinkel [$^\circ$]
γ	Grenzflächenspannung [N/m]
φ	Flächenladungsdichte [$e/\mu m^2$]
λ_p	Horizontallastverhältnis [-]
π	Kreiszahl [-]
Θ	Randwinkel [$^\circ$]
θ	Winkel [$^\circ$]
ρ	Feststoffdichte [kg/m^3]
ρ_b	Schüttgutdichte [kg/m^3]
σ	Normalspannung [Pa]
σ_1	Verfestigungsspannung [Pa]
σ_c	Druckspannung [Pa]
σ_h	Horizontalspannung [Pa]
σ_{kr}	kritische Normalspannung [Pa]
σ_v	Vertikalspannung [Pa]
τ	Schubspannung [Pa]
τ_{kr}	kritische Schubspannung [Pa]
τ_w	Wandschubspannung [Pa]
ϖ	mittlere Frequenz aus dem Absorptionsspektrum [s^{-1}]

1 Einleitung und Zielsetzung

In der pharmazeutischen Technologie kommt Schüttgütern eine große Bedeutung zu. In Form von Pulvern, Granulaten und Pellets stellen sie eigenständige Arzneiformen dar und treten darüber hinaus als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Tabletten und Kapseln auf.

Eine ausreichende Fließfähigkeit ist für die Handhabung pharmazeutischer Schüttgüter stets von großer Relevanz. Insbesondere bei der Produktion volumendosierter Arzneiformen wie Kapseln oder Tabletten sind Formulierungen mit guten Fließeigenschaften unabdingbar, um den Anforderungen der Pharmacopoeia hinsichtlich der Gleichförmigkeit des Gehalts und der Masse entsprechen zu können. Eine Tablettiermischung muss einwandfrei vom Fülltrichter in die Matrizen der Tablettenpresse rieseln, da es andernfalls zu Dosierungenauigkeiten oder Lufteinschlüssen während des Tablettiervorgangs kommen kann [1,2].

Während es in der Schüttgutmechanik üblich ist, Silos oder andere schüttguttechnische Apparate bei Kenntnis der jeweiligen rheologischen Eigenschaften entsprechend so auszulagern, dass keine Fließstörungen auftreten [3], muss in der pharmazeutischen Industrie die jeweilige Formulierung dahingehend entwickelt werden, dass mit den gegebenen Maschinen produziert werden kann. Den Pulvern und Granulaten wird häufig ein Fließverbesserer wie z. B. hochdispersive Kieselsäure zugesetzt, um deren Rieselfähigkeit zu erhöhen. Die Vorgehensweise erfolgt jedoch zum meist nach dem „trial and error“-Prinzip. Hierbei wird in der Regel ohne Berücksichtigung der jeweiligen Schüttguteigenschaften ein beliebiges Fließregulierungsmittel in einer Konzentration von 0,5–3% (m/m) eingesetzt. Die Art und Weise des Homogenisierungsprozesses findet zumeist kaum Beachtung.

Der prinzipielle Wirkmechanismus nanostrukturierter Fließverbesserer wurde in den vergangenen Jahren weitgehend aufgeklärt. Diese fungieren als Abstandhalter zwischen größeren Pulverpartikeln und setzen somit Haftkräfte im Schüttgut herab [4]. Es konnte gezeigt werden, dass sich im Verlauf des Mischvorgangs die fließregulierende Eigenschaft dieser Hilfsstoffe stetig verändert [5,6].

Für ein systematisches Vorgehen beim Einsatz von Fließregulierungsmitteln ist weitere Forschung notwendig, da zahlreiche weitere Einflussfaktoren noch nicht charakterisiert worden sind. In der vorliegenden Arbeit sollte besonderes Augenmerk auf der Bedeutung der Mischintensität für die fließregulierende Potenz nanostrukturierter Substanzen liegen. Des Weiteren sollte die Fließregulierung von Schüttgütern unterschiedlicher Materialhärte untersucht und miteinander verglichen werden.

2 Theorie und Stand der Forschung

2.1 Schüttgüter - Definition und charakteristische Eigenschaften

Schüttgüter sind Vielteilchensysteme, die aus einer dispersen festen inneren Phase und einer gasförmigen äußeren Phase bestehen, wobei sich die Einzelpartikel der festen Phase im Kontakt miteinander befinden. Zur Charakterisierung ihrer Eigenschaften betrachtet man nicht nur die Einzelpartikel, sondern das Gesamtverhalten des Systems. Hierbei werden die Gesetze der Kontinuumsmechanik angewandt. Die Formulierung einer geeigneten Kontinuumsmechanik erweist sich jedoch als problematisch, da Schüttgüter im Vergleich zu anderen wohl definierten Kontinua wie Newtonschen Flüssigkeiten, Hookeschen Festkörpern oder Gasen eine Sonderstellung einnehmen [1,2,7,8]. Sie können sich wie ein (unvollkommener) Festkörper verhalten, wie eine Flüssigkeit fließen oder wie ein Gas komprimiert werden.

In einer Flüssigkeit sind die Moleküle in alle Richtungen frei beweglich, sodass sich diese unter Einwirkung von Schubspannungen irreversibel deformieren lässt und in der Lage ist, sich dabei jeder angebotenen Form anzupassen. Eine Flüssigkeit überträgt im Ruhezustand horizontale Druckspannungen σ_h und ebensogroße vertikale Druckspannungen σ_v . Zugspannungen können jedoch nicht übertragen werden. Für ideale Flüssigkeiten gilt also:

$$\lambda_p = \frac{\sigma_h}{\sigma_v} = 1 \quad \text{Gl. 2.1}$$

Dabei wird λ_p als Horizontallastverhältnis oder auch Ruhedruckbeiwert bezeichnet. Ein elastischer Festkörper kann Zug-, Druck- oder Schubspannungen übertragen und unter deren Einwirkung reversibel deformiert werden, wird jedoch nicht zum Fließen gebracht. Im ruhenden Zustand werden durch die Eigenmasse des Körpers ausschließlich vertikale Druckspannungen σ_v auf die Unterlage übertragen, da Horizontalspannungen σ_h aufgrund der inneren Stabilität des Festkörpers abgefangen werden können. Für einen idealen Feststoff ist:

$$\lambda_p = \frac{\sigma_h}{\sigma_v} = 0 \quad \text{Gl. 2.2}$$

Im Unterschied zu Flüssigkeiten und Festkörpern, welche inkompressibel sind, ist die Dichte eines Schüttguts abhängig vom Spannungszustand. Unter Einwirkung ausreichend großer Schubspannungen kann es zum Fließen gebracht werden. Schüttgüter übertragen keine oder

nur sehr geringe Zugspannungen, können aber im Gegensatz zu Flüssigkeiten auch im ruhenden Zustand Druck- und Schubspannungen übertragen. Da Schüttgutpartikel unter vertikaler Belastung nur begrenzt horizontal ausweichen können, ist die horizontale Druckspannung σ_h stets kleiner als die vertikale Druckspannung σ_v . Das Horizontallastverhältnis eines Schüttguts kann durch folgende Ungleichung beschrieben werden:

$$0 < \lambda_p < 1 \quad \text{Gl. 2.3}$$

Die Vertikalspannung σ_v im Inneren einer Schüttgutsäule kann mit der Janssen-Gleichung (Gl. 2.4) abgeschätzt werden [9,10]. Hierbei betrachtet man den Gleichgewichtszustand eines scheibenförmigen Schüttgutelements mit dem Durchmesser D , der Dicke dx und der Schüttgutdichte ρ_b . τ_w bezeichnet in diesem Fall die Wandschubspannung, g die Erdbeschleunigung. Bei Kenntnis entsprechender Materialdaten kann das kritische Höhen/Durchmesser-Verhältnis einer Schüttgutsäule errechnet werden, ab dem ein Schüttgut nicht mehr fließt.

$$\frac{d\sigma_v}{dx} + \frac{4\tau_w}{D} = \rho_b \cdot g \quad \text{Gl. 2.4}$$

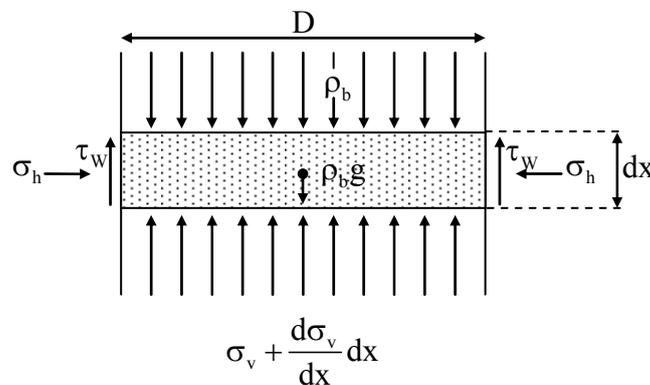


Abb. 2.1: Gleichgewicht eines scheibenförmigen Schüttgutelements, nach [10]

Das Verhältnis der Wandschubspannung τ_w zur Horizontalspannung σ_H entspricht dem Tangens des Wandreibungswinkels Φ_w , der unabhängig von der Höhe der Schüttgutsäule ist.

$$\tan \Phi_w = \frac{\tau_w}{\sigma_h} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Setzt man Gl. 2.1 und Gl. 2.5 in die Janssen-Gleichung (Gl. 2.4) ein, so erhält man:

$$\frac{d\sigma_v}{dx} + \frac{4}{D} \cdot \lambda_p \cdot \sigma_v \cdot \tan \Phi_w = \rho_b \cdot g \quad \text{Gl. 2.6}$$

Nach Trennung der Variablen und anschließender Integration folgt nach einigen weiteren Rechenschritten Gl. 2.7 als Lösung der inhomogenen Differentialgleichung:

$$\frac{\sigma_v}{\sigma_{v \max}} = 1 - \exp\left(-\frac{4x}{D} \cdot \lambda_p \cdot \tan \Phi_w\right) \quad \text{Gl. 2.7}$$

In Gl. 2.7 [2] wird der entscheidende Unterschied zwischen dem Fließverhalten von Flüssigkeiten und Schüttgütern verdeutlicht. Während bei einer Flüssigkeitssäule der hydrostatische Druck linear mit deren Höhe zunimmt, strebt die Vertikalspannung σ_v einer Schüttgutsäule auf einen Maximalwert $\sigma_{v \max}$ zu. Dieses Phänomen erklärt das Verhalten von Schüttgütern beim Ausfluss aus Vorratsgefäßen.

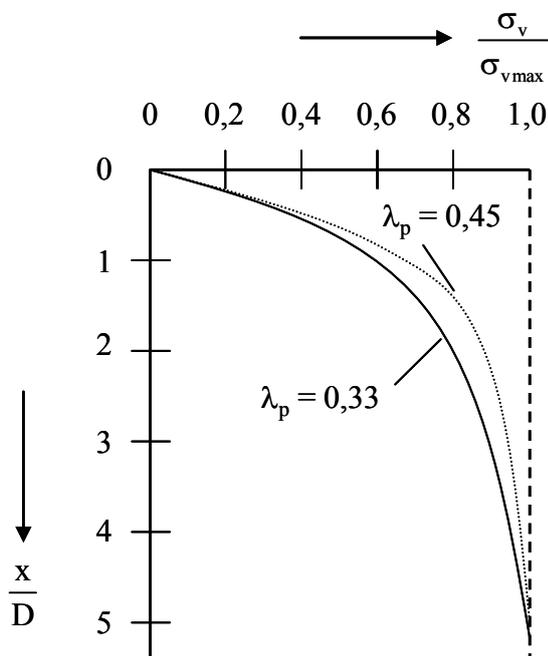


Abb. 2.2: Dimensionslose Darstellung der Janssen-Gleichung, $\Phi = 30^\circ$, nach [2]

ab dem ein Schüttgut nicht mehr fließt, wird umso früher erreicht, je stärker die Brücken sind.

Abb. 2.2 illustriert den Verlauf der auf den Maximalwert bezogenen Vertikalspannung $\sigma_v/\sigma_{v \max}$ in Abhängigkeit von dem Höhen/Durchmesser-Verhältnis einer Schüttgutsäule. Für $\lambda_p = 0,33$ wird bei einem x/D -Verhältnis von 4 bereits 90 % der maximalen Vertikalspannung erreicht. Kommt es infolge interpartikulärer Haftkräfte innerhalb einer Schüttgutsäule zur Ausbildung von Brücken, die unter der Vertikalspannung nicht einbrechen, so wird der Pulverfluss zum Erliegen kommen, wenn die Schüttgutsäule das Vierfache ihres Durchmessers überschreitet. Das kritische Höhen/Durchmesser-Verhältnis

2.2 Fließfähigkeit von Schüttgütern

Ein Schüttgut wird als „frei fließend“ bezeichnet, wenn es ohne mechanischen Aufwand zum Fließen gebracht werden kann. Viele feinkörnige Schüttgüter verhalten sich jedoch kohäsiv. Die Fließfähigkeit wird maßgeblich durch das Verhältnis der Gewichtskraft der Schüttgutpartikel zu den interpartikulären Haftkräften bestimmt. Erst wenn die Gewichtskraft der Partikel die interpartikulären Haftkräfte übersteigt, beginnt ein Schüttgut frei zu fließen. Hierbei spielt die Partikelgröße eine entscheidende Rolle. Ein Material kann im grobkörnigen Zustand eine sehr gute Fließfähigkeit aufweisen, während es fein vermahlen nicht fließt [10]. Die Ursache dafür ist, dass die Gewichtskraft mit der dritten Potenz des Partikelradius zunimmt, die Haftkraft jedoch proportional zum Radius ist (vgl. 2.3).

Um quantitative Aussagen über die Fließeigenschaften treffen zu können, wird in der Schüttgutmechanik üblicherweise der ff_c -Wert verwendet. Diese von Jenike [11,12] eingeführte Kenngröße ist als Verhältnis von Verfestigungsspannung σ_1 zu Druckfestigkeit σ_c definiert.

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Das Schüttgut wird hierzu in einen Hohlzylinder eingefüllt und zunächst in vertikaler Richtung belastet. Nach Wegnahme der Verfestigungsspannung wird der Hohlzylinder entfernt und die Schüttgutprobe einer Druckfestigkeit ausgesetzt. Sobald die schüttgutspezifische Fließgrenze erreicht ist, kommt es zum Bruch der Probe, d.h. zum Fließen.

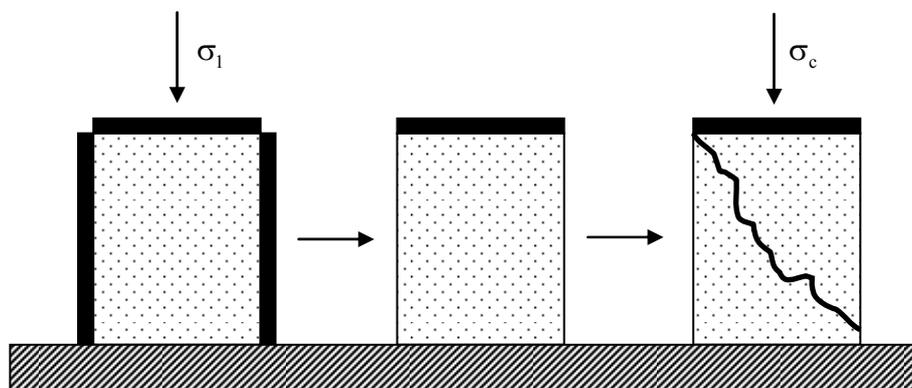


Abb. 2.3: Gedankenmodell zur Druckfestigkeit, nach [3]

Die Fließfähigkeit ff_c ist um so besser, je kleiner die Druckfestigkeit im Verhältnis zu r Verfestigungsspannung ist. Jenike schlug dazu folgende Einteilung vor:

$ff_c < 2$	sehr kohäsiv
$2 < ff_c < 4$	kohäsiv
$4 < ff_c < 10$	leicht fließend
$10 < ff_c$	frei fließend

Da die Ergebnisse eines in Abb. 2.3 dargestellten einachsigen Druckversuchs nur schwer reproduzierbar sind, entwickelte Jenike zur Bestimmung der Fließfähigkeit ein nach ihm benanntes Schergerät, die Jenike-Scherzelle (vgl. 2.4).

2.3 Interpartikuläre Haftkräfte in Schüttgütern

Interpartikuläre Haftkräfte in Haufwerken können durch van-der-Waals-Wechselwirkungen, elektrostatische Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, formschlüssige Bindungen sowie Flüssigkeits- und Festkörperbrücken bedingt werden. Die Stärke der einzelnen Kraftarten ist von weiteren Faktoren wie der Partikelgröße und dem Abstand der Partikel zueinander abhängig.

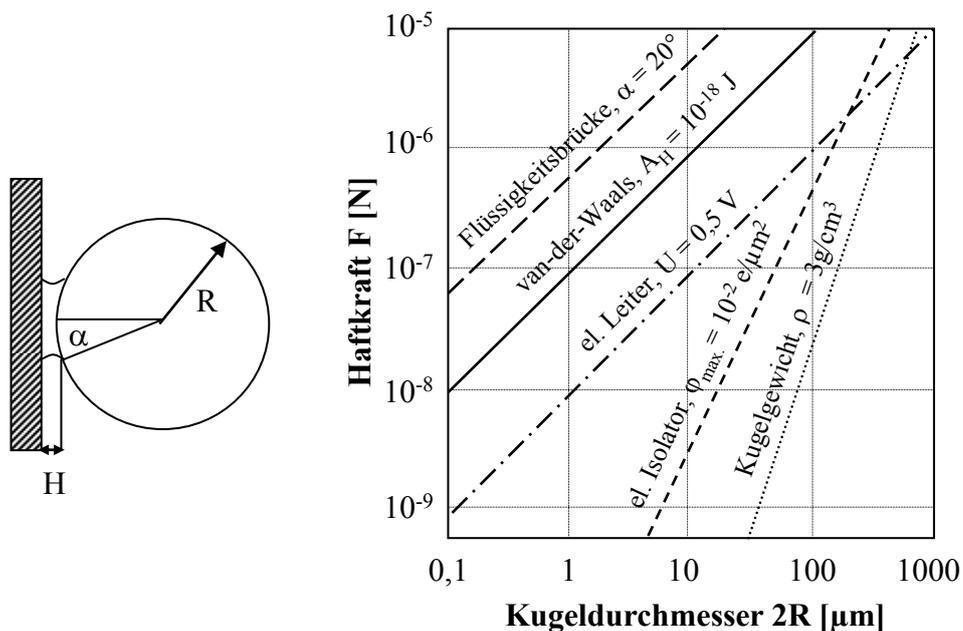


Abb. 2.4: Haftkräfte am Kugel-Platte-Modell, nach Rumpf [13]

Betrachtet man die Haftkräfte zwischen einer Kugel mit dem Radius R , die sich im Kontaktabstand zu einer Platte befindet (Kugel-Platte-Modell), so ist zu beobachten, dass mit steigendem Kugeldurchmesser die anziehenden Kräfte eines elektrischen Isolators mit der zweiten Potenz, die der anderen Krafttypen hingegen linear zunehmen. Das Gewicht der Kugel nimmt jedoch mit der dritten Potenz des Kugeldurchmessers zu. Damit steigender Partikelgröße das Verhältnis von interpartikulären Haftkräften zur Gravitationskraft kleiner wird, ist eine Zunahme der Festhaftfähigkeit zu verzeichnen (vgl. 2.2). Für feinkörnige Schüttgüter mit Partikelgrößen bis ca. $100 \mu\text{m}$ dominieren Haftkräfte durch Flüssigkeitsbrücken und van-der-Waals-Wechselwirkungen. Im Vergleich dazu ist die Bedeutung von elektrostatischen Haftkräften und der Gewichtskraft der Partikel verhältnismäßig gering.

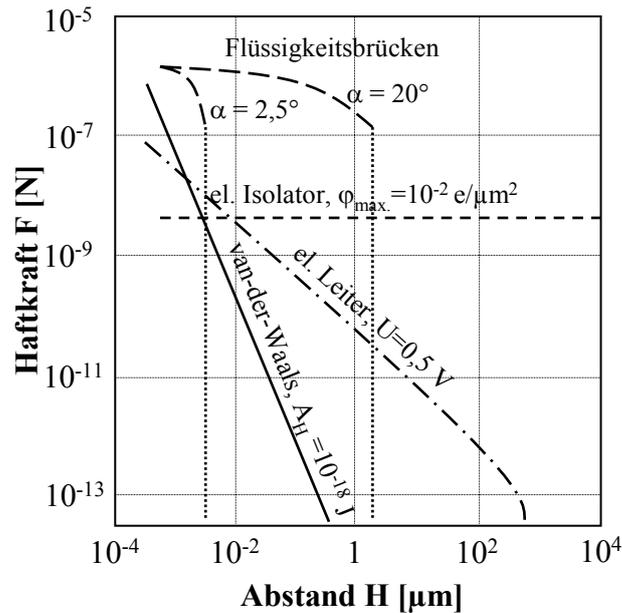


Abb. 2.5: Haftkräfte in Abhängigkeit vom Abstand H , nach Rumpf [13]

In Abb. 2.5 wird anhand des Kugel-Platte-Modells der Einfluss des Abstands zwischen zwei Partnern auf die Größe der interpartikulären Haftkraft verdeutlicht. Die Kraft von Flüssigkeitsbrücken ist bei entsprechend kurzen Haftabständen am größten. Werden die Kontaktpartner voneinander entfernt, so führt dies nach Überschreiten eines bestimmten Trennungsabstands zu einem abrupten Abreißen der Flüssigkeitsbrücke, die Haftkraft fällt dann rasch auf Null ab. Die Reichweite von van-der-Waals-Kräften ist mit etwa 100 nm sehr gering. Ihre Größe hängt stark vom Abstand der Kontaktpartner zueinander ab und ist um so größer, je näher sie in Kontakt treten. Elektrostatische Kräfte können in Schüttgütern beispielsweise infolge von Reibung durch falsche Handhabung auftreten. Im Vergleich zu Flüssigkeitsbrücken und van-der-Waals-Kräften ist ihr Einfluss insbesondere bei kurzen Kontaktabständen geringer, sie besitzen allerdings die größte Reichweite. Da es sich in der vorliegenden Arbeit bei den untersuchten Schüttgütern um trockene Pulver handelt und davon ausgegangen wird, dass keine elektrostatische Aufladung stattfindet, wird die Kohäsion hier maßgeblich durch van-der-Waals-Kräfte bestimmt.

Im Folgenden soll ausführlicher auf die einzelnen interpartikulären Haftkräfte eingegangen werden.

2.3.1 Van-der-Waals-Kräfte

Van-der-Waals-Kräfte beruhen auf Wechselwirkungen zwischen Dipolmomenten von Atomen und Molekülen. Sie stellen die universellste Bindungsart dar, da sie praktisch immer existent sind. Van-der-Waals-Kräfte sind stets anziehend, ihre Reichweite ist jedoch verhältnismäßig gering [14].

Diese Molekularkräfte lassen sich in unterschiedliche Bestandteile zerlegen: Einen Debyeschen, Keesom'schen und Londonschen Anteil. Debye-Kräfte, auch als Debyescher Induktionseffekt bezeichnet, treten zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol, Keesom-Kräfte zwischen zwei permanenten Dipolen auf (Keesom'scher Richteffekt). Kräfte zwischen zwei induzierten Dipolen werden als London-Kräfte bezeichnet (Londonsche Dispersion). Sie sind in jedem Fall vorhanden und machen den größten Teil der Gesamtwechselwirkung aus [2,15].

Das Gesamtwechselwirkungspotenzial Φ ist für Molekülabstände unter 100 nm umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstands H [16].

$$\Phi = -\beta \cdot H^{-6} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Für größere Abstände nimmt das Potenzial aufgrund von Retardierung schneller mit dem Abstand ab [17]. Da die van-der-Waals-Wechselwirkungen für diese Abstände bereits vernachlässigbar klein sind, ist dies jedoch nicht von Bedeutung [14].

Zur Berechnung der van-der-Waals-Kräfte existieren zwei unterschiedliche Ansätze: Die *mikroskopische* Theorie nach Hamaker [18] und die *makroskopische* Theorie nach Lifshitz [19]. Bei der mikroskopischen Theorie nach Hamaker wird die Summe der paarweisen Wechselwirkungen zwischen allen Atomen oder Molekülen zweier Körper betrachtet. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Kräfte zwischen den Molekülen beider Körper additiv verhalten. Die Stoffeigenschaften können in einer materialspezifischen Konstante, der Hamaker-Konstante A_H zusammengefasst werden:

$$A_H = \left(\frac{\rho \cdot N_A \cdot \pi}{M} \right)^2 \cdot \beta \quad \text{Gl. 2.10}$$

Hierbei wird durch den Term $\rho N_A / M$ die Gesamtzahl der in Wechselwirkung tretenden Moleküle eines Materials mit der Stoffdichte ρ und dem Molekulargewicht M ausgedrückt. Die Größenordnung von A_H liegt in einem Bereich von 10^{-20} bis 10^{-18} Joule.

Der Ansatz nach Lifshitz betrachtet nicht die molekulare Struktur zweier Haftpartner, sondern deren optische Eigenschaften. Hierbei werden die Wechselwirkungen zwischen makroskopischen Körpern aus der Energiedissipation der elektromagnetischen Felder, welche sich von den Körpern in die Umgebung ausbreiten, berechnet. Die maßgebliche Stoffkonstante ist hier die sogenannte Lifshitz-van-der-Waals-Konstante $\hbar\omega$, deren Größenordnung zwischen 0,1 und 10 Elektronenvolt ($1,6 \cdot 10^{-20}$ - $1,6 \cdot 10^{-18}$ J) liegt, wobei die Plancksche Konstante $h_p = 6,626 \cdot 10^{-24}$ Js beträgt.

$$\hbar\omega = \frac{h_p}{2\pi} \cdot \omega \quad \text{Gl. 2.11}$$

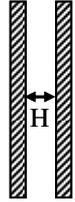
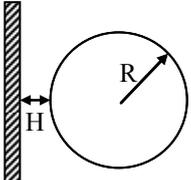
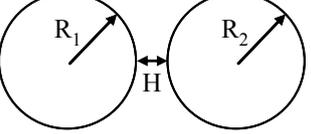
Zwischen A_H und $\hbar\omega$ besteht folgender Zusammenhang:

$$\hbar\omega = \frac{4}{3} \pi \cdot A_H \quad \text{Gl. 2.12}$$

Obwohl der Ansatz nach Lifshitz physikalisch sinnvoller ist, wird im Allgemeinen der Ansatz nach Hamaker angewandt, da sich letzterer besser auf reale Systeme übertragen lässt [20,21]. Eine Berechnung der van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei ideal glatten, starren Körpern ist für unterschiedliche Modellgeometrien möglich. In Tab. 2.1 sind die Gleichungen für die idealisierten Modelle Platte-Platte, Kugel-Platte und Kugel-Kugel zusammengefasst.

Aus Gl. 2.13 bis Gl. 2.18 geht hervor, dass die maximale Haftkraft bei minimalem Abstand H_0 der Körper zu einander erreicht wird. Durch die Überlagerung der van-der-Waals-Anziehung mit der Bornschen Abstoßungskraft besteht jedoch auch bei Kontakt ein bestimmter Berührungsabstand, sodass die van-der-Waals-Kräfte nicht unendlich werden, sondern einem Maximum entgegenstreben [14]. Nach Krupp [22] beträgt dieser Kontaktabstand näherungsweise $H_0 = 0,4$ nm, sollte jedoch als Anpassungswert zwischen Theorie und Praxis aufgefasst werden.

Tab. 2.1: Berechnung der van-der-Waals-Kraft nach Hamaker und Lifshitz [14,23]

Modellgeometrie	Hamaker-Theorie	Lifshitz-Theorie
 <p data-bbox="308 593 470 627">Platte-Platte</p>	$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H \cdot A}{6\pi \cdot H^3}$ <p data-bbox="746 533 842 566">Gl. 2.13</p>	$F_{\text{vdW}} = -\frac{\hbar\omega}{8\pi^2 \cdot H^3}$ <p data-bbox="1153 533 1249 566">Gl. 2.14</p>
 <p data-bbox="308 969 470 1003">Kugel-Platte</p>	$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H \cdot R}{6H^2}$ <p data-bbox="746 936 842 969">Gl. 2.15</p>	$F_{\text{vdW}} = -\frac{\hbar\omega \cdot R}{8\pi \cdot H^2}$ <p data-bbox="1153 936 1249 969">Gl. 2.16</p>
 <p data-bbox="308 1373 470 1406">Kugel-Kugel</p>	$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H}{6H^2} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$ <p data-bbox="746 1350 842 1384">Gl. 2.17</p>	$F_{\text{vdW}} = -\frac{\hbar\omega}{8\pi H^2} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}$ <p data-bbox="1153 1350 1249 1384">Gl. 2.18</p>

2.3.2 Elektrostatische Kräfte

Elektrostatische Anziehungskräfte resultieren aus gegenpoligen elektrischen Ladungen zweier Teilchen. Diese Ladungen entstehen einerseits durch Übertritt von Elektronen bei Partikelkontakt (Kontaktpotenzial), können aber auch bei schwach leitfähigen Partikeln als Überschussladung aufgrund ihrer Vorgeschichte vorhanden sein [14,23,24].

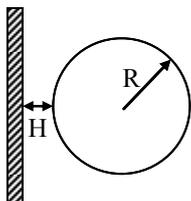
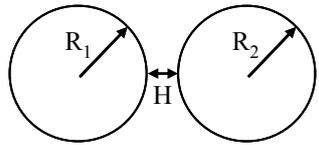
Das Kontaktpotenzial ist von Stoff- und Oberflächeneigenschaften der Partikel abhängig. Bei elektrischen Leitern ist es stets größer als bei Isolatoren, da sich die Ladungen hier im Kontaktbereich konzentrieren. Ursache für die Entstehung eines Kontaktpotenzials ist die unterschiedliche Elektronenaustrittsarbeit zweier Festkörper. Die Elektronen wandern bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands vom Körper mit der kleineren Elektronenaustrittsarbeit in den Körper mit der größeren Elektronenaustrittsarbeit, welcher sich dann negativ auflädt. Hierbei entstehen Potenzialdifferenzen von $U = 0,1 - 0,7 \text{ V}$.

Überschussladungen treten insbesondere bei Nichtleitern infolge von Reibung, Zerkleinerung oder Elektronen-Adsorption auf. Die maximale Ladungsdichte beträgt $\varphi_{\max} = \text{ca. } 100 \text{ e}/\mu\text{m}^2$.

Die Anziehungskraft zwischen zwei gegenpoligen Teilchen kann nach dem Coulombschen Gesetz berechnet werden. Voraussetzung für dessen Gültigkeit ist jedoch eine gleichverteilte Oberflächenladung auf der Festkörperoberfläche. In Tab. 2.2 sind die Haftkraftbeziehungen für die Modellfälle Platte/Platte, Kugel/Platte und Kugel/Kugel zusammengestellt, wobei ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den Haftpartnern (im Vakuum: $\epsilon = 0$), ϵ_0 die Influenzkonstante ($\epsilon_0 = 8,855 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$), U das Kontaktpotenzial, und φ_1, φ_2 die Flächenladung ($\varphi_{\max} = 100 \text{ e}/\mu\text{m}^2$, wobei $1 \text{ e} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$) bezeichnen.

Aus Gl. 2.19 bis Gl. 2.24 wird ersichtlich, dass die Abstandsabhängigkeit bei elektrostatischen Haftkräften viel geringer ist als bei van-der-Waals-Kräften (vgl. Tab. 2.1). Daraus resultiert die wesentlich größere Reichweite und Dominanz elektrostatischer Kräfte bei größeren Haftabständen im Vergleich zu van-der-Waals-Kräften (vgl. Abb. 2.5).

Tab. 2.2: Berechnung der elektrostatischen Haftkräfte für elektrische Leiter und Isolatoren [23]

Modellgeometrie	Elektrischer Leiter	Elektrischer Isolator
 <p>Platte/Platte</p>	$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot U^2 \cdot \frac{1}{H^2}$ <p>Gl. 2.19</p>	$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varphi_1 \cdot \varphi_2}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}$ <p>Gl. 2.20</p>
 <p>Kugel/Platte</p>	$F_{\text{el}} = \pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot U^2 \cdot \frac{R}{H}$ <p>Gl. 2.21</p>	$F_{\text{el}} = \frac{2\pi}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot R^2$ <p>Gl. 2.22</p>
 <p>Kugel/Kugel</p>	$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \pi \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot U^2 \cdot \frac{R}{H}$ <p>Gl. 2.23</p>	$F_{\text{el}} = \frac{\pi}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{\varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot R^2}{\left(1 + \frac{H}{R_1 \cdot R_2}\right)^2}$ <p>Gl. 2.24</p>

2.3.3 Flüssigkeitsbrücken

Flüssigkeitsbindungen können für die Kohäsion eines Schüttguts eine dominierende Rolle spielen. Sie entstehen aufgrund von freibeweglicher Flüssigkeit an der Oberfläche zweier Haftpartner. Bei entsprechend hoher relativer Luftfeuchtigkeit treten Flüssigkeitsbrücken auch bei vermeintlich trockenen Schüttgütern infolge von Kapillarkondensation auf [14,25,26]. Die Grenzflächenspannung γ bewirkt an der Berührungslinie zwischen Feststoffoberfläche und Flüssigkeitsbrücke stets anziehende Randkräfte.

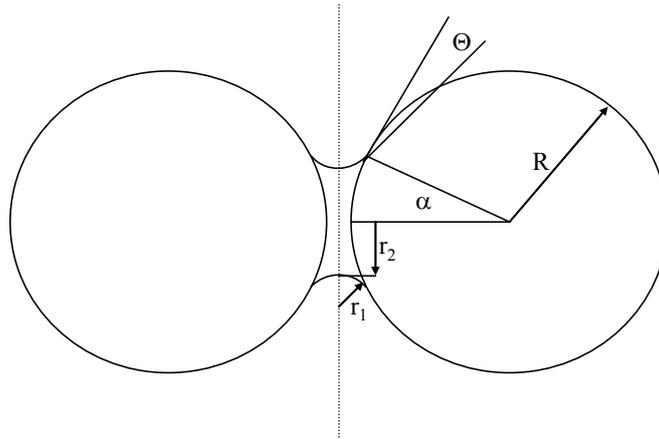


Abb. 2.6: Kapillarkräfte in einer Flüssigkeitsbrücke

Bei gekrümmter Flüssigkeitsoberfläche stellt sich der Kapillardruck p_K ein, der unter Berücksichtigung der Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 der freien Oberfläche einer Flüssigkeitsbrücke nach der Laplace-Gleichung (Gl. 2.25) berechnet werden kann.

$$p_K = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Gl. 2.25}$$

Im Falle konkaver Krümmungen entsteht ein Unterdruck, woraus ebenfalls eine anziehende Kraft resultiert. Die Haftkraft zwischen zwei Kugeln ergibt sich aus der Summe von Randkraft und Kapillarkraft [14]. Bei minimalem Abstand wird die Adhäsionskraft maximal. Eine Vergrößerung des Haftabstandes resultiert in einer Dehnung der Brücke, welche bei Erreichen eines kritischen Abstands zum Reißen führt. Für einen theoretischen Abstand von $H = 0$ lässt sich die Haftkraft F_{FI} nach Gl. 2.26 [25] berechnen, wobei Θ der Randwinkel ist.

$$F_{FI} = \frac{4\pi \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta}{R_1 + R_2} \quad \text{Gl. 2.26}$$

Für weitere Modellgeometrien führte Schubert [27] umfangreiche Berechnungen durch. Bei der Abstandsabhängigkeit der Haftkräfte muss zwischen großen und kleinen, durch

Kapillarkondensation entstandenen Brücken unterschieden werden, da die Stabilität von Flüssigkeitsbrücken stark von der Menge der Flüssigkeit abhängig ist. Für große Brückenwinkel ($\alpha \approx 20^\circ$) gibt es mit zunehmendem Abstand zunächst nur geringe Veränderungen der Haftkraft (vgl. Abb. 2.5). Kleine Brücken mit Brückenwinkeln von $\alpha \approx 2,5^\circ$ reißen jedoch schon bei geringer Abstandsvergrößerung schnell ab, ihre Reichweite ist somit äußerst gering [23].

2.4 Methoden zur Charakterisierung von Fließeigenschaften

In der Literatur finden sich zahlreiche Messmethoden zur Untersuchung des Fließverhaltens von Schüttgütern. Dieses Kapitel soll einen Überblick über die am häufigsten zitierten Methoden zur Charakterisierung der Fließeigenschaften von Schüttgütern geben, erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Das Standard-Messgerät der Schüttguttechnik, mit dem der ϕ_c -Wert, die von Jenike eingeführte Kenngröße für die Fließfähigkeit, ermittelt werden kann, ist die nach ihm benannte Jenike-Scherzelle [11,12] (vgl. 2.2). Eine Beurteilung neuer Messverfahren erfolgt häufig anhand ihrer Übereinstimmung mit dem Jenike-Schergerät [3]. Die Scherzelle besteht aus einer unteren stationären Basis (Sockel und Bodenring) und einem oberen beweglichen Ring gleichen Durchmessers, welche gegeneinander verschiebbar sind.

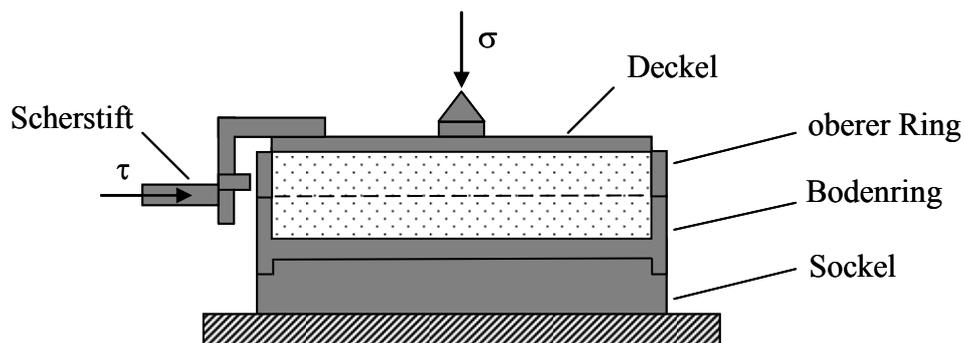


Abb. 2.7: Scherzelle (Jenike Schergerät)

Zur Messung wird die Probe in die Scherzelle eingefüllt und analog zum einachsigen Druckversuch zunächst durch Anlegen einer definierten Normalspannung σ (Verfestigungsspannung) vertikal belastet. Mittels einer Drehbewegung des Deckels erzielt man eine stabile Anordnung der Schüttgutpartikel. Durch die anliegende Normalspannung kann die Probe bis zu einer minimalen Porosität verfestigt werden. Dieser Zustand wird auch als „kritisch verfestigt“ bezeichnet. Die entscheidende Normalspannung, die zur kritischen Verfestigung führt, ist die kritische Normalspannung σ_{kr} . Bei Anlegen der kritischen Normalspannung σ_{kr} wird über den Scherstift eine Schubspannung τ auf den oberen Ring übertragen, wobei dieser horizontal gegen den fixierten Bodenring verschoben wird. Das Schüttgut wird hierbei zunächst elastisch verformt und beginnt ab Erreichen einer bestimmten Schubspannung τ_{kr} entlang der Trennebene zwischen oberem Ring und Bodenring stationär zu fließen. Der Schervorgang, der zum stationären Fließen führt, ist das „Anscheren“.

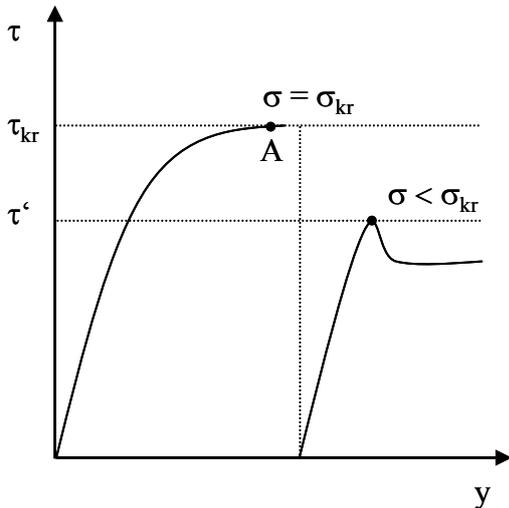


Abb. 2.8: Schubspannungs-Weg-Diagramm

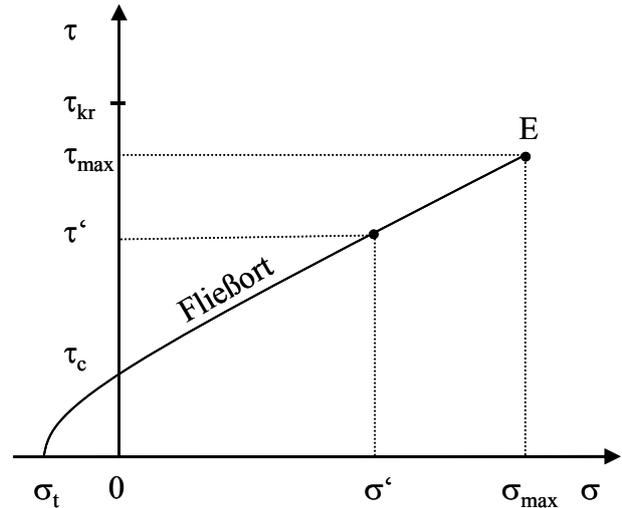


Abb. 2.9: Konstruktion eines Fließorts (σ-τ-Diagramm)

Man trägt die erforderliche Schubspannung τ über den zurückgelegten Weg y auf (Abb. 2.8) und registriert das Wertepaar $(\sigma_{kr} \tau_{kr})$. Bei weiteren Messungen wird zunächst mit der kritischen Normalspannung σ_{kr} angesichert, um in den Proben eine einheitliche „Vorgeschichte“ zu erzeugen. Anschließend sichert man die Probe bei verringerten Normalspannungen $\sigma < \sigma_{kr}$ bis zum Punkt des beginnenden Fließens, was auch als „Abscheren“ bezeichnet wird. Die bei unterschiedlichen Normalspannungen ermittelten Wertepaare $(\sigma \tau)$ werden in einem σ - τ -Diagramm dargestellt (Abb. 2.9). Verbindet man die Punkte des beginnenden Fließens, so wird der sogenannte Fließort erhalten. Dieser endet im Punkt E mit dem Wertepaar $(\sigma_{max} \tau_{max})$. Der Schnittpunkt zwischen Fließort und σ -Achse wird als Kohäsion τ_c bezeichnet. Die Fließortkurve endet in der Zugfestigkeit σ_t bei negativen Normalspannungen.

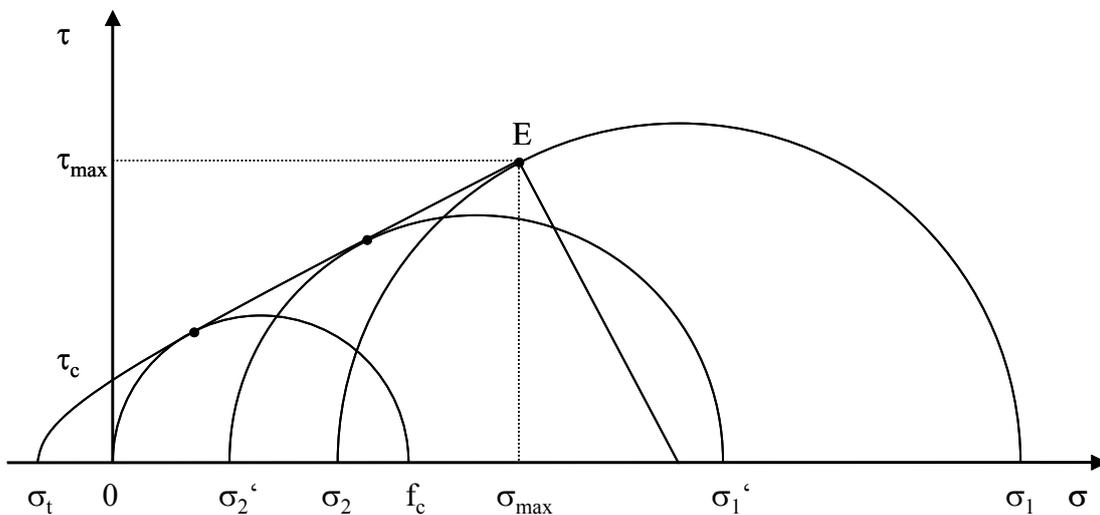


Abb. 2.10: Mohrsche Spannungskreise

Die Schüttguteigenschaften beschreibenden Größen werden durch Einzeichnen Mohrscher Spannungskreise in das σ, τ -Diagramm ermittelt (vgl. Abb. 2.10). Der Fließort ist in einem Punkt (σ, τ) Tangente an dem Mohr-Kreis des entsprechenden Wertepaars (σ, τ) . Errichtet man im Punkt (σ, τ) auf dem Fließort das Lot, so kennzeichnet der Schnittpunkt des Lots mit der Normalspannungsachse den Mittelpunkt des zu diesem Wertepaar gehörenden Mohr-Kreises. In den Schnittpunkten eines Mohr-Kreises mit der Abszisse können die Normalspannungen σ_1, σ_2 abgelesen werden, bei denen die Schubspannung den Wert Null hat. Diese werden auch Hauptspannungen genannt. Die größte Hauptspannung des Mohrkreises, dessen kleinste Hauptspannung den Wert 0 hat, definiert die Druckfestigkeit σ_c . Die größte Hauptspannung des Mohrkreises, auf dem der Endpunkt E des Fließorts liegt, ist die Verfestigungsspannung σ_1 . Die Fließfähigkeit ff_c kann nun nach Gl. 2.5 aus dem Quotienten dieser Parameter berechnet werden [2].

Neben der Scherzelle nach Jenike existieren weitere Typen mit ähnlichem Messprinzip wie Ringscherzellen [28], Torsionsschergeräte [29] oder biaxiale Schertester [30], um nur einige Beispiele zu nennen. Eine Übersicht dazu bieten Schwedes [31] und Schulze [32]. Der entscheidende Vorteil der Scherzellmethode ist, dass aufgrund definierter Porositäten der Proben ein hoher Grad an experimenteller Kontrolle herrscht. Dies ist von Bedeutung, da das Fließverhalten eines Schüttguts stets von dessen „Vorgeschichte“ abhängt. Je nachdem wie es transportiert und gelagert wurde, kann ein Schüttgut unterschiedlich stark verdichtet sein, woraus variierende Fließeigenschaften resultieren. Im Vergleich zu anderen Methoden sind die Scherzellmessungen jedoch zeitaufwändig, benötigen erhebliche Materialmengen und erfordern zudem qualifiziertes Personal, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. In der pharmazeutischen Industrie werden deshalb häufig alternative Prüfmethoden zur Charakterisierung der Fließeigenschaften von Schüttgütern angewandt.

Dem Europäischen Arzneibuch wurde im Mai 2006 mit dem 3. Nachtrag zur 5. Ausgabe [33] ein neues Kapitel über das Fließverhalten von Pulvern hinzugefügt (Ph. Eur. 5.3/2.09.36.00). Die Arzneibuch-Kommission reagierte hiermit auf Kritik an der Aussagekraft des bisher aufgeführten Fließfähigkeitstests [34]. Während im Grundwerk 2005 [35] als einzige Prüfung lediglich die Auslaufzeit aus einem Trichter erwähnt wird (Ph. Eur. 5.0/2.09.17.00), sind in der aktuell gültigen Ausgabe folgende Methoden beschrieben:

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

Die Bestimmung des Schüttwinkels ist eine einfache und schnelle Methode um die Fließeigenschaften von Pulvern zu charakterisieren. Das zu untersuchende Material wird hierzu in einen zunächst verschlossenen Trichter eingefüllt. Nach Freigabe der Öffnung fließt es auf eine ebene Unterlage aus, wobei ein Schüttkegel entsteht, dessen Steilheit von der Kohäsivität des Materials abhängt.

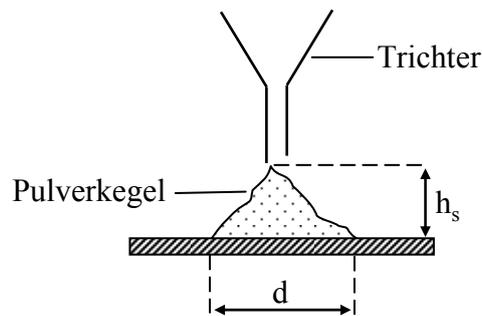


Abb. 2.11: Auslauftrichter

Der Schüttwinkel α_s errechnet sich über die Höhe h_s und den Durchmesser der Grundfläche d nach folgender Gleichung:

$$\tan(\alpha_s) = \frac{h_s}{0,5 \cdot d} \quad \text{Gl. 2.27}$$

Eine Einteilung des Fließverhaltens nach dem Schüttwinkel liefert Carr [36]. Der Schüttwinkel ist jedoch keine intrinsische Eigenschaft des Materials, sondern hängt stark von der verwendeten Methode zur Herstellung des Pulverkegels ab. Es existieren zahlreiche Varianten der zuvor beschriebenen Methode, wie z.B. der Schüttwinkel nach Abfließen (Auslaufwinkel) oder der dynamische Schüttwinkel [32]. Das Ergebnis ist insbesondere bei kohäsiven Schüttgütern schwer reproduzierbar, da es während der Versuchsdurchführung zu Verdichtung des Materials kommen kann, und der Kegel häufig durch Aufprall des herabfallenden Pulvers verformt wird. Zur Bestimmung des Kompressibilitätsindex CI [36], auch Carr-Index genannt, und des Hausner-Faktors HF [37] ermittelt man das Schüttvolumen V_0 und das endgültige Stamfvolumen V_f eines Pulvers, bei dem sich das Volumen des Materials durch weiteres Stampfen nicht mehr verändert. Während gut fließende Schüttgüter beim Stampfen nur eine geringe Volumenreduktion erfahren, ist die Differenz zwischen V_0 und V_f bei kohäsiven Materialien verhältnismäßig groß. Eine Einteilung zur Bewertung des Fließverhaltens nach dem Kompressibilitätsindex bzw. Hausner-Faktor findet sich ebenfalls bei Carr [36].

Die Kenngrößen werden folgendermaßen berechnet:

$$CI = 100 \cdot \frac{V_0 - V_f}{V_0} \quad \text{Gl. 2.28}$$

$$HF = \frac{V_0}{V_f} \quad \text{Gl. 2.29}$$

Zur Bestimmung des Fließens durch eine Düse existieren zahlreiche Methodenvarianten, wobei das Ergebnis wiederum stark von den gewählten experimentellen Parametern abhängt. Die wichtigsten Variablen sind: Durchmesser und Form der Düse, Art des Gefäßmaterials sowie Durchmesser und Höhe der Pulverschüttung oberhalb der Düse. Die Messung der Durchflussrate kann in einzelnen Zeitintervallen oder kontinuierlich, masse- oder volumenbezogen bestimmt werden. Bei der Ermittlung des „kritischen Durchmessers“ wird der kleinste Durchmesser einer Düse bestimmt, durch die noch Pulver fließt [38,39]. Während die Durchflussrate bei frei fließenden Materialien zum eist gut reproduzierbar ist, eignet sich die Methode für kohäsive Pulver nur bedingt, da der Pulverfluss aufgrund von Brückenbildungen rasch zum Erliegen kommt (vgl. Janssen-Gleichung 2.1). Eine Möglichkeit zur Erleichterung des Pulverflusses aus dem Gefäß ist der Einsatz von Vibratoren [33]. Der Modifizierte Auslauftrichter nach Kretzler [40], optimiert von Althaus [41], verfügt über spezielle Rührer, die als Austragshilfe dienen. Durch die Ermittlung des Rührerdrehmoments kann Information über die Festigkeit der Schüttgutbrücken erhalten und somit indirekt auf die Kohäsivität des Materials rückgeschlossen werden.

Für eine umfassende Bewertung der Fließeigenschaften von Schüttgütern schlug Carr eine Kombination unterschiedlicher Tests vor, aus deren Ergebnissen ein Fließindex errechnet wird [36,42]. Die Testreihe nach Carr beinhaltet neben den bereits erwähnten Methoden Schüttwinkel und Kompressibilität, Prüfungen des Spatelwinkels, Fallwinkels und Differenzwinkels, eine Siebanalyse sowie eine Prüfung auf Dispersionsvermögen. Auf dieser Testreihe basiert der kommerziell erhältliche Hosokawa Pulvereigenschaftstester [31,43], bei dem die Datenerfassung weitgehend automatisiert ist. Taylor et al. [44] führten ebenfalls einen empirisch ermittelten Fließindex ein, der sich aus Schüttwinkel, kritischem Durchmesser, Kompressibilitätsindex, Flusssrate auf einem vibrierenden Spatel und Abrutschverhalten in einer rotierenden Trommel zusammensetzt.

Darüber hinaus wurde eine Vielzahl weiterer Apparaturen mit den unterschiedlichsten Messprinzipien entwickelt. Der Sevilla Powder Tester [45] und der Jenike & Johanson quality

control tester [46] nutzen zur Charakterisierung der Fließeigenschaften Gasströmungen, wobei der erforderliche Druck zum Fluidisieren des Schüttguts gemessen wird. Beim Penetrationstest nach Knight und Johnson [47] wird die Kraft ermittelt, die für das Eindringen eines Metallkegels in eine verdichtete Schüttgutprobe erforderlich ist. Einige Messgeräte wie der Warren Spring Bradford cohesion tester [48] oder das Freeman FT4 Powder Rheometer [49] verfügen über Flügelrührer, deren Drehmoment beim Scheren eines Pulverbetts erfasst wird.

Bei allen hier erwähnten Methoden werden die Schüttgüter als Kontinua betrachtet. Es besteht grundsätzlich aber auch die Möglichkeit, Haftkräfte auf partikulärer Ebene zu untersuchen.

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Zugspannungstester nach Schweiger [50,51] mit Modifikationen von Anstett [52] und Dünisch [53] ermittelt die Kraft, die notwendig ist, um zwei monopartikuläre Pulverschichten vertikal voneinander zu trennen (vgl. 4.2.5). Das Messprinzip basiert auf einem Du Noüy Tensiometer. Im Gegensatz zu den Zugspannungstestern nach Fukuzawa [54,55,56], Fukuoka [57] und Schmidt [58] wird bei der Methode nach Schweiger die Kraft zur Trennung der Partikel nicht auf die Masse, sondern auf die Fläche der anhaftenden Pulverschicht bezogen.

Die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy) nach Binnig [59] ermöglicht eine unmittelbare Bestimmung interpartikulärer Haftkräfte. Das Messprinzip beruht auf dem Abrastern der Probenoberfläche mit einer feinen Spitze (tip), die an einem elastisch biegsamen Federhebel (cantilever) angebracht ist. Durch anziehende und abstoßende Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe wird der Cantilever abgelenkt, was über einen Laserstrahl registriert wird, der auf die Spitze gerichtet ist. Die Veränderung der Position des reflektierten Laserstrahls wird auf einem Fotodetektor erfasst. Die Auslenkung des Federarms liefert Informationen über die Oberflächenstruktur der Probe. Da die Aufzeichnung der Kräfte punktwise erfolgt, ist es möglich eine Abbildung der Probenoberfläche zu erzeugen. Das Rasterkraftmikroskop kann in unterschiedlichen Betriebsmodi betrieben werden. Im Kontakt-Modus (contact mode) befindet sich die Spitze mit der Probe in ständigem mechanischem Kontakt. Dies kann entweder unreguliert bei konstantem Abstand (constant height mode) oder geregelt bei konstanter Kraft zwischen Spitze und Probe (constant force mode) erfolgen. Beim Nicht-Kontakt-Modus (non contact mode) wird der Federbalken durch eine externe periodische Kraft zu Schwingungen angeregt, wobei dieser mit seiner Resonanzfrequenz schwingt. Kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche, so ändert sich auch die Resonanzfrequenz. Diese Frequenzverschiebung wird beim Abrastern als

Regelsignal genutzt und ist ein Maß für die auftretenden Kräfte [60]. Bei Einstellung des intermittierenden Modus (tapping mode) erfolgt ebenfalls eine externe Anregung des Federbalkens nahe der Resonanzfrequenz. Im Gegensatz zum Nicht-Kontakt-Modus berührt die Spitze im unteren Umkehrpunkt der Oszillation die Probenoberfläche. Die durch Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe auftretenden Veränderungen der Schwingungsamplitude werden durch einen von der Messspitze reflektierten Laserstrahl erfasst [61,62]. Die Kraft zwischen zwei einzelnen Partikeln kann mit der „Colloidal Probe Technique“ nach Ducker [63] gemessen werden. Hierzu wird mithilfe eines Klebers ein Schüttgutpartikel an der Cantileverspitze befestigt. Sindel [64] gelang es mit dieser Methode erstmalig, interpartikuläre Haftkräfte zwischen zwei Maisstärkepartikeln zu messen.

Beim Vergleich der Fließfähigkeitsparameter eines Schüttguts, die durch unterschiedliche Messmethoden ermittelt wurden, besteht in der Regel keine direkte Korrelation. Zuweilen werden sogar widersprüchliche Ergebnisse erhalten [34,65,66,67]. Die Auswahl einer geeigneten Methode zur Untersuchung der Fließigenschaften sollte den Anforderungen an das betreffende Schüttgut entsprechen. Während Scherzellmessungen bei der Auslegung eines Silos unverzichtbar sind, bietet der Zugspannungstester eine gute Möglichkeit, das Fließverhalten unkomprimierter Pulver zu beurteilen. Einfache Prüfungen wie die Durchflussrate oder der Böschungswinkel liefern lediglich erste Hinweise auf die Kohäsivität eines Schüttguts, eignen sich jedoch nicht für eine differenzierte Charakterisierung.

2.5 Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf interpartikuläre Haftkräfte

Bei den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Modellen zur Berechnung der Haftkräfte zwischen zwei Körpern wird von stark idealisierten Geometrien ausgegangen. Rumpf [13] beobachtete bei seinen Untersuchungen zu Granulateigenschaften, dass experimentell bestimmte interpartikuläre Haftkräfte stets geringer waren als die theoretisch berechneten Kräfte. Er führte dies auf Oberflächenrauigkeiten zurück, welche durch Erhöhung des Partikelabstands und Verringerung der Kontaktfläche die Haftkräfte herabsetzen. Viele reale Schüttgüter bestehen aus Partikeln mit einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Oberflächenstruktur. Zudem kann im Schüttgut ein Feinanteil kleinerer Partikel vorhanden sein, welche an der Oberfläche größerer Partikel haften und deren Rauigkeit erhöhen. Während Flüssigkeitsbrücken und elektrostatische Haftkräfte relativ unempfindlich gegenüber der jeweiligen Oberflächengeometrie sind, werden van-der-Waals-Kräfte durch Rauigkeiten stark beeinflusst. Dies ist auf die bereits beschriebene äußerst geringe Reichweite von van-der-Waals-Kräften (ca. 100 nm) zurückzuführen [13,23].

2.5.1 Rauigkeitsmodelle

Zur Berechnung interpartikulärer Haftkräfte unter Berücksichtigung von Oberflächenrauigkeiten existieren zahlreiche Ansätze für unterschiedliche Modellgeometrien. Während Rumpf [13] sowie Xie [68], Mei [69] und Ramakrishnan [70] von einer einzigen, mittig im Kontaktbereich zweier Körper angeordneten Rauigkeit ausgehen, berücksichtigen andere Autoren wie Kurfeß [71], Pahl [72], Rabinovich [73,74] und Li [75] mehrere statistisch verteilte Rauigkeiten. In den meisten Fällen werden kugelförmige Partikel mit Oberflächenrauigkeiten betrachtet. Fuller und Tabor [76] hingegen messen Haftkräfte zwischen glatten Kugeln und einer rauen Platte. Im Folgenden sollen das Rauigkeitsmodell nach Rumpf, das davon abgeleitete Sandwichmodell nach Zimmermann [77] sowie das 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer [74], welche für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse sind, vorgestellt werden.

2.5.1.1 Rauigkeitsmodell nach Rumpf

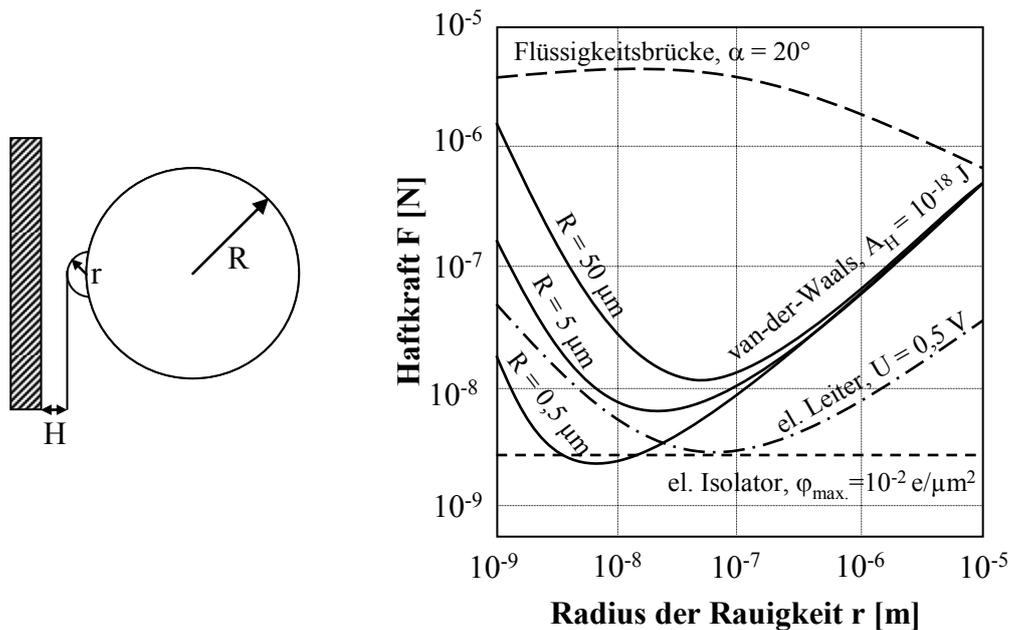


Abb. 2.12: Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf Haftkräfte im Kugel-Platte-Modell, nach Rumpf [13]

Rumpf [13] geht von der Haftkraft zwischen einer Kugel mit einer zentral angeordneten, halbkugelförmigen Oberflächenerhebung und einer Platte aus. In Abb. 2.12 ist der Einfluss einer Oberflächenrauigkeit auf die wirksamen Kräfte zwischen einer Kugel mit dem Radius R , die sich im Abstand H zu einer Platte befindet, dargestellt. Während die Haftkraft von Flüssigkeitsbrücken und elektrischen Isolatoren gegenüber Rauigkeiten relativ unempfindlich ist, besteht bei elektrostatischen Kräften eines Leiters und insbesondere bei van-der-Waals-Kräften eine große Abhängigkeit vom jeweiligen Rauigkeitsradius r . In trockenen Pulvern wird die Kohäsion maßgeblich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt (vgl. 2.3). Mit Näherungen nach Derjaguin [78] kann die wirksame van-der-Waals-Kraft nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H}{6} \cdot \left[\frac{r}{H^2} + \frac{R}{(H+r)^2} \right] \quad \text{Gl. 2.30}$$

Die Gesamthaftkraft im Modellsystem Kugel/Platte setzt sich aus der anziehenden Kraft zwischen Rauigkeit und Platte sowie aus den Wechselwirkungen zwischen Kugel und Platte zusammen. Mit steigendem Rauigkeitsradius sinkt die Haftkraft zunächst ab, da der Abstand zwischen Kugel und Platte erhöht und damit deren Anziehungskraft reduziert wird. In Abhängigkeit von der Kugelgröße wird bei einem bestimmten Radius der Rauigkeit r_{min} ein Haftkraftminimum erreicht. Die anziehenden Kräfte zwischen Rauigkeit und Platte sind nun

genauso groß wie die Kräfte zwischen Kugel und Platte. Je größer der Kugelradius ist, um so größer ist auch der Rauigkeitsradius r_{\min} , der zu einer maximalen Haftkraftreduktion führt, wie in Abb. 2.12 verdeutlicht wird. Nach Durchlaufen des Minimums dominiert nun die Anziehung zwischen Rauigkeit und Platte, wodurch die Haftkraft insgesamt wieder ansteigt.

2.5.1.2 Sandwich-Modell

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten binären Pulvermischungen bestehen aus kugelförmigen Partikeln, auf deren Oberflächen Rauigkeiten in Form von nanostrukturierten Materialien aufgebracht werden. Für diesen Fall sind Modelle, welche die Haftkraft zwischen zwei Kugeln betrachten, realistischer als das Kugel-Platte-Modell nach Rumpf.

Zimmermann et al. [77] betrachten in dem sogenannten Sandwich-Modell die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen zwei Sphären mit den Radien R_1 und R_2 , welche über eine wesentlich kleinere kugelförmige Rauigkeit mit dem Radius r in Kontakt treten. Die Rauigkeit befindet sich im Abstand H_0 zu Kugel 1 und im Abstand H zu Kugel 2. Für den Haftabstand im Partikelkontakt wird $H = H_0 = 0,4 \text{ nm}$ angenommen.

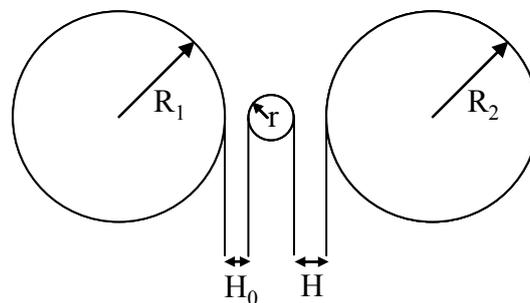


Abb. 2.13: Sandwich-Modell nach Zimmermann

Für den Fall, dass die Rauigkeit sich zentral zwischen beiden Kugeln befindet, ergibt sich für die van-der-Waals-Kraft im Sandwich-Modell:

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6} \cdot \left[\frac{R_1 \cdot r}{H^2 \cdot (R_1 + r)} + \frac{R_1 \cdot R_2}{(H + H_0 + 2r)^2 \cdot (R_1 + R_2)} \right] \quad \text{Gl. 2.31}$$

In Abb. 2.14 ist der Haftkraftverlauf in Abhängigkeit vom Rauigkeitsradius r dargestellt ($R = R_1 = R_2$ und $H = H_0 = 0,4 \text{ nm}$). Analog zum Modell nach Rumpf ergibt sich auch im Sandwich-Modell ein optimaler Rauigkeitsradius, der zu einer maximalen Absenkung der Haftkraft führt.

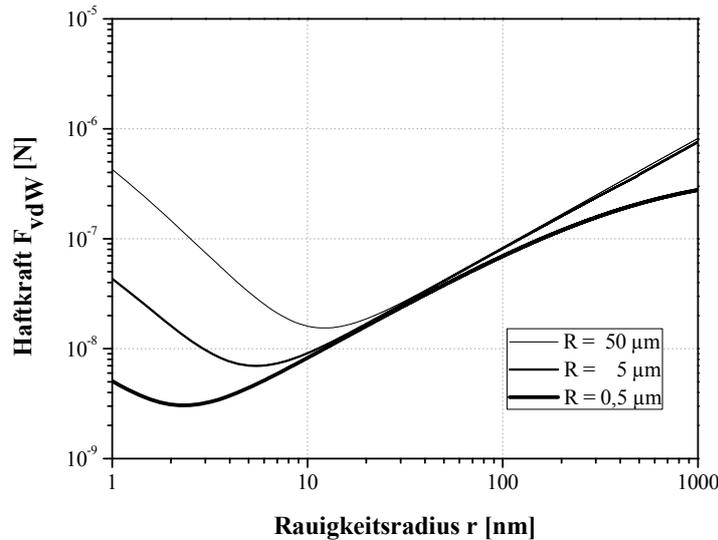


Abb. 2.14: Haftkraftverlauf im Sandwich-Modell

Je größer der Partikelradius R ist, um so größer muss auch der entsprechende Rauigkeitsradius r_{\min} sein, um minimale van-der-Waals-Kräfte zu erzielen, wie in Abb. 2.15 verdeutlicht wird. Bei Kenntnis der jeweiligen Partikelgröße n verteilung eines Schüttguts kann mittels Gl. 2.31 der optimale Rauigkeitsradius r_{\min} errechnet werden, der für eine maximale Haftkraftreduktion erforderlich ist (Berechnung der Haftkraftminima vgl. Anhang 8.1).

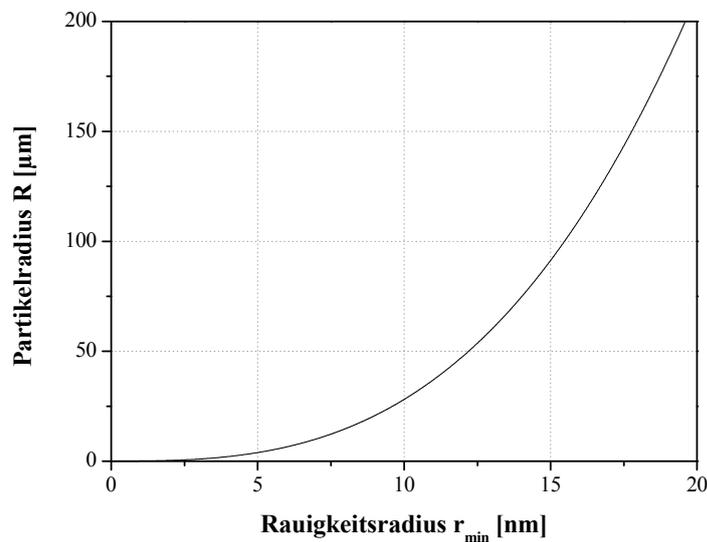


Abb. 2. 15: Partikelradius R bei Haftkraftminimum $F_{vdW, \min}$ in Abhängigkeit vom Rauigkeitsradius r_{\min}

Betrachtet man unterschiedliche Anordnungen der Modellkörper, so ist die Haftkraftreduktion am stärksten, wenn sich die Rauigkeit genau mittig zwischen den beiden großen Kugeln befindet. Für reale Schüttgüter ist die Wahrscheinlichkeit für einen zentralen Ein-Partikel-

Kontakt jedoch eher gering. Zimmermann et al. berechneten die Haftkraft in Abhängigkeit von der Position der Rauigkeit. Entscheidend ist hierbei der Winkel θ , der von einer gedachten Verbindungslinie zwischen den Zentren beider Partikel und einer weiteren gedachten Linie zwischen einem Partikelzentrum und dem Zentrum der kugelförmigen Rauigkeit eingeschlossen wird.

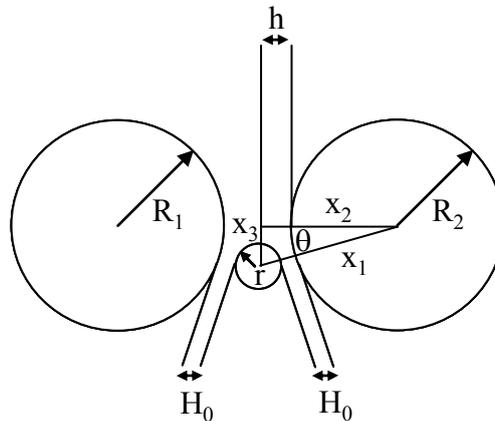


Abb. 2.16: Sandwich-Modell mit exzentrisch gelegener Rauigkeit

Die Position der Rauigkeit ist für den Abstand zwischen den Partikeln entscheidend. Der halbe Abstand h lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$h = (R_1 + H_0 + r) \cos \theta - (R_1 + H_0) \quad \text{Gl. 2.32}$$

Für die resultierende van-der-Waals-Kraft gilt:

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{R_1 \cdot r}{H_0^2 (R_1 + r)} + \frac{R_1 \cdot R_2}{(2h)^2 (R_1 + R_2)} \right] \quad \text{Gl. 2.33}$$

Mit größer werdendem Winkel θ wird der Abstand der Partikel zueinander geringer, wodurch die interpartikuläre Haftkraft ansteigt. Wird ein bestimmter Winkel θ_{max} überschritten, so treten die Partikel in direkten Kontakt. Die Anziehungskräfte werden nun maximal, da die Oberflächenrauigkeit keinen Einfluss mehr auf die Gesamthaftkraft hat.

2.5.1.3 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer

Im 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer [4] wird, wie auch beim Sandwich-Modell, die Haftkraft zwischen zwei Kugeln betrachtet. Meyer postuliert, dass für einen sogenannten stabilen Kontakt drei Rauigkeiten in der Kontaktzone zweier größerer Partikel vorhanden sein müssen (vgl. Abb. 2.17).

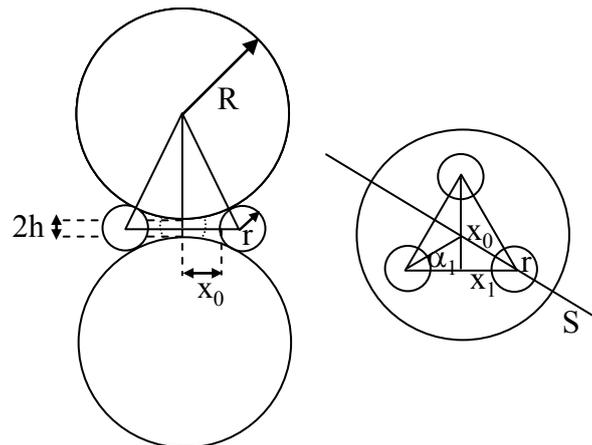


Abb. 2.17 : Schematische Darstellung des 3-Rauigkeiten-Modells nach Meyer, Seitenansicht (links), Aufsicht (rechts)

Bei gleichmäßiger Anordnung der Rauigkeiten und konstantem Rauigkeitsradius r sei deren Abstand $2x_1$ voneinander direkt vom Grad der absoluten Belegungsdichte abhängig. Für die interpartikuläre Haftkraft ist der Abstand $2h$ der Trägerpartikel zueinander maßgeblich, welcher wiederum durch den Trägerpartikelradius R , den Rauigkeitsradius r und die Position der Rauigkeiten bestimmt wird. Die Mittelpunkte der Rauigkeiten bilden ein gleichseitiges Dreieck mit der Kantenlänge $x_1 + r$. Die Strecke von einem Eckpunkt dieses Dreiecks bis zum Schnittpunkt der Seitenhalbierenden wird durch $x_0 + r$ festgelegt. Zur Berechnung des Abstands $2h$ zwischen den Partikeln betrachtet man das senkrecht auf der Schnittebene stehende, rechtwinklige Dreieck mit den Seiten $R + r$, $x_0 + r$ und $R + h$. Aus einfachen geometrischen Überlegungen ergibt sich folgende Beziehung:

$$h = \sqrt{(R + r)^2 - (r + x_0)^2} - R \quad \text{Gl. 2.34}$$

Der Abstand x_0 zwischen Rauigkeit und Schnittpunkt der Seitenhalbierenden des gleichseitigen Dreiecks wird nach Gl. 2.35 berechnet:

$$x_0 = \frac{x_1 + r}{\cos \alpha_1} - r \quad \text{Gl. 2.35}$$

Da es sich um ein gleichseitiges Dreieck handelt wird $\alpha_1 = 30^\circ$ gesetzt. Daraus ergibt sich:

$$x_0 = \frac{2(x_1 + r)}{\sqrt{3}} - r \quad \text{Gl. 2.36}$$

Wird Gl. 2.36 in Gl. 2.34 eingesetzt, so erhält man:

$$h = \sqrt{(R + r)^2 - \frac{4}{3}(x_1 + r)^2} - R \quad \text{Gl. 2.37}$$

Für den halben Abstand x_1 zwischen zwei Rauigkeiten gilt:

$$x_1 = \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot \sqrt{(R + r)^2 - (R + h)^2} - r \quad \text{Gl. 2.38}$$

Die van-der-Waals-Kraft kann analog zum Sandwich-Modell (vgl. 2.5.1.2) durch Einsetzen in folgende Gleichung ermittelt werden:

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{R_1 \cdot r}{H_0^2 (R_1 + r)} + \frac{R_1 \cdot R_2}{(2h)^2 (R_1 + R_2)} \right] \quad \text{Gl. 2.39}$$

Bei höherem Bedeckungsgrad sollte der Abstand $2x_1$ zwischen den Rauigkeiten kleiner werden, wodurch der Trägerpartikelabstand zunimmt und gleichzeitig die interpartikuläre Haftkraft sinkt. Für eine entsprechend niedrige Oberflächenbelegung wird der Abstand zwischen den Rauigkeiten so groß, dass ein direkter Partikelkontakt möglich wird. Die interpartikuläre Haftkraft steigt in diesem Fall sprunghaft an.

2.5.2 Fließregulierungsmittel

In Lehrbüchern der Pharmazeutischen Technologie werden Fließregulierungs-, Schmier- und Formentrennmittel häufig unter dem Oberbegriff „FST-Komplex“ zusammengefasst [1]. Einige Autoren bezeichnen diese Hilfsstoffe analog zu dem im englischsprachigen Raum gebräuchlichem Begriff „glidant“ auch als Gleitmittel [1,79,80]. So zählt Leuenberger [80] Stoffe unterschiedlichster Natur wie Magnesiumstearat, Talkum, Stärke und AEROSIL® (hochdisperses Siliciumdioxid) zu den Fließregulierungs- bzw. Gleitmitteln. Die Verwendung eines Oberbegriffs ist jedoch irreführend, da die Hilfsstoffgruppen nicht nur völlig verschiedene Wirkmechanismen haben, sondern auch für unterschiedliche Zwecke eingesetzt werden. Hydrophobe Substanzen wie z.B. Magnesiumstearat, Calciumbehenat oder Stearinsäure verhindern während des Tablettiervorgangs das Kleben eines Presslings an Matrize und Stemmel und eignen sich somit für eine Tablettenrezeptur als Schmier- bzw. Formentrennmittel. Ihre fließregulierende Potenz ist jedoch äußerst gering [81]. Materialien im Submikronbereich hingegen können die Rieselfähigkeit eines Schüttguts verbessern, bewirken jedoch keinen Schmiereffekt. Eine genauere Differenzierung der einzelnen Hilfsstoffgruppen erscheint sinnvoll. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich nanostrukturierte Materialien wie beispielsweise hochdisperse Kieselsäure als „Fließregulierungsmittel“ bezeichnet.

2.5.2.1 Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln

Der Wirkmechanismus von Fließregulierungsmitteln wurde mittlerweile größtenteils aufgeklärt. Neben der Bindung von Feuchtigkeit beruht die fließregulierende Wirkung vor allem auf der Reduktion von van-der-Waals-Kräften [4,77]. Die nanostrukturierten Teilchen (Gastpartikel) können in feinen Agglomeraten an größere Pulverpartikel (Trägerpartikel) adsorbiert werden und an deren Oberflächen Rauigkeiten im unteren Mikrometer- oder sogar Nanometerbereich ausbilden. Die Oberflächenrauigkeiten führen durch Abstandsvergrößerung zu einer drastischen Reduktion der interpartikulären Haftkräfte und somit zu einer Verbesserung des Fließverhaltens.

Einige Autoren erklären die Wirkung von Fließregulierungsmitteln mit einer Verringerung von Reibungskräften und einem sogenannten „Kugellagereffekt“, welcher durch abgerundete nichtadsorbierte Agglomerate zu einer Umwandlung der Gleitreibung in eine Rollreibung führe [79]. Aufgrund der aktuellen Erkenntnisse [4,5] sollte von dieser Theorie jedoch Abstand genommen werden.

2.5.2.2 Einfluss des Mischvorgangs

Nicht nur Typ und Konzentration eines Fließregulierungsmittels, sondern auch die Art und Weise, wie dieses auf ein Trägermaterial aufgebracht wird, kann einen entscheidenden Einflussfaktor für dessen fließregulierende Wirkung darstellen. Für das Beschichten größerer Schüttgutpartikel mit wesentlich kleineren Teilchen existieren zahlreiche unterschiedliche Methoden. Im Bereich der Pharmazeutischen Technologie werden häufig Freifallmischer wie beispielsweise Taumel- oder V-Mischer gewählt, welche ein relativ sanftes Mischen ermöglichen [82]. Ein höherer Energieeintrag während des Mischens kann mithilfe von Zwangsmischern oder Mühlen unterschiedlichen Typs realisiert werden. Moderne Maschinen für die Partikelbeschichtung im trockenen Medium wie beispielsweise der Hybridizer® [83] verfügen über Hochgeschwindigkeitsrotoren, deren Drehfrequenz bis zu 16000 UpM betragen kann. Beim MAIC (magnetically assisted impaction coater) [84] werden dem Mischgut magnetische Bariumferritkugeln hinzugefügt, die durch Anlegen eines oszillierenden elektromagnetischen Feldes in Bewegung versetzt werden. Die Übertragung von Impaktionsenergie führt zu Kollisionen der Mischungskomponenten, wodurch die Gastpartikel auf Trägerpartikel aufgebracht werden können. Eine Übersicht über diese und weitere Methoden des „dry particle coating“ findet sich bei Pfeffer [85] oder Naito [86]. Neben der Intensität spielt die Dauer des Mischvorgangs eine entscheidende Rolle. Meyer [4] und Eber [5] untersuchten den Einfluss der Mischzeit auf die fließregulierende Wirkung unterschiedlicher hochdisperser Materialien mit dem Trägermaterial Maistärke. Zur Herstellung der Mischungen wurde ein Taumelmischer mit konstanter Drehfrequenz eingesetzt. Die Fließeigenschaften der binären Pulvermischungen wurden mithilfe des Zugspannungstesters nach Schweiger [50] charakterisiert (vgl. 4.2.5). Die Autoren stellten fest, dass die Zugspannung mit steigender Mischdauer einen charakteristischen Verlauf annimmt, der bei allen getesteten Substanzen ähnlich ist.

Der Zugspannungsverlauf lässt sich in drei Phasen unterteilen. Zu Beginn des Mischvorgangs fällt die Zugspannung zunächst stark ab, bis ein Minimum erreicht wird (Phase I). Anschließend wird eine Plateauphase durchlaufen, in der sich die Werte nicht mehr signifikant ändern (Phase II). Nach längerem Mischen kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften, wodurch die Zugspannungswerte wieder ansteigen (Phase III). Meyer [4] konnte anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen einen Zusammenhang zwischen Oberflächenbelegung und Zugspannungswerten nachweisen (vgl. Abb. 2.19). Zu Beginn des Mischens liegen neben dem nahezu unbelegten glatten Trägermaterial größere, zu Aggregaten zusammengeballte Agglomerate aus Fließregulierungsmittelpartikeln vor.

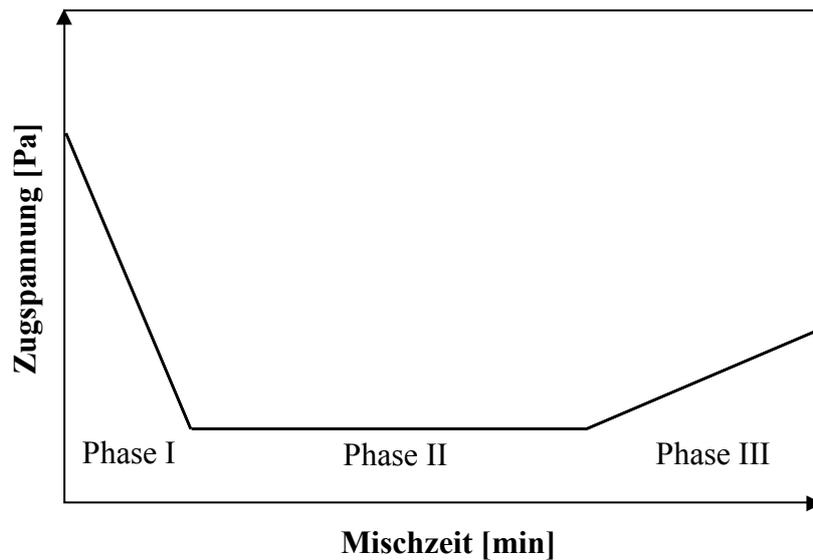


Abb. 2.18: Mischzeitabhängiger Zugspannungsverlauf

Die Kohäsion innerhalb des Schüttguts bzw. der Zugspannungswert ist in diesem Fall aufgrund der großen Wahrscheinlichkeit direkter Träger-Träger-Kontakte verhältnismäßig hoch. Der Mischprozess kann gleichzeitig als eine Art Mahlvorgang angesehen werden. Hierbei fungieren die Maisstärkepartikel ähnlich den Kugeln einer Kugelmühle als Mahlkörper. Im Verlauf des Mischens zerkleinern sie die Fließregulierungsmittelagglomerate, welche anschließend an die Oberfläche des Trägers adsorbiert werden können.

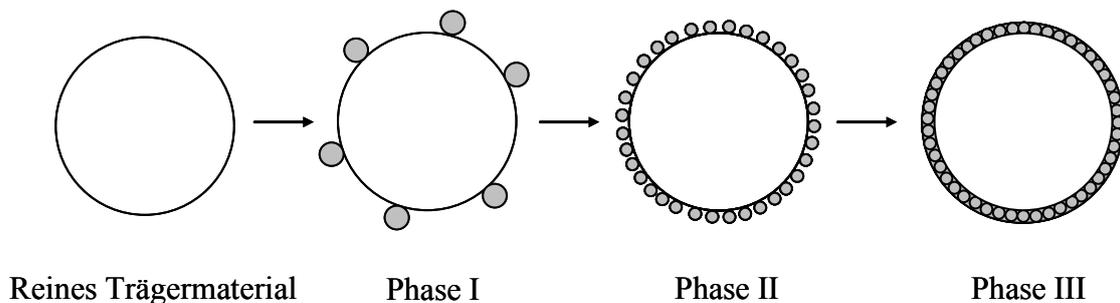


Abb. 2. 19: Schematische Darstellung der Oberflächenbelegung des Trägermaterials mit Fließregulierungsmittel

Der anfängliche Abfall der Zugspannung (Phase I) kann durch eine sukzessive Belegung des Trägers mit Fließregulierungsmittel erklärt werden. Nach dem 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer [4] (vgl. 2.5.1.3) sind die interpartikulären Haftkräfte ab einer bestimmten Grenzoberflächenbelegung nicht mehr von der Anzahl der Rauigkeiten abhängig. Hiermit wird die sogenannte Plateauphase (Phase II) begründet. Die Adsorption weiterer Fließregulierungsmittels führt nicht zu einer zusätzlichen signifikanten Zugspannungsreduktion. Der Wiederanstieg der Zugspannung (Phase III) wird von Meyer mit

der Ausbildung eines geschlossenen Films aus Primärpartikeln des nanostrukturierten Materials erklärt. Hiermit würde das Fließregulierungsmittel seine Funktion als Oberflächenrauigkeit verlieren.

Weitere Autoren, die sich ebenfalls mit dem Einfluss von Mischzeit und -intensität auf die Potenz nanostrukturierter Materialien beschäftigten, konnten einen ähnlichen Verlauf beobachten. Dünisch [53] verwendete Mischbehälter unterschiedlicher Größe, um über die Fallhöhe des Mischguts den Energieeintrag beim Mischen zu verändern. Die kompakte Dimensionierung des Turbula®-Mischers stellte sich in diesem Fall jedoch bald als limitierender Faktor heraus. Unterschiede zwischen den einzelnen Mischungen waren nur minimal. Zudem musste der Füllgrad der jeweiligen Behältergröße angepasst werden, welches einen Vergleich der Mischbedingungen zusätzlich erschwerte.

Naito [86] erklärt den Verlust der fließregulierenden Wirkung nach längerem Mischen mit einer Einbettung des Fließregulierungsmittels in die Trägeroberfläche. Jonat [82] und Pfeffer [85] stellen ebenfalls eine Zunahme der Schüttgutkohäsion nach längerem intensivem Mischen fest. Da durch den hohen Energieeintrag des Mischers in diesem Fall allerdings nicht nur die Fließregulierungsmittelaggregate sondern auch das Trägermaterial zerkleinert wurde, ist die Zunahme der Kohäsion hier maßgeblich auf eine Abnahme der Partikelgröße zurückzuführen.

2.5.2.3 Fließregulierung weicher Trägermaterialien

Müller [81] untersuchte unter Verwendung der Modells substanz Hoechst Wachs C Micropulver® (Ethylendiamindistearat) die Möglichkeit, mittels Zusatzes hochdisperser Fällungskieselsäuren die Fließeigenschaften eines „weichen“ Trägermaterials zu verbessern. Während des Mischvorgangs beider Komponenten fand jedoch keine Desagglomeration der Silicateilchen statt. Demzufolge konnten die agglomerierten Gastpartikel auch nicht an die Oberfläche der Trägerpartikel adsorbiert werden. Müller führte dies darauf zurück, dass – bedingt durch den wachsartigen Stoffcharakter des Trägermaterials – während des Mischvorgangs nicht die zur Zerkleinerung der Kieselsäureagglomerate erforderliche Energie aufgebracht wird. Erst der Zusatz von Maisstärke als weitere Mischkomponente, bzw. die Herstellung eines sogenannten „Prämix“ führte zum Erfolg. Hierbei wurde zunächst Maisstärke mit einem vergleichsweise hohen Anteil Fließregulierungsmittel versetzt und einem Mischvorgang unterzogen. Das Trägermaterial Hoechst Wachs C Micropulver® wurde anschließend mit dieser Vormischung versetzt und erneut gemischt. Das Angebot des bereits vorzerkleinerten, sofort adsorbierbaren Materials ermöglichte nun durch einen

Adsorbataustausch das Aufbringen des Fließregulierungsmittels auf die Trägeroberfläche des weichen Materials.

2.5.2.4 Beurteilung der Potenz von Fließregulierungsmitteln

Um das fließregulierende Potenzial unterschiedlicher nanostrukturierter Materialien miteinander vergleichen zu können, führte Meyer [4] die Begriffe „Wirksamkeit“ und „Leistungsfähigkeit“ ein. Die Einteilung erfolgte in Anlehnung an die Klassifizierung von Emulgatoren nach Rosen [87,88]. Laut dieser Definition wird mit der Wirksamkeit (effectiveness) die minimal erreichbare Oberflächenspannung bezeichnet, die durch Zugabe eines bestimmten Emulgators erzielt werden kann. Die Leistungsfähigkeit (efficiency) gibt an, welche Emulgatormenge zur Absenkung der Oberflächenspannung um einen definierten Betrag erforderlich ist.

Nach Meyer wird die Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels als die maximal erzielbare Herabsetzung der Zugspannung eines Schüttguts definiert. Als Leistungsfähigkeit wird diejenige Mischzeit bezeichnet, die bei gegebener Konzentration eines Fließregulierungsmittels erforderlich ist, um die Zugspannung eines Schüttguts um einen definierten Betrag zu senken. Eber [5] modifizierte diese Definition und gab mit dem Begriff Leistungsfähigkeit diejenige Mischzeit an, die zum Erreichen des Zugspannungsminimums benötigt wird. Laut Eber ist dieser Parameter hauptsächlich von der inneren Kohäsion des agglomerierten Fließregulierungsmittels abhängig. Je geringer der Energieaufwand ist, um die Aggregate zu zerkleinern, desto schneller liegen ausreichend kleine Agglomerate vor, die an die Oberfläche des Trägermaterials adsorbiert werden und damit die Schüttgutkohäsion herabsetzen können. Ein Fließregulierungsmittel ist demnach umso potenter, je niedriger die minimale Zugspannung und je kürzer die zum Erreichen dieses Minimums erforderliche Mischdauer ist.

In weiterführenden Arbeiten [41,53] wurden zur Beurteilung des fließregulierenden Potenzials ebenfalls die von Meyer und Eber definierten Begriffe von Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit herangezogen. Die Bewertung von Fließregulierungsmitteln nach dieser Definition ist jedoch nicht immer hilfreich. Bei einigen Materialien weicht der Zugspannungsverlauf leicht vom oben idealisierten Schema ab [5,81,89], welches sich insbesondere auf die Leistungsfähigkeit auswirken kann.

So ist es denkbar, dass zwei unterschiedliche Fließregulierungsmittel A und B nach gleicher Mischdauer einen identischen Zugspannungsabfall bewirken. Bei der Zugspannungskurve von Fließregulierungsmittel B wird nach sehr langem Mischen auch in der sogenannten

Plateauphase (Phase II) noch eine weitere geringfügige Absenkung der Zugspannung beobachtet (vgl. Abb. 2.21).

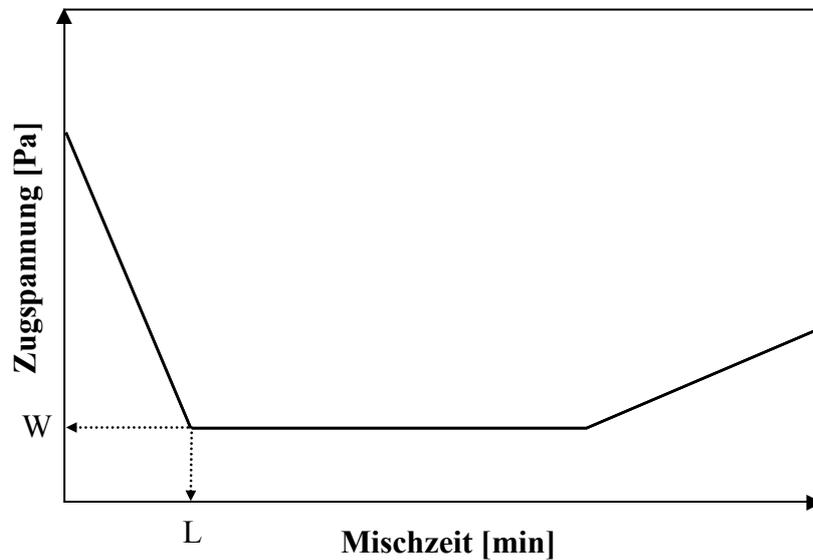


Abb. 2.20: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit

Trotz des – objektiv betrachtet – vergleichbareren fließ regulierenden Potenzials hat das Fließregulierungsmittel B nach der Definition von Eber eine wesentlich schlechtere Leistungsfähigkeit als das Fließregulierungsmittel A. Die alleinige Betrachtung der Parameter Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit kann somit zu Fehlinterpretationen bei der Klassifizierung der Fließregulierungsmittel führen.

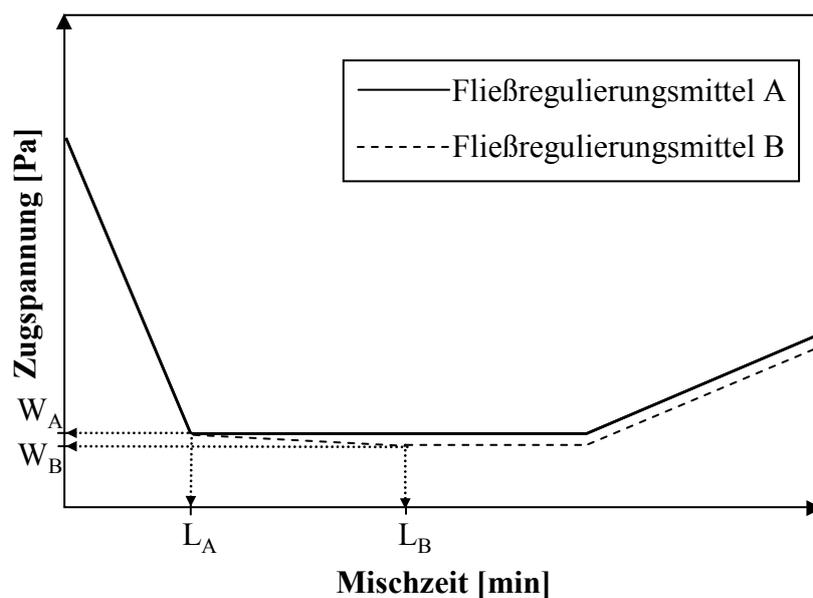


Abb. 2.21: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von Fließregulierungsmittel A und B

Müller [81] schlug vor, die Leistungsfähigkeit danach zu beurteilen, welche Zugspannung sich nach 10m inütigem Mischen unter definierten Bedingungen erzielen lässt. Es wurde allerdings darauf hingewiesen, dass dieser Wert in Abhängigkeit des gewählten Mischinstruments variieren könne. Bei der Charakterisierung von Fließregulierungsmitteln nach beschriebener Methode muss stets das eingesetzte Schüttgut angegeben werden. Inwiefern sich die Ergebnisse auf weitere Schüttgüter übertragen lassen, ist noch nicht erforscht.

Weber [90,91] und Fröschke [92] entwickelten eine Methode, die Stabilität nanostrukturierter Agglomerate ohne Zuhilfenahme von Trägerpartikeln zu untersuchen. Hierzu werden agglomerierte Nanopartikel aus der Aerosolphase mittels eines Gasimpaktors beschleunigt und mit definierter Geschwindigkeit auf ein TEM-Netz geschossen. Mithilfe transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen wird die Anzahl interpartikulärer Bindungen vor und nach dem Aufprall bestimmt, woraus anschließend ein Fragmentierungsgrad (degree of fragmentation) ermittelt wird. Gemäß dem Fall, eine möglichst geringe Agglomeratfestigkeit sei der entscheidende Faktor für die Eignung eines nanostrukturierten Materials als Fließverbesserer, so könnte mithilfe dieses Verfahrens eine Einschätzung des fließregulierenden Potenzials erfolgen. Dünisch [53] untersuchte für unterschiedliche hochdisperse Kieselsäuren, ob zwischen dem Fragmentierungsgrad und der fließregulierenden Potenz ein Zusammenhang besteht. Aufgrund geringer Datenmengen sind für eine eindeutige Beurteilung dieser Fragestellung jedoch noch weitergehende Untersuchungen erforderlich. Hierbei sollte kritisch betrachtet werden, inwiefern sich der Fragmentierungsvorgang im Gasimpaktor auf die Zerkleinerung der Agglomerate durch Trägerpartikel übertragen lässt. Nicht nur die Verschiedenheiten der Beanspruchungsarten, sondern auch die unterschiedlichen Größen der Ausgangsagglomerate könnten sich möglicherweise als entscheidende Kriterien herausstellen. Im Gasimpaktor wird das Material durch einen Luftstrom bereits vor dem Aufprall in feine, aus wenigen Primärpartikeln bestehende Agglomerate dispergiert, deren Größe als Bezug für die Berechnung des Fragmentierungsgrads gewählt wird. Bei der automatischen Bildauswertung werden für die Ermittlung zerstörter interpartikulärer Bindungen ausschließlich isolierte Primärpartikel betrachtet, die Zerteilung größerer in kleinere Agglomerate bleibt unberücksichtigt. In realen Schüttgutmischungen indessen liegen zu Beginn Aggregate des Fließregulierungsmittels in der Größenordnung von bis zu 1000 µm vor, die im Verlauf des Mischprozesses zu feineren Agglomeraten abgebaut werden. Müller [81] konnte jedoch zeigen, dass für die Zerkleinerung größerer nanostrukturierter Silica-Agglomerate ein geringerer Energieaufwand erforderlich ist

als für die weitere Fragmentierung feiner Agglomerate, wie sie im Gasimpaktor untersucht wird. Seipenbusch [93], der sich mit der Stabilität von Agglomeraten pyrogener Kieselsäure (AEROSIL® 200) beschäftigt, postuliert, dass deren interpartikulären Bindungen im Nanometerbereich maßgeblich von Feststoffbrücken dominiert seien, welche sich nur schwer zerstören ließen. Diese stabilen Strukturen seien zu größeren, von schwachen van-der-Waals-Kräften gebundenen Agglomeraten zusammengeballt. Im Anbetracht dieser Problematik wird die Klassifizierung von Fließregulierungsmitteln mit den Begriffen Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit als sinnvoller erachtet.

2.6 Herstellung nanostrukturierter Materialien

Der Begriff „Nanomaterialien“ bzw. „nanostrukturierte Materialien“ bezieht sich üblicherweise auf Partikel, deren Größen zwischen 1 bis 100 nm liegen. Man unterscheidet bei synthetisch hergestellten Teilchen zwischen silicium- oder kohlenstoffhaltigen Nanopartikeln, Metallen, Metalloxiden und Halbleitern im Nanometerbereich. Die Herstellungsverfahren sind sehr vielfältig. So können Nanopartikel unter anderem durch Mahlprozesse, Gaskondensation, Niederdruck- oder Niedertemperaturplasmaverfahren, Ultraschallzersetzung, Flammenhydrolyse oder Fällung aus Lösungen erhalten werden [94], um nur einige Beispiele zu nennen. Im Folgenden wird ausschließlich auf die Herstellungsmethoden der in der vorliegenden Arbeit untersuchten nanostrukturierten Materialien eingegangen.

2.6.1 Hochdisperses Siliciumdioxid

2.6.1.1 Pyrogene Kieselsäuren

Pyrogene Kieselsäuren können durch Hydrolyse von SiCl_4 oder SiF_4 in der Knallgasflamme hergestellt werden [95]. Man erhält ein hochreines Produkt mit einem SiO_2 -Gehalt von über 99,8%. Das Herstellungsverfahren des hochdispersen Siliciumdioxids AEROSIL[®] wurde im Jahre 1941 von dem Degussa-Chemiker H. Klopffer entwickelt, der einen „weißen Ruß“ herstellen wollte [96]. Für das AEROSIL[®]-Verfahren wird SiCl_4 als Rohstoff verwendet. Hierbei findet folgende Reaktion statt:

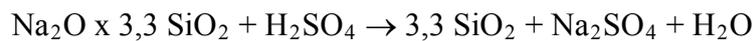


Bei dem Prozess werden zunächst Kondensationsnuklei aus Kieselsäure gebildet, die nach Kollision mit anderen geschmolzenen Silicakügelchen zu größeren Primärpartikeln koaleszieren. Anschließend versintern diese irreversibel mit weiteren Primärteilchen und bilden kettenartig verzweigte Sekundärstrukturen aus (vgl. Abb. 4.8). Isolierte Partikel liegen nur in seltenen Fällen vor. Beim Abkühlen unterhalb des Schmelzpunkts von Siliciumdioxid (ca. 1710 °C) entstehen durch van-der-Waals-Kräfte und Verknäulung der Aggregate reversible Bindungen, die zum Agglomerataufbau beitragen. Weitere Agglomeration findet während der Abscheidung, Verpackung und Lagerung statt [97,98]. Durch Einstellen

bestimmter Prozessparameter (Temperatur, Aerosol-Volumenkonzentration) können die Eigenschaften der Silica variiert werden. So wird beispielsweise bei niedrigerer Flammentemperatur ein Produkt mit tendenziell kleineren Primärteilchen und stärker verzweigten Strukturen erhalten [99,100]. Die Primärpartikelgröße der AEROSIL[®]-Typen beträgt üblicherweise 7 - 50 nm. Es ist möglich durch chemische Nachbehandlung die Oberflächeneigenschaften des Produkts zu verändern (vgl. 2.6.1.3), ein Vermahlungsschritt ist bei der Herstellung pyrogener Kieselsäuren jedoch nicht erforderlich.

2.6.1.2 Fällungskieselsäuren

Fällungskieselsäuren werden durch Einleiten von Säure in Wasserglaslösungen hergestellt. Für die Herstellung der Produkte vom Typ SIPERNAT[®] wird hierbei Schwefelsäure verwendet, es ist jedoch auch möglich, die Wasserglaslösung mit Kohlendioxid zu neutralisieren. Die Reaktion kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [101]:



Es besteht die Möglichkeit, durch die Einstellung der Geschwindigkeit der Säurezugabe, der Intensität des Rührvorgangs sowie durch Änderungen der Fälltemperatur die Eigenschaften der Endprodukte zu variieren. Je nach Fällungsbedingungen erhält man Produkte mit größeren oder kleineren Primärpartikeln, wodurch wieder um die Größe der spezifischen Oberfläche beeinflusst werden kann [95]. Nach der Fällung werden die Kieselsäuren gewaschen und üblicherweise mithilfe eines Sprühtrockners getrocknet. Durch Vermahlung kann das Produkt weiter zerkleinert werden. Müller [81] konnte zeigen, dass der Vermahlungsschritt für den Einsatz der Fällungskieselsäuren als Fließregulierungsmittel von entscheidender Bedeutung ist. Der SiO₂-Gehalt ist, bedingt durch das Herstellungsverfahren, geringer als bei pyrogenen Kieselsäuren und beträgt ca. 98%.

2.6.1.3 Oberflächenmodifikation

Auf der Oberfläche der Silica-Partikel befinden sich Silanolgruppen, die chemisch modifizierbar sind. Durch Umsetzung der Kieselsäuren mit Halogensilanen, Alkoxysilanen, Silazanen, Siloxanen etc. werden hydrophobe Gruppen durch kovalente Bindungen dauerhaft auf der Silicaoberfläche fixiert, was Veränderungen einiger wichtiger anwendungstechnischer Eigenschaften zur Folge hat [96]. Hydrophobisierte Kieselsäure wird von Wasser nicht

benetzt. Verteilt man Wasser in Gegenwart einiger hydrophober Silica in feine Tröpfchen, so werden die Wassertropfen von den Kieselsäurepartikeln umhüllt und das Zusammenfließen der Tröpfchen verhindert. Man erhält eine pulverförmige Substanz, sogenanntes „Trockenes Wasser“ [96,102].

2.6.2 Pigmentruß

Pigmentruße werden durch unvollständige Verbrennung von Ölen oder anderen flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen erzeugt. Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Rußprodukt PRINTEX[®] G wird nach dem Furaneruß-Verfahren hergestellt [103]. Hierbei wird ein aromatisches Öl in den Strom heißer Abgase eines Brennstoff/Luft-Gemisches eingespritzt. Durch Einsprühen von Wasser in den Reaktor wird der sich bildende Ruß „abgeschreckt“ und kann abgetrennt werden. Das Verfahren erlaubt die Herstellung nanostrukturierter Ruße mit einer großen Bandbreite unterschiedlicher Eigenschaften.

3 Arbeitshypothese

In der vorliegenden Arbeit sollen weiterführende Untersuchungen zum fließregulierenden Effekt nanostrukturierter Materialien erfolgen, wobei der von Zimmermann et al. [77] beschriebene Wirkungsmechanismus von Fließhilfsmitteln verifiziert werden soll.

Meyer [4] konnte belegen, dass Nanomaterialien unterschiedlichster chemischer Natur an die Oberfläche größerer Trägerpartikel adsorbiert werden können und somit in der Lage sind, als Rauigkeiten zu fungieren. Die Verbesserung der Fließeigenschaften eines kohäsiven Pulvers ist demnach auf eine Abstandsvergrößerung und eine damit einhergehende Reduktion der wirksamen Haftkräfte zwischen den Schüttgutpartikeln zurückzuführen. In welchem Ausmaß die Fließfähigkeit verbessert werden kann, hängt laut Meyer von Anzahl und Größe der nanostrukturierten Adsorbate ab. Es zeigt sich, dass die Oberflächenbelegung der Trägerpartikel und die daraus resultierenden Fließeigenschaften eines Pulvers stark von der jeweiligen Mischzeit der Schüttgutkomponenten beeinflusst werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nanostrukturierte Materialien stets in Agglomeraten assoziiert vorliegen, welche erst im Verlauf des Mischprozesses durch größere Schüttgutpartikel sukzessive abgebaut und adsorbiert werden. Der Mischvorgang ist somit gleichzeitig auch ein Mahlvorgang, wobei die Schüttgutpartikel als Mahlkörper fungieren und Brucharbeit leisten. Besonders leistungsfähige Fließregulierungsmittel zeichnen sich demnach durch eine geringe Agglomeratstabilität aus und können bereits nach kurzem Mischen ihre Wirkung entfalten. Nach zu langer Mischzeit tritt ein Verlust der fließregulierenden Wirkung ein, welcher von Meyer mit der Überschreitung der optimalen Agglomeratanzahl und anschließenden Ausbildung eines geschlossenen Nanomaterialfilms erklärt wird.

Neben der Mischzeit könnte der jeweilige Energieeintrag während des Mischens eine entscheidende Rolle spielen. Es sollte eingehend untersucht werden, inwiefern sich die Mischintensität auf die Fließeigenschaften binärer Pulvermischungen auswirkt. In Analogie zu den von Meyer sowie weiteren Autoren [5,53,81,89] durchgeführten Versuchsreihen wird Maisstärke als Modellsystem verwendet. Als nanostrukturierte Materialien kommen verschiedene pyrogene Kieselsäuren vom Typ AEROSIL[®], Fällungskieselsäuren vom Typ SIPERNAT[®] sowie der Pigmentruß PRINTEX[®] G zum Einsatz. Unterschiedliche Mischertypen, welche mit variierenden Drehzahlen betrieben werden, sollen miteinander verglichen werden. Wenn es sich bestätigen sollte, dass die Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels von der Stabilität seiner Agglomerate abhängt, so ist davon

auszugehen, dass diese bei höherer Mischintensität schneller abgebaut und adsorbiert werden können. Eine Reduktion der interpartikulären Haftkräfte sollte hiermit rascher eintreten. Sofern es gelingt, mithilfe eines erhöhten Energieeintrags die Größe der Fließregulierungsmitteladsorbate zu beeinflussen, könnte es möglich sein, die Wirksamkeit, also das Ausmaß der fließregulierenden Wirkung, zu steigern. Des Weiteren ist zu überprüfen, ob ein Verlust der fließregulierenden Wirkung bei Anwendung eines erhöhten Energieeintrags schneller auftritt. Ob diese Zunahme der Kohäsion, wie von Meyer postuliert, in der Ausbildung eines lückenlosen Fließregulierungsmittelfilms begründet ist, soll kritisch hinterfragt werden.

Müller [81] beobachtete, dass bei der Herstellung einer binären Mischung aus hochdispersem Siliciumdioxid und der Modellsubstanz Hoechst Wachs C Mikropulver[®] keine Verbesserung der Fließeigenschaften eintrat. Das im Gegensatz zur härteren Maisstärke eher weiche Trägermaterial vermochte nicht die Silica-Agglomerate abzubauen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten, dass weder eine Desagglomeration noch eine Adsorption des Fließregulierungsmittels stattfand.

Anhand einer weiteren Substanz sollen die Untersuchungen zur Fließregulierung weicher Materialien weitergeführt und mit dem Modellsystem Maisstärke verglichen werden. Als Modellsubstanz findet der Lebensmittelulgator DATEM Verwendung. Es wird zunächst geprüft, ob die Fließfähigkeit dieses Schüttguts durch Zugabe hochdispenser Kieselsäuren vom Typ AEROSIL[®] und SIPERNAT[®] verbessert werden kann. Sofern dies der Fall ist, soll der fließregulierende Mechanismus untersucht und geklärt werden, welches Fließregulierungsmittel sich besonders gut für die Fließregulierung von DATEM eignet. Des Weiteren ist es von Interesse, ob – analog zum Modellsystem Maisstärke – im Verlauf des Mischprozesses eine Veränderung der Oberflächenstruktur des Trägermaterials auftritt. Es ist denkbar, dass das Fließregulierungsmittel nach längerem Mischen in die Oberfläche der weichen Schüttgutpartikel eingebettet wird. Mithilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen soll diese Möglichkeit bestätigt oder gegebenenfalls widerlegt werden.

Ziel der Arbeit ist es, einen Beitrag zum rationalen Einsatz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel in der Praxis zu leisten.

4 Materialien und Methoden

4.1 Materialien

Bei der Herstellung fester Arzneiformen wird kohäsiven Pulvern und Granulaten häufig ein Fließhilfsmittel zugesetzt, da sie ohne weitere Verarbeitungsschritte nicht eingesetzt werden könnten. Im Folgenden sollte die Fließregulierung unterschiedlicher Schüttgüter mittels nanostrukturierter Materialien genauer untersucht werden.

4.1.1 Schüttgüter

4.1.1.1 Maisstärke Cerestar® GL 03406

Als Beispiel eines kohäsiven Schüttguts wurde Maisstärke Cerestar® GL 03406 ausgewählt. Hierbei handelt es sich um native Maisstärke. Pharmazeutische Verwendung findet Maisstärke unter anderem als Füllstoff, Sprengmittel, Bindemittel und Pudergrundlage [1]. Die Stärkekörner bestehen aus Amylose und Amylopektin, welche in konzentrischen Schalen assoziiert vorliegen und durch Wasserstoffbrückenbindungen gefestigt werden.

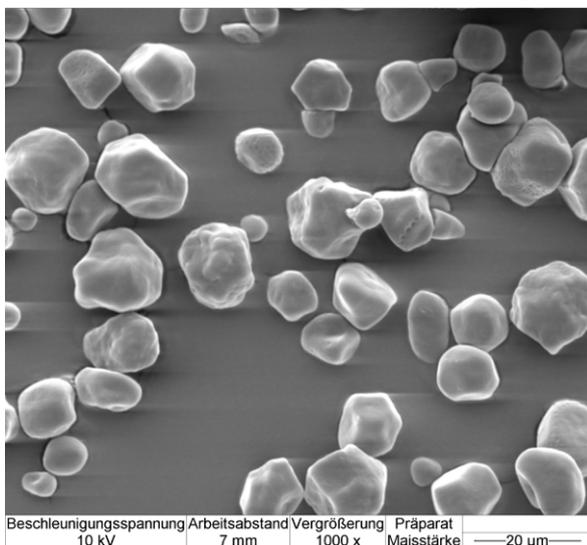


Abb. 4.1: REM-Aufnahme von Maisstärke Cerestar® GL 03406 (Vergrößerung bei Aufnahme: 1000x)

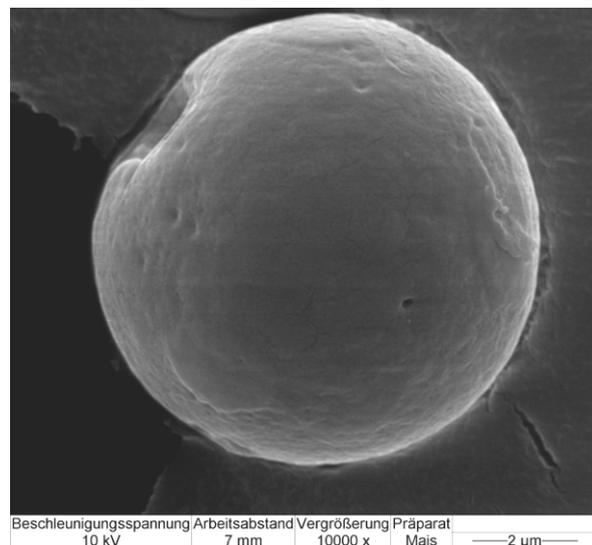


Abb. 4.2: REM-Aufnahme von Maisstärke Cerestar® GL 03406 (Vergrößerung bei Aufnahme: 10000x)

Die Partikel sind überwiegend nahezu kugelförmig und haben eine glatte Oberfläche ohne anhaftenden Feinanteil (vgl. Abb. 4.1 und Abb. 4.2). Aufgrund dessen eignet sich Maisstärke sehr gut als Modellsubstanz. Neben einer Mehrzahl kugelförmiger Partikel gibt es vereinzelt

auch Stärkekörner mit kantigen Strukturen. Die kugelförmigen Partikel stammen aus dem Mehlerdosperm, die kantigen aus dem Hornendosperm der Maiskörner [104]. Die Feststoffdichte von Maisstärke beträgt 1478 kg/m^3 [105].

4.1.1.2 DATEM E 472 e

Die meisten pharmazeutisch verwendeten Schüttgüter wie z.B. Stärken und Laktose zeichnen sich durch „harte“ Materialeigenschaften aus. Um den Wirkungsmechanismus „weicher“ Materialien zu untersuchen, wurde der Lebensmittel-Emulgator DATEM E 472 e als Modellsubstanz gewählt.

DATEM ist ein Akronym und steht für **D**i-Acetyl **T**artrate **E**ster of **M**onoglyceride. Hierbei handelt es sich um ein komplexes Gemisch aus Estern von Mono- und Diacylglyceriden mit Mono- und Diacetylweinsäure. Die Hauptkomponente ist ein Diacylglycerid mit einem Stearinsäure- und einem Diacetylweinsäurerest [106].

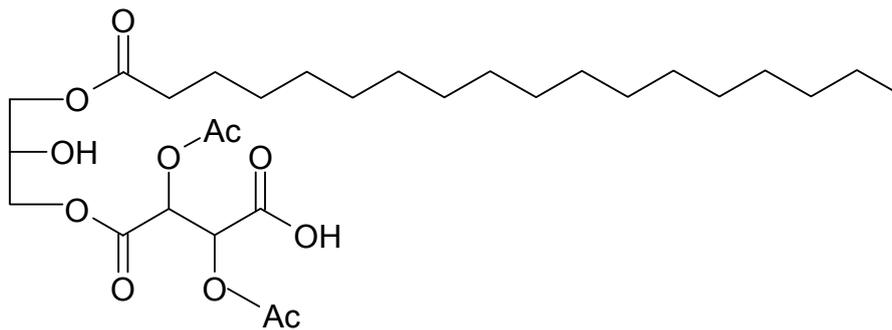


Abb. 4.3: Strukturformel einer Hauptkomponente von DATEM

In der Lebensmittelindustrie wird DATEM als Emulgator bei der Brotherstellung eingesetzt. Mithilfe eines Sprühturms wird das Produkt zu einem feinen Pulver mit kugelförmigen Partikeln weiterverarbeitet. Bedingt durch dieses Herstellungsverfahren haftet an der Oberfläche der Partikel ein Feinanteil an Bruchstücken an. DATEM hat einen Schmelzpunkt von ca. $50 - 60^\circ\text{C}$ [107]. Das Material neigt jedoch bereits bei Raumtemperatur durch Sinterung zum „Verbacken“, da kein scharfer Schmelzpunkt existiert. Es wurde eine Feststoffdichte von 950 kg/m^3 ermittelt [108].

Aufgrund geringer Chargengrößen mussten zwei unterschiedliche Chargen DATEM (im Folgenden als Charge I und Charge II bezeichnet) verwendet werden. Sie unterscheiden sich unter anderem in dem Ausmaß des anhaftenden Feinanteils (vgl. Abb. 4.4 bis Abb. 4.7.). Während den Partikeln aus Charge I relativ viele Bruchstücke anhaften, scheint die

Oberfläche der Partikel aus Charge II glatter zu sein. Für die Zugspannungsmessungen wurde ausschließlich Charge I verwendet, für zusätzliche Untersuchungen mithilfe des Rasterelektronenmikroskops wurde Charge II herangezogen.

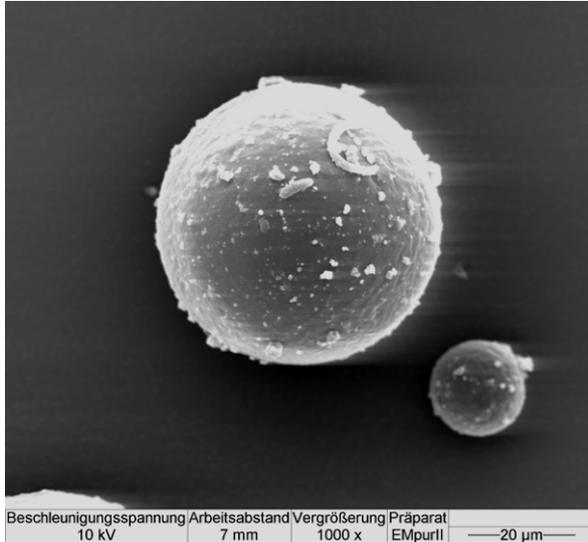


Abb. 4.4: REM-Aufnahme von DATEM E 47 2 e; Charge I (Vergrößerung bei Aufnahme: 1000x)

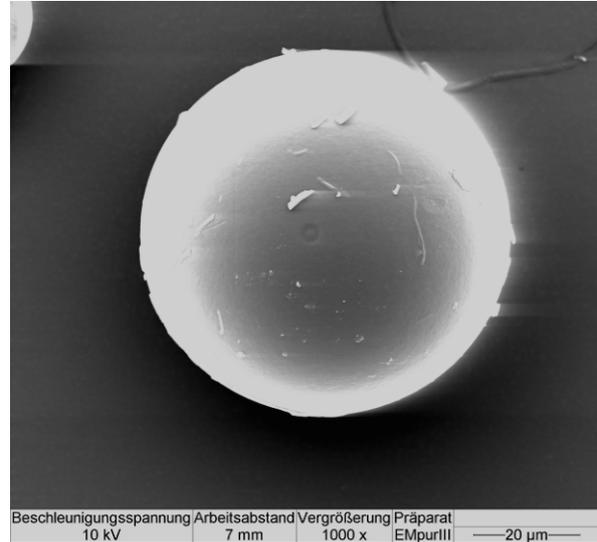


Abb. 4.5: REM-Aufnahme von DATEM E 47 2 e; Charge II (Vergrößerung bei Aufnahme: 1000x)

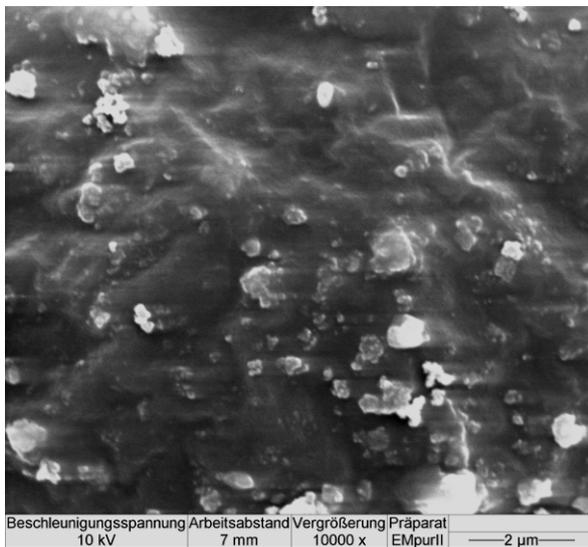


Abb. 4.6: REM-Aufnahme von DATEM E 47 2 e; Charge I (Vergrößerung bei Aufnahme: 10000x)

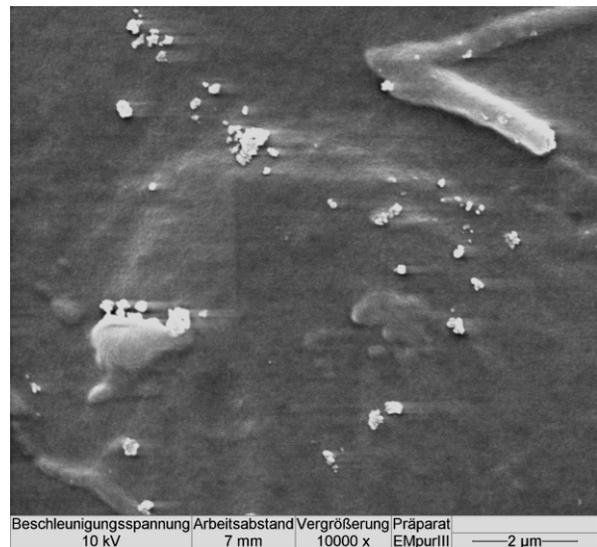


Abb. 4.7: REM-Aufnahme von DATEM E 47 2 e; Charge II (Vergrößerung bei Aufnahme: 10000x)

4.1.2 Nanostrukturierte Materialien

Zur Untersuchung der fließregulierenden Wirkung werden nanostrukturierte Materialien unterschiedlicher Natur herangezogen, um ein breites Spektrum verschiedener Substanzen abzudecken. Die Fließregulierungsmittel unterscheiden sich in ihrer chemischen Natur, der Primärpartikelgröße, der spezifischen Oberfläche, in chemisch-physikalischen Eigenschaften wie Hydrophilie bzw. Hydrophobie sowie in ihrer Agglomeratstabilität. Ein Schwerpunkt wird auf die Untersuchung hochdisperser Kieselsäuren vom Typ AEROSIL[®] und SIPERNAT[®] gesetzt, welche in der Pharma- und Lebensmittelindustrie als Fließhilfsmittel eingesetzt werden. Kieselsäuren vom Typ AEROSIL[®] werden mittels Flammhydrolyse, Kieselsäuren vom Typ SIPERNAT[®] durch Fällung aus Wasserglas hergestellt (vgl. Abschnitt 2.6.1 und 2.6.1.2). Darüber hinaus wird der Pigmentruß PRINTEX[®] G mit in die Versuche einbezogen, welcher durch das Furnaceruß-Verfahren hergestellt wird (vgl. Abschnitt 2.6.2).

Tab. 4.1: Physikalisch-chemische Daten der verwendeten Materialien, aus [109, 110, 111]

Warenzeichen	AEROSIL [®]		SIPERNAT [®]			PRINTEX [®]
	200	R812	22S	50S	350	
Typ	200	R812	22S	50S	350	G
Verhalten gegenüber Wasser	hydrophil	hydrophob	hydrophil	hydrophil	hydrophil	hydrophob
Primärpartikeldurchmesser [nm]	12	7	10-20	5-10	50	51
Oberfläche nach BET [m ² /g]	200±25	260±30	190	450	50	30
Stampfdichte (nicht gesiebt) [g/l]	ca. 50	ca. 50	90	90	110	250

4.1.2.1 AEROSIL® 200

AEROSIL® 200 ist ein weißes, feines, amorphes Pulver mit einer sehr geringen Schüttdichte. Die pyrogene Kieselsäure besitzt eine hohe chemische Reinheit mit einem SiO_2 -Gehalt von über 99,8 % (m/m). An der Oberfläche der Partikel befinden sich Siloxan- (Si-O-Si) und Silanolgruppen (SiOH), welche für die Affinität gegenüber Wasser verantwortlich sind. Im Gegensatz zu gefällten Kieselsäuren ist die Oberfläche der AEROSIL®-Primärteilchen nahezu porenfrei [112]. AEROSIL® 200 ist das in der pharmazeutischen Industrie am häufigsten eingesetzte Fließregulierungsmittel. Zimmermann et al. [77] stuften die hydrophile pyrogene Kieselsäure mithilfe der Parameter Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit im Verhältnis zu anderen Fließregulierungsmitteln in einen Bereich mittlerer Potenz ein. AEROSIL® 200 kann des Weiteren als Zerfallsbeschleuniger, Bestandteil von Andeckpulver, Träger für Flüssigkeiten und Pasten sowie als Gelbildner eingesetzt werden [113].

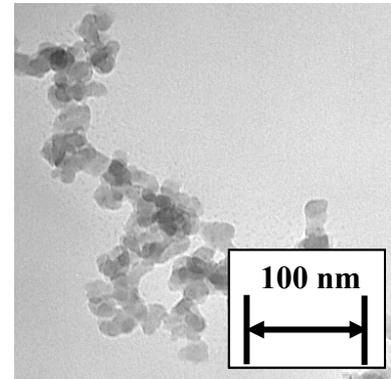


Abb. 4. 8: TEM-Aufnahme von AEROSIL® 200, Negativ aus [4]

4.1.2.2 AEROSIL® R812

AEROSIL® R812 ist eine mit Hexamethyldisilazan umgesetzte pyrogene Kieselsäure auf der Basis von AEROSIL® 300. Dieses besteht aus sehr kleinen Primärpartikeln, was auch die größere Oberfläche im Gegensatz zu AEROSIL® 200 erklärt. Durch die Nachbehandlung werden die Silanolgruppen der AEROSIL®-Oberfläche chemisch modifiziert, wodurch die Silica hydrophob wird. Die hydrophobisierte Kieselsäure unterscheidet sich vom Ausgangsprodukt in einigen wichtigen Eigenschaften wie z.B. der Wasserdampfadsorption und Agglomeratstabilität. AEROSIL® R812 zeichnet sich durch eine äußerst hohe fließregulierende Potenz aus [4,5,77]. Bereits nach kurzer Mischzeit erhält man ein Pulver mit sehr guter Fließfähigkeit. Die Silica wird darüber hinaus als Verdickungsmittel in Farb- und Lacksystemen sowie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Siliconkautschuk verwendet [114].

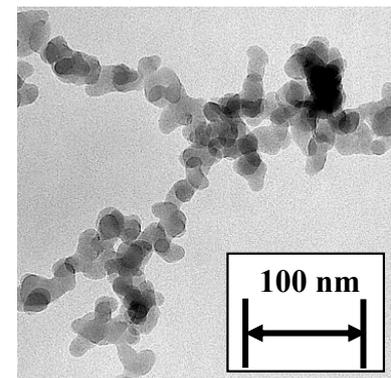


Abb. 4.9: TEM-Aufnahme von AEROSIL® 812, Negativ aus [4]

4.1.2.3 SIPERNAT[®] 22S

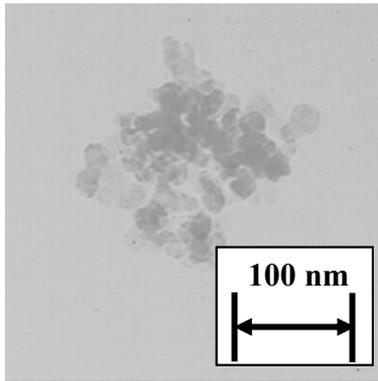


Abb. 4.10: TEM-Aufnahme von SIPERNAT[®] 22S [81]

Die Fällungskieselsäure SIPERNAT[®] 22S ist eine feinteilige sprühgetrocknete und vermahlene Silica mit einem SiO₂-Gehalt von ca. 98 % (m/m). Die Primärpartikelgröße ist mit AEROSIL[®] 200 vergleichbar. Die Silica besitzt ein hohes Ölaufnahme- und Aufsaugevermögen für Flüssigkeiten [115]. SIPERNAT[®] 22S wird unter anderem als Rieselhilfs- und Antibackmittel sowie als Füllstoff für graphische Papiere angewendet [116]. SIPERNAT[®] 22S zeigt eine ähnliche fließregulierende Potenz wie die standardmäßig eingesetzte pyrogene Kieselsäure AEROSIL[®] 200 [81].

4.1.2.4 SIPERNAT[®] 50S

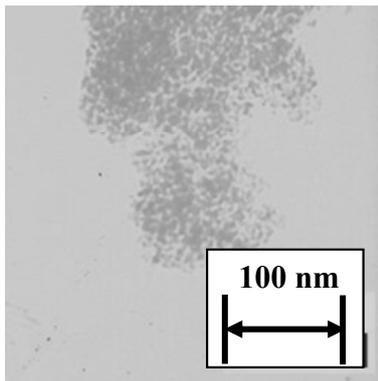


Abb. 4.11: TEM-Aufnahme von SIPERNAT[®] 50S [81]

SIPERNAT[®] 50S ist eine besonders feinteilige Silica mit sehr kleinen Primärpartikeln. Dies erklärt die hohe Ölaufnahmefähigkeit und das sehr hohe Aufnahmevermögen für weitere Flüssigkeiten [117]. Der SiO₂-Gehalt beträgt ca. 98,5 % (m/m). Besonders bei Produkten mit hohem Fettanteil wirkt es fließverbessernd und verhindert auch bei längerer Lagerung ein Verbacken des Produkts. Darüber hinaus kann es z.B. in Pflanzenschutzmittelformulierungen als saugfähiges Trägermaterial eingesetzt werden. Im Vergleich

zu anderen Fließregulierungsmitteln hat SIPERNAT[®] 50S für das Trägermaterial Maisstärke eine eher mäßige Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit. Dies wird auf die geringe Primärpartikelgröße und die daraus resultierende hohe Agglomeratstabilität zurückgeführt [81,118].

4.1.2.5 SIPERNAT[®] 350

SIPERNAT[®] 350 ist eine sehr fein vermahlene, schwach alkalische Silica mit einem SiO₂-Gehalt von ca. 98,5 % (m/m). Aufgrund der kompakten Struktur bestehend aus größeren, stark verzweigten Teilchen sind einzelne Primärpartikel kaum auszumachen (vgl. Abb. 4.12). Im Vergleich zu AEROSIL[®] 200 und SIPERNAT[®] 22S besitzt SIPERNAT[®] 350 einen etwa doppelt so großen Primärpartikeldurchmesser von 30 nm [89].

Die Oberfläche und das Ölaufnahmevermögen des Produkts sind dadurch entsprechend geringer [119]. Aufgrund des schwach alkalischen pH-Werts eignet es sich als Trägermaterial für säureempfindliche Wirkstoffe. Des Weiteren wird es als Bestandteil von Polymerüberzügen sowie beim Coating von hitzeempfindlichem Papier eingesetzt [116]. Hinsichtlich der fließregulierenden Eigenschaft von SIPERNAT[®] 350 in Kombination mit dem Schüttgut Maisstärke lieferten bisherige Untersuchungen widersprüchliche Ergebnisse. Während bei Messungen mit dem Zugspannungstester ein Zugspannungswert ermittelt wurde, der auf ein gut fließendes Pulver und damit auf ein potentes Fließregulierungsmittel hinweist, wurde die gleiche Mischung bei Untersuchungen mit dem modifizierten Auslauftrichter sowie mit einem Ringschergerät als kohäsiv eingestuft [89].

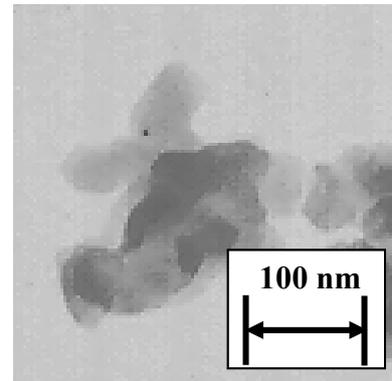


Abb. 4.12: TEM-Aufnahme von SIPERNAT[®] 350

4.1.2.6 PRINTEX[®] G

Der Pigmentruß PRINTEX[®] G ist amorphes Kohlenstoffschwarz. Er besteht aus relativ großen, in ihrer Größe mit SIPERNAT[®] 350 vergleichbaren Primärpartikeln, welche eine sogenannte „hohe Struktur“ ausbilden. Er wird industriell als Abtönruß für Lacke, Verschnitt für Zeitungsdruckfarben sowie zum Einfärben von Kunststoffen verwendet [120]. Obwohl PRINTEX[®] G in der Praxis normalerweise nicht zur Verbesserung der Fließeigenschaften von Pulvern eingesetzt wird, stellt er jedoch ein interessantes Material für die Erforschung des Wirkungsmechanismus von Fließregulierungsmitteln dar und wurde bereits von einigen Autoren [4,5,53] hinsichtlich seiner fließregulierenden Eigenschaft untersucht. PRINTEX[®] G verhält sich, wie einige sehr potente Fließregulierungsmittel auch, gegenüber Wasser hydrophob. Er besteht allerdings aus verhältnismäßig großen Primärpartikeln und verfügt über eine stark verzweigte Struktur, wie andere Fließregulierungsmittel, die sich als weniger wirksam und leistungsfähig erwiesen haben. Zimmermann et al. [77] stuften ihn aufgrund geringer Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit als wenig potentes Fließregulierungsmittel ein.

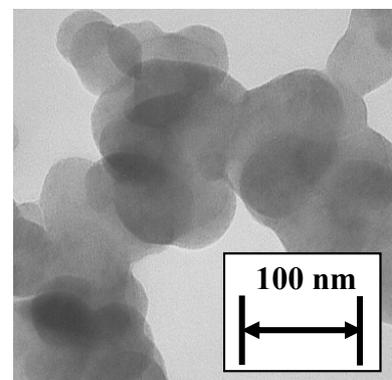


Abb. 4.13: TEM-Aufnahme von PRINTEX[®] G, Negativ aus [4]

4.2 Methoden

4.2.1 COULTER® LS 230

Die Partikelgrößenverteilung der Maisstärke wird mittels Laserdiffraktometrie am COULTER® LS 230 (COULTER Electronics GmbH, Krefeld) bestimmt. Die Messung erfolgt im Flüssigkeitsmedium, wobei 99% iges (V/V) Isopropanol als Suspensionsmittel verwendet wird. Die dispergierte Probe fließt in einem dünnen Flüssigkeitsfilm durch eine Beugungsmesszelle, welche im rechten Winkel zu einem gebündelten Laserstrahl steht. Der Laserstrahl wird von den durchströmenden Partikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe unterschiedlich stark gebeugt. Kleine Partikel beugen das Laserlicht mit niedriger Intensität bei hohen Messwinkeln, wohingegen größere Partikel den Laserstrahl mit hoher Intensität bei kleinen Messwinkeln beugen. Über das charakteristische Beugungsmuster können wiederum Rückschlüsse auf die Partikelgrößenverteilung gezogen werden.

Die Messung von Partikeln im Fraunhofer-Bereich (0,4 - 2000 μm) erfolgt mit Laserlicht der Wellenlänge 750 nm. Um einen gebündelten Strahl zu erzeugen wird der Laser durch einen Filter und Projektionslinsen geleitet. Das gebeugte Licht wird mithilfe eines Fourier-Linsensystems gesammelt und auf ein Detektorsystem fokussiert, welches aus 126 ringförmig angeordneten Fotodiode detektoren besteht [121]. Die Detektoren registrieren den Beugungswinkel und die Intensität des Laserlichts, wobei die Korngröße umgekehrt proportional zum Beugungswinkel ist. Die Lichtintensität ist ein Maß für die Menge der Partikel. Aus dem durch Überlagerung verschiedener Beugungsmuster resultierenden Interferenzmuster errechnet eine Software die Partikelgrößenverteilung.

Da sich sehr kleine Partikel nur schwer anhand ihres Beugungswinkels unterscheiden lassen, wird zur Erfassung der Teilchengrößen im Mie-Bereich (0,04 – 1 μm) zusätzlich das sogenannte PIDS-Verfahren (Polarisation Intensity Differential Scattering) angewandt. Diese Technik basiert auf der Abhängigkeit der Intensität des Streulichts von der Polarisation des einfallenden Lichts. Diese Polarisationsabhängigkeit ist bei kleinen Teilchen wesentlich größer als bei größeren Teilchen, wodurch eine verbesserte Auflösung im Bereich kleiner Partikelgrößen erzielt werden kann [122]. Die PIDS-Anordnung besteht aus einer Kaltlicht-Wolfram-Halogenlampe und drei Sets vertikal und horizontal angeordneter Polarisationsfilter, welche polarisiertes monochromatisches Licht mit den Wellenlängen 450 nm (blau), 600 nm (orange) und 900 nm (nahe dem Infrarot) erzeugen. Durch einen Schlitz wird das Licht zu einem engen Strahl gebündelt, der durch die PIDS-Probenzelle gesendet wird. Fotodetektoren registrieren die Streulichtintensität senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes.

Die über die Detektoren erfassten Rohwerte werden digitalisiert und mittels der zugehörigen Software (Version 2.11, 03/1997) rechnerisch und graphisch ausgewertet.

Die Partikelgrößenbestimmung von DATEM am COULTER[®] LS 230 im Flüssigkeitsmodus ist wegen der guten Löslichkeit des Emulgators in nahezu jedem Lösungsmittel nicht möglich. Da das für die Untersuchungen vorhandene Gerät nicht über ein Pulvermodul verfügt, muss zur Untersuchung der Teilchengrößen auf andere Methoden zurückgegriffen werden.

4.2.2 Siebturm Retsch AS 200 Control[®]

Weil die Trägermaterialien im trockenen Zustand nicht als Einzelpartikel, sondern in Aggregaten assoziiert vorliegen, wird zur Untersuchung der Agglomeratgrößenverteilung eine Siebanalyse mit dem Siebturm AS 200 Control[®] (RETSCH GmbH und Co. KG, Haan, Deutschland) durchgeführt. Hierzu werden Analysensiebe der Maschenweiten 1000, 500, 250, 124, 63 und 45 µm verwendet. Die Aufgabemasse beträgt jeweils 100,0 g. Der Siebturm wird über einen Zeitraum von 10 min mit einer Amplitude von 1,5 mm in Schwingungen versetzt.

Das Trägermaterial DATEM neigt auch bei Raumtemperatur sehr stark zum „Verbacken“ und bildet nach längerer Lagerung Agglomerate im Größenbereich von einigen Zentimetern aus. Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten, wird der Lebensmittulemulgator unmittelbar vor Durchführung der Siebanalyse sowie vor Herstellung der binären Pulvermischungen mit einem Sieb der Maschenweite 1000 µm am Siebturm AS 200 Control[®] gesiebt. Das Sieben dient hierbei lediglich zur Abtrennung bzw. Zerkleinerung größerer Aggregate.

4.2.3 Feuchtigkeitswaage Moisture Analyzer HR73[®]

Die Gutfeuchte von Maisstärke wird mittels Feuchtigkeitswaage Moisture Analyzer HR73[®] (Mettler-Toldeo GmbH, Greifensee, Schweiz) bestimmt. Eine Probemenge von 3,0 g wird mit einer Halogen-Trocknereinheit auf 90°C erhitzt, wodurch das in der Stärke gebundene Wasser verdunstet. Das Gerät ermittelt das Gewicht der Probe und zeigt die Abnahme der Feuchtigkeit an. Wenn sich innerhalb eines Zeitintervalls von 140 s keine Änderung der Masse mehr ergibt, wird die Analyse beendet. Die Messung erfolgt über einen längeren Zeitraum bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen (Temperatur, relative Luftfeuchte).

Eine thermo-gravimetrische Feuchtebestimmung des Schüttguts DATEM ist aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur des Materials nicht möglich.

4.2.4 Herstellung der binären Pulvermischungen

Die nanostrukturierten Materialien werden zunächst gesiebt (Sieb 1000 μm) und in dem entsprechenden Mischbehälter vorgelegt. Anschließend wird das Trägermaterial jeweils ad 100,0 g zugewogen und entweder im Taumelmischer Turbula[®] T2C (Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel, Schweiz) oder im Zwangsmischer Somakon MP-L (Somakon e.K., Selm, Deutschland) für eine definierte Zeit gemischt.

4.2.4.1 Mischungen im Taumelmischer Turbula[®] T2C

Durch einen Antrieb über zwei Gelenkbügel erfährt das Mischgut im Arbeitsbehälter des Taumelmischers eine dreidimensionale Bewegung, welche nach Paul Schatz aus den drei Bewegungsarten Rotation, Translation und Inversion besteht [123]. Das Bewegungsprinzip



Abb. 4.14 TURBULA[®] T2C Mischer

der Inversionskinematik sorgt dafür, dass das Mischgut in zwei pulsierende, sich wechselweise vertauschende Wirbel versetzt wird. Der Freifallmischer erlaubt sehr sanftes Mischen bei geringem Energieeintrag. Durch Variation von Füllgrad, Mischbehälterdimension, Antriebsdrehzahl und Mischzeit ist es möglich, die Intensität des Mischvorgangs zu beeinflussen [124].

Als Mischbehälter wird ein 500 ml Braunglas verwendet. Der Füllgrad beträgt bei beiden untersuchten Schüttgütern 30 -40%. Die Drehzahlen werden zwischen 20 -90 UpM eingestellt, wobei sich diese Angabe auf eine vollständige Umdrehung des Mischbehälters bezieht. Die Mischzeit beträgt zwischen 1 min und 7200 min (5 Tage).

4.2.4.2 Mischungen im Labormischer Somakon MP-L

Die Herstellung der Mischungen im Labormischer Somakon MP-L erfolgt bei der Evonik Degussa GmbH in Hanau. Der Mischbehälter des Zwangsmischers besitzt ein Volumen von 500 ml und kann mit unterschiedlichen Mischwerkzeugen kombiniert werden. Durch die Rotation des Mischwerkzeugs kommt es zu einer Scherung des Produkts, wodurch beim

Mischen ein vergleichsweise hoher Energieeintrag realisiert werden kann. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Mischungen werden Umdrehungszahlen des Mischwerkzeugs zwischen 200 - 800 UpM gewählt. Weitere Einstellungen wie die Art des Werkzeugs, Größe des Scherspalt und Füllungsgrad des Behälters werden jeweils konstant gehalten. Das Pulver wird über einen Zeitraum von 1 - 60 min gemischt.



Abb. 4.15: Somakon-Mischer



Abb. 4.16: Mischbehälter mit Schereinsatz (Aufsicht)

4.2.5 Zugspannungstester

Zur Bestimmung der interpartikulären Haftkräfte der Pulverproben wird ein Zugspannungstester eingesetzt. Die von Schweiger [51] entwickelte Konstruktion enthielt ursprünglich ein an dünnen Fäden aufgehängtes Uhrglas als Verbindung zwischen Pulverbett und Wägezelle. Anstatt [52] modifizierte diese Apparatur, wobei das Uhrglas durch einen zylindrischen Messkörper, der in einem starren Aluminiumrahmen fixiert ist, ersetzt wurde.

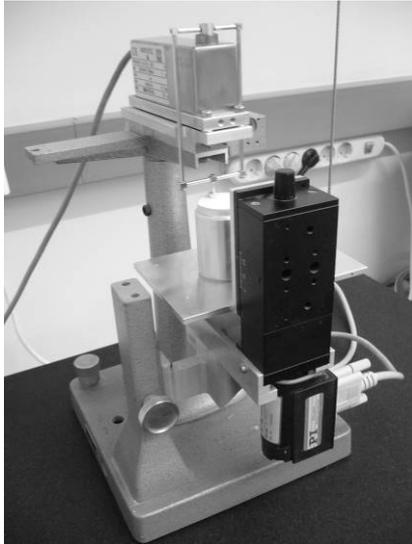


Abb. 4.17: Zugspannungstester

Die Reproduzierbarkeit der Messwerte konnte durch diese Modifikation signifikant verbessert werden. Dünisch [53] führte ein Pascal-Programm ein, das den gesamten Kraftverlauf während eines Messzyklus aufzeichnet und so eine automatisierte Messung ermöglicht. Durch diese Datenaufzeichnung wurden neben dem Zugspannungswert weitere Messparameter wie die „Eintauchtiefe des Messkörpers“, die „Steigung der Abreißkurve“ sowie die „Fläche unter der Abreißkurve“ zugänglich. Ruppel [89] beschäftigte sich mit der Interpretation der weiteren Messparameter. Da eine abschließende Beurteilung der Aussagekraft dieser Messwerte noch nicht erfolgt ist, wird in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der Zugspannungswert zur Untersuchung interpartikulärer Haftkräfte herangezogen. Meyer [4] konnte durch Referenzmessungen mit einer Ringscherzelle zeigen, dass die Zugspannungswerte der untersuchten Schüttgüter sehr gut mit der Fließfähigkeit f_{fc} nach Jenike korrelieren ($r^2 > 0,95$). Der Zugspannungstester besitzt einige Vorteile gegenüber dem Scherzellverfahren. Die Zugspannungsmessungen erlauben eine Beurteilung der Fließeigenschaften mit wesentlich geringerem Zeit- und Materialaufwand. Im Gegensatz zu Messungen mit der Scherzelle erfolgt die Untersuchung am unverdichteten Pulver, wodurch die Übertragbarkeit auf in der Praxis relevante Zustände gewährleistet wird.

4.2.5.1 Aufbau

Der Zugspannungstester besteht aus einem Probentisch, der mithilfe eines Linearpositionierers M-410.21 (Physik Instrumente GmbH & Co., Waldhorn, Deutschland) vertikal bewegt werden kann. Die Steuerung erfolgt mit der Software ProMove[®] über einen PC, der mit dem Controller C-832.00 (Physik Instrumente GmbH & Co., Waldhorn,

Deutschland) verbunden ist. Das Probengefäß, das sich auf dem Probentisch befindet, kann dadurch mit einer Geschwindigkeit zwischen $0,017 \mu\text{m/s}$ und 3 mm/s dem Messkörper angenähert werden. Als Messkörper dient ein flacher Aluminiumzylinder mit einer Auflagefläche von $0,385 \text{ cm}^2$, der über eine starre Aluminiumkonstruktion in eine Wägezelle Zer 10 (Wipotec GmbH, Kaiserslautern, Deutschland) oberhalb des Probengefäßes eingehängt wird. Die Wägezelle erfasst die während einer Messung am Messkörper angreifenden Kräfte. Die Konstruktion ist über eine Steinblock-Drahtseil-Konstruktion erschütterungsfrei an der Labordecke aufgehängt.

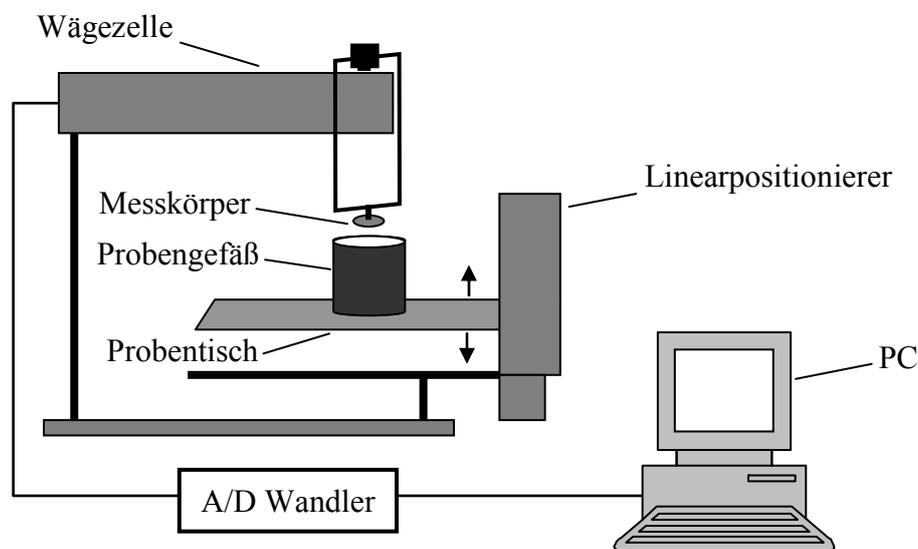


Abb. 4.18 Schematischer Aufbau des Zugspannungstesters

4.2.5.2 Probenvorbereitung

Die Zugspannungsmessungen werden in einem klimatisierten Raum bei Temperaturen von $20\text{-}25^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchtigkeit von $30\text{-}40\%$ durchgeführt. Messwerte, die bei abweichenden Bedingungen erfasst wurden, sind im Folgenden gesondert gekennzeichnet.

Das zu untersuchende Pulver wird durch ein Sieb der Maschenweite $500 \mu\text{m}$ in das Probengefäß eingefüllt. Der Überstand wird mit einem Spatel drucklos abgehoben, sodass eine glatte, nicht verdichtete Pulveroberfläche entsteht. Die Auflagefläche des Messkörpers wird mit einer Lösung von Vaseline in Petrolether ($5\% \text{ m/m}$) besprüht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt eine dünne Vaselinschicht auf dem Messkörper, an der das Pulver haften kann. Der auf diese Weise präparierte Messkörper wird in die Wägezelle eingehängt und mithilfe des Linearpositionierers der Pulveroberfläche angenähert, bis der Abstand zwischen den Kontaktflächen etwa einen Millimeter beträgt.

4.2.5.3 Messvorgang

Vor Beginn der Messung wird der Messkörper zunächst tariert. Beim Starten des Messvorgangs bewegt sich der Linearpositionierer mit einer konstanten Geschwindigkeit von $3,4 \mu\text{m/s}$ aufwärts. Sobald die Pulveroberfläche die Auflagefläche des Messkörpers berührt, registriert die Waagezelle negative Massen, da die Aufhängung des Messkopfes leicht angehoben wird. Nach Erreichen einer Vorlast von $-0,6 \text{ g}$ hält der Positionierer an und verbleibt für 10 s in dieser Position. Die Wartezeit dient der Einstellung eines Kräftegleichgewichts. Anschließend wird der Probenstisch mit einer reduzierten Geschwindigkeit von $1,7 \mu\text{m/s}$ wieder nach unten gefahren. Hierbei wird eine auf der Vaseline anhaftende Pulverschicht von einer zweiten Pulverschicht, dem im Probengefäß verbleibenden Pulverbett, getrennt. Die Waagezelle registriert nun positive Massen. Aus der maximalen Masse kann diejenige Kraft berechnet werden, die für die Trennung beider Pulverschichten benötigt wird. Diese Kraft lässt wiederum Rückschlüsse auf die im Pulver vorherrschenden interpartikulären Haftkräfte zu.

Die Geschwindigkeit des Linearpositionierers, die Größe der Vorlast sowie die Dauer der Wartezeit wurden von Schweiger [51] und Anstett [52] als Konvention festgelegt.

4.2.5.4 Kraftverlauf und Berechnung der Zugspannung

In Abb. 4.19 ist der Kraftverlauf während einer Zugspannungsmessung schematisch dargestellt. Zu Beginn der Messung befindet sich der Messkörper noch oberhalb des Pulverbetts. Am zuvor tarierten Messkörper greift noch keine Kraft an (Punkt A). Die registrierte Masse ändert sich erst, sobald der Messkopf die Pulveroberfläche berührt (Punkt B). Durch die kontinuierliche Aufwärtsbewegung des Probenstisches wird der Messkörper nun leicht angehoben, wodurch die gemessene Kraft negativ wird. Sobald die definierte Vorlast erreicht ist, stoppt der Linearpositionierer (Punkt C). Nach Einhalten der zur Einstellung des Kräftegleichgewichts erforderlichen Wartezeit (Punkt C-D) wird die Bewegungsrichtung des Probenstisches wieder umgekehrt und die angreifende Kraft steigt bis zu einem Maximalwert (Punkt E) an. Die Pulverschichten werden nun getrennt. Je höher die interpartikulären Haftkräfte sind, umso größer ist die in Punkt E registrierte Kraft. Anschließend fällt die Kraft wieder ab. Nach Beendigung der Messung fällt die Kraft nicht ganz auf Null ab, da noch eine dünne Pulverschicht an der Oberfläche des Messkopfes haftet.

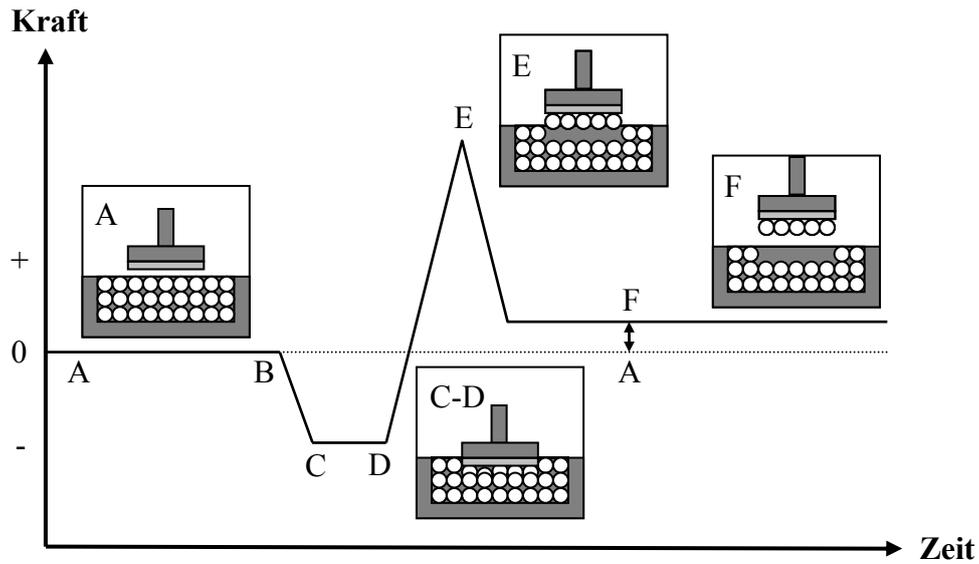


Abb. 4.19 Kraftverlauf während eines Messzyklus

Definitionsgemäß ist die Zugspannung die zur Trennung zweier Pulverschichten benötigte Kraft bezogen auf die Fläche, in der ein Pulverkontakt bestand. Sie errechnet sich nach folgender Gleichung:

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

Dabei wird angenommen, dass der Messkörper nur von einer einlagigen Pulverschicht bedeckt ist.

4.2.6 Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962

Die optische Charakterisierung der Partikel erfolgt anhand von Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, welche anschließend mithilfe des Bildanalyseprogramms KS 300[©] ausgewertet werden können (vgl. 4.2.7). Die REM-Bilder werden mit dem Elektronenmikroskop Zeiss DSM 962 (Zeiss GmbH, Oberkochen, Deutschland) am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg aufgenommen. Es wird eine Beschleunigungsspannung von 10 kV gewählt, da das Anlegen einer höheren Spannung bei einer bis zu 10.000fachen Vergrößerung die Probenoberfläche beschädigen würde.

Zur Probenvorbereitung wird eine Spatelspitze des zu untersuchenden Pulvers auf einen Metallträger aufgebracht, der mit einer elektrisch leitenden, doppelseitig klebenden Folie versehen ist. Um eine möglichst monopartikuläre Partikelschicht zu erhalten, wird überschüssiges Material mit schwacher Druckluft abgeblasen. Die Probe wird unter einer Argon-Atmosphäre am SCD 005 Cool Sputter Coater (BAL-TEC AG, Balzers, Schweiz) mit einem dünnen Film einer Platin/Palladium-Legierung überzogen. Die Sputterzeit beträgt 300 s bei einem Arbeitsdruck von 0,05 - 0,1 mbar.

4.2.7 Bildanalyseprogramm KS 300[©]

Das Bildanalyseprogramm KS 300[©] (Carl Zeiss Mikroskopie, Göttingen, Deutschland) ermöglicht eine automatische Auswertung von Rasterelektronenmikroskopischen Bildern der mit Nanoadsorbaten belegten Trägerpartikel. Die in verschiedenen Graustufen abgebildeten REM-Aufnahmen werden in ein Binärbild umgewandelt, das anschließend quantitativ ausgewertet werden kann. Oberflächenrauigkeiten erscheinen hierbei weiß, das Trägermaterial dunkel. Auf einem quadratischen Auszählfeld von 16 μm^2 werden die Parameter Adsorbatanzahl, Adsorbatdurchmesser und Oberflächenbelegung untersucht.

4.2.8 Transmissionselektronenmikroskop (TEM-Kryoschnitte)

Die Aufnahme der Transmissionselektronenmikroskopischen Bilder der DITEM-Partikel erfolgt durch die Evonik Degussa GmbH in Hanau. Es wird eine 20.000fache Vergrößerung gewählt. Um eine Querschnittsaufnahme der Partikel zu erhalten wird die Probe zunächst schockgefroren und ein sogenannter Kryoschnitt präpariert.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Trägermaterialien

Für die Untersuchung der Wirkungsweise von Feuchtigkeitsregulierungsmitteln ist die Bestimmung der charakteristischen Eigenschaften der eingesetzten Schüttgüter von großer Bedeutung. Ihre Kenntnis ermöglicht erst ein systematisches Vorgehen bei der Planung und Interpretation nachfolgender Experimente. Die interpartikulären Haftkräfte innerhalb eines Schüttguts werden maßgeblich durch Partikelgröße, Partikelform, Feuchtegehalt sowie durch hydrophile bzw. hydrophobe Wechselwirkungen der Pulverpartikel bestimmt.

5.1.1 Partikelgrößenbestimmung

5.1.1.1 Maisstärke

Die Partikelgrößenverteilung von Maisstärke wird mittels Laserbeugungsanalyse untersucht (vgl. 4.2.1). In Abb. 5.1 ist der prozentuale Anteil des Volumens einer bestimmten Fraktion gegen die Partikelgröße aufgetragen. Die statistischen Kenngrößen der Messung sind in Tab. 5.1 zusammengefasst.

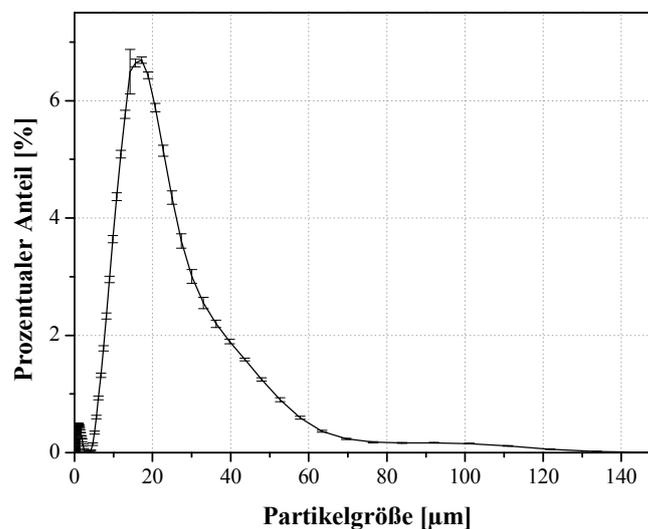


Abb. 5.1 Partikelgrößenverteilung von Maisstärke (Lichtstreuungsanalyse mittels Coulter LS 230[®]), n=3

Tab. 5.1 Statistische Maßzahlen der Partikelgrößenverteilung von Maisstärke

	Median [μm]	Mittelwert [μm]	Modalwert [μm]	rel. sdv
Maisstärke Cerestar [®]	16,58	19,29	18,00	75 %

Da die Korngrößenverteilung des Naturprodukts Maisstärke relativ breit ist und der Mittelwert stark von Extremwerten beeinflusst wird, stellt der Median in diesem Fall den charakteristischen Wert zur Kennzeichnung der Lage der Verteilung dar.

5.1.1.2 DATEM

Eine Untersuchung des Lebensmitteladditivs DATEM mittels Laserdiffraktometrie ist aufgrund der sehr guten Löslichkeit des Materials in den mit dem Coulter LS[®] kompatiblen Dispersionsmedien nicht möglich. Zur Ermittlung der charakteristischen Korngrößen werden jeweils drei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit 100facher Vergrößerung erstellt und anschließend manuell ausgemessen. Die Teilchen werden in Kornklassen eingeteilt, deren prozentualer Anteil bestimmt wird¹.

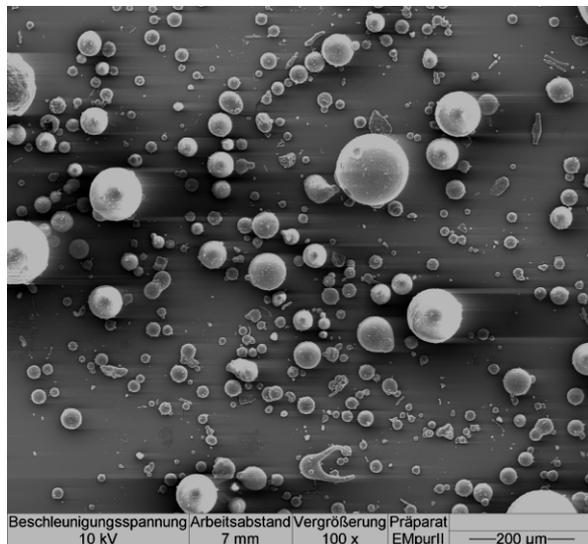


Abb. 5. 2: REM-Aufnahme von DATEM E 47 2 e; Charge I (Vergrößerung bei Aufnahme: 100x)

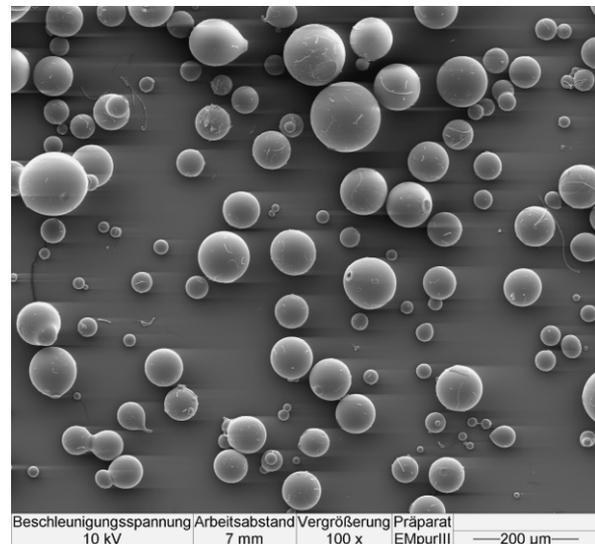


Abb. 5. 3: REM-Aufnahme von DATEM E 47 2 e; Charge II (Vergrößerung bei Aufnahme: 100x)

¹ Es sei darauf hingewiesen, dass Partikelgrößen, die mit unterschiedlichen Messverfahren ermittelt wurden, nicht unmittelbar miteinander verglichen werden können. Bei der Laserdiffraktometrie (Maisstärke) wird die Mengenart 3 und bei dem Zählverfahren (DATEM) die Mengenart 0 betrachtet.

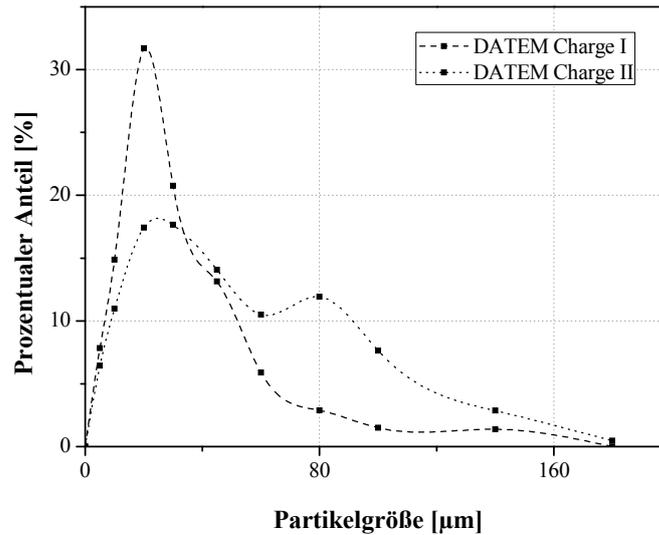


Abb. 5. 4: Partikelgrößenverteilung DA TEM (Bildauswertung von j e 3 REM-A ufnahmen)
Charge I: n=867, Charge II: n=419

Tab. 5.2: Statistische Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung von DATEM

DATEM Ch.bz.	Median [µm]	Mittelwert [µm]	Modalwert [µm]	rel. sdv
Charge I	20,00	26,15	15,00	77,45%
Charge II	30,00	40,12	25,00	74,09%

Alle statistischen Kenngrößen der beiden DATEM -Chargen unterscheiden sich signifikant voneinander. Aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist unschwer zu erkennen, dass der Anteil feiner Partikel in Charge I wesentlich höher ist als in Charge II (vgl. Abb. 5.2 - Abb. 5.3). Median und Mittelwert der Partikelgrößenverteilung von Charge I sind dementsprechend kleiner. Aufgrund der chargenspezifischen Unterschiede wurde für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen ausschließlich Charge I herangezogen. Charge II wurde lediglich zur Erstellung ergänzender Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop verwendet.

5.1.2 Bestimmung des Agglomerationsverhaltens mittels Siebturm

Die Durchführung einer Siebanalyse soll der Untersuchung des Agglomerationsverhaltens der Schüttgüter dienen. Es konnte visuell beobachtet werden, dass die Teilchen nicht als Einzelpartikel sondern, ähnlich wie bei einem Granulat, zu mehr oder weniger stabilen Agglomeraten assoziiert vorliegen. Für das Fließverhalten eines Schüttguts ist jedoch nicht nur die Primärpartikelgröße, sondern vielmehr die Größe dieser Agglomerate entscheidend. Die Untersuchung der Korngrößenverteilung mittels Siebanalyse ermöglicht es, sowohl

Aussagen über die Größe der Agglomerate als auch über deren Stabilität zu treffen. Die Schüttgüter werden jeweils für eine definierte Zeit an einem Siebturm gesiebt (vgl. 4.2.2). Während lockere Agglomerate aufgrund der mechanischen Beanspruchung durch die rüttelnden Siebe zerfallen, bleiben stabilere Agglomerate als Rückstand auf den Sieben erhalten.

Die Durchgangssumme der Korngrößenverteilungen ist in Abb. 5.5, der prozentuale Anteil der jeweiligen Fraktionen von Maisstärke und DATEM in Abb. 5.6 dargestellt.

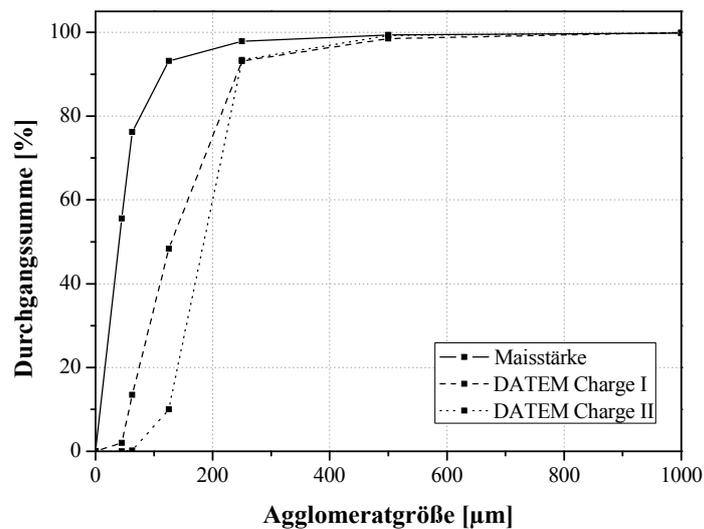


Abb. 5.5: Durchgangssumme der Korngrößenverteilung von Maisstärke und DATEM, n=3

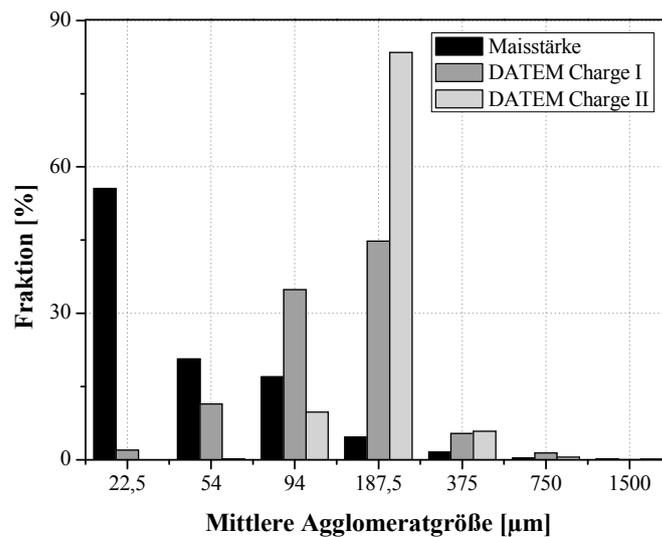


Abb. 5.6: Prozentualer Anteil der Kornklassen von Maisstärke und DATEM (n=3)

Die Agglomerationsneigung der beiden Schüttgüter Maisstärke und DATEM ist sehr unterschiedlich. Die Stabilität der Maisstärkeagglomerate ist sehr gering, durch mechanische Beanspruchung zerfallen sie rasch in einzelne Stärkekörner. Mehr als die Hälfte aller Partikel gehört der kleinsten Fraktion an, deren mittlere Kornklassenbreite etwa der Größe eines Maisstärkeilchens entspricht (vgl. Abb. 5.6). Der Anteil der Fraktionen mit mittleren Agglomeratgrößen über 125 µm beträgt lediglich 6-7%. Die Agglomerate von DATEM hingegen sind größer und stabiler. In der kleinsten Fraktion, deren mittlere Kornklassenbreite ungefähr dem Median der Korngrößenverteilung eines Einzelpartikels entspricht (vgl. 5.1.1.2), befinden sich nur etwa 2% (Charge I) bzw. 0,01% (Charge II) der Teilchen. Bei Charge I sind etwa die Hälfte, bei Charge II sogar 90% aller Partikel größer als 125 µm. Die Unterschiede im Agglomerationsverhalten sind auf die Materialeigenschaften der Schüttgüter zurückzuführen. Bei dem „harten“ Material Maisstärke sind interpartikuläre Haftkräfte ausschließlich durch van-der-Waals-Kräfte bedingt. Da diese Kräfte verhältnismäßig klein sind, lassen sich die Partikel leicht voneinander trennen. Das „weiche“ Material DATEM hingegen neigt aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur von 50-60 °C bei längerer Lagerung zum „Verbacken“. Da ein scharfer Schmelzpunkt nicht vorhanden ist, können bereits bei Raumtemperatur stabile Agglomerate ausgebildet werden, die durch Sinterbrücken zwischen den einzelnen Partikeln gefestigt werden. Die interpartikulären Haftkräfte in diesem Schüttgut resultieren somit aus einem Zusammenspiel von van-der-Waals-Wechselwirkungen und Feststoffbrücken.

5.1.3 Thermogravimetrische Feuchtebestimmung

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Schüttgütern handelt es sich um trockene Pulver mit relativ geringem Wassergehalt. Es ist jedoch denkbar, dass sich der Feuchtegehalt der Materialien bei variablen Umgebungsbedingungen ändert. Eine höhere Feuchte der Schüttgüter hat entscheidenden Einfluss auf deren Fließeigenschaften, da es zur Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken kommen kann (vgl. 2.3.3). Um zu überprüfen, ob die Lagerbedingungen konstante Materialeigenschaften gewährleisten, werden über einen Zeitraum von zwei Jahren Feuchtebestimmungen des Schüttguts Maisstärke bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen (Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass der Feuchtegehalt von Maisstärke konstant ist. Geringfügige Unterschiede zwischen den Messwerten sind statistisch nicht signifikant, wobei kein direkter Zusammenhang zwischen Umgebungsbedingungen und Feuchtegehalt hergestellt werden kann. Dies bestätigt bisherige

Beobachtungen. Bereits in früheren Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich der Wassergehalt von Maisstärke chargenspezifisch unterscheidet, die Feuchte einer Charge während der Lagerung jedoch nur innerhalb enger Grenzen variiert [81].

Tab. 5.3: Feuchtegehalt von Maisstärke Cerestar[®], n=5

Zeitpunkt der Messung	Umgebungsbedingungen	Feuchtegehalt [%] (m/m)
Oktober 2006	22,1 °C/56 % rH	9,99 ± 0,56
Januar 2007	21,4 °C/35 % rH	9,91 ± 1,15
August 2008	26,2 °C/47 % rH	9,45 ± 0,56

Eine thermogravimetrische Untersuchung der Gutfeuchte von DATEM ist aufgrund von Zersetzung des Materials bei höheren Temperaturen nicht durchführbar. Bei einer von der Degussa Evonik GmbH [108] durchgeführten Analyse wurde festgestellt, dass bei 30 °C/30 % rH keine weitere Wasseraufnahme durch den Lebensmittelemulgator DATEM mehr stattfindet.

5.1.4 Zugspannungswerte

Für den Zugspannungswert, der ein Maß für die Fließfähigkeit eines Schüttguts darstellt, ist das Verhältnis der interpartikulären Haftkräfte zur Gewichtskraft der Partikel entscheidend. Ein Pulver ist frei fließend, sobald die Gewichtskraft die interpartikuläre Haftkraft übersteigt (vgl. 2.3.). Da die Feststoffdichte von Maisstärke größer ist als die von DATEM, ist der Einfluss der Gewichtskraft bei identischem Partikeldurchmesser dementsprechend höher.

Tab. 5.4 Zugspannungswerte der untersuchten Schüttgüter, n=20

Schüttgut	Zugspannung [Pa]
Maisstärke	37,6 ± 8,9
DATEM (Charge I)	16,4 ± 1,3
DATEM (Charge II)	14,2 ± 2,6

Maisstärke besitzt die kleinste Partikelgröße der untersuchten Schüttgüter. Die interpartikulären Haftkräfte sind wesentlich größer als die Gewichtskraft der Partikel, wodurch sich das kohäsive Verhalten des Schüttguts erklären lässt. Der Zugspannungswert von Maisstärke ist mehr als doppelt so hoch wie die Zugspannungswerte beider Chargen des Lebensmittelemulgators (vgl. Tab. 5.4).

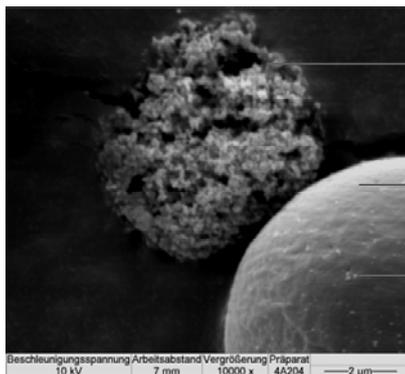
Vergleicht man den Median der Partikelgrößenverteilungen von Maisstärke (16,58 μm) und DATEM (Charge I: 20,0 μm), so ist auf den ersten Blick nur ein geringer Unterschied festzustellen (vgl. Tab. 5.1; Tab. 5.2). Die breite Streuung der Partikelgrößenverteilung von DATEM, sowie das andersartige Agglomerationsverhalten beider Schüttgüter erklären in diesem Fall die unterschiedlichen Zugspannungswerte. Da der Lebensmittelemulgator stets zu stabileren Agglomeraten assoziiert vorliegt, verliert die Größe der Primärpartikel an Bedeutung. Ausschlaggebend für die Fließfähigkeit ist in diesem Fall vielmehr die Agglomeratgröße. Das Verhältnis der interpartikulären Haftkräfte zur Gewichtskraft der Partikel (in diesem Fall der Agglomerate) wird mit steigender Agglomeratgröße kleiner, wodurch die Kohäsion innerhalb des Schüttguts abnimmt. Die Neigung des Lebensmittelemulgators zum „Verbacken“ hat somit sowohl einen positiven als auch einen negativen Effekt auf die Fließfähigkeit des Materials.

Eine weitere Ursache für den geringeren Zugspannungswert des Lebensmittelemulgators ist der an der Oberfläche vorhandene Feinanteil. Während die Maisstärkekörner sehr glatt sind, haftet den DATEM-Partikeln stets ein gewisser Anteil an Bruchstücken des Materials an (vgl. Abb. 4.4 bis Abb. 4.7). Diese fungieren als Rauigkeiten und setzen somit Kohäsionskräfte im Schüttgut herab.

Trotz größerer Unterschiede hinsichtlich der Partikel- bzw. Agglomeratgrößenverteilung zwischen den beiden DATEM-Chargen unterscheiden sich deren Zugspannungswerte nicht signifikant voneinander. Charge I besteht aus kleineren Partikeln und Agglomeraten als Charge II, weshalb bei diesem Schüttgut höhere Zugspannungswerte zu erwarten gewesen wären. Jedoch liegt bei Charge I im Gegensatz zu Charge II ein relativ großer Feinanteil vor, der als Rauigkeit wirkt und somit interpartikuläre Haftkräfte im Schüttgut herabsetzt. Die unterschiedliche Oberflächenstruktur erklärt somit gleiches Fließverhalten bei verschiedenen Partikelgrößen.

5.2 Einfluss der Mischintensität auf den Zugspannungsverlauf

Zur Verbesserung der Fließfähigkeit kann kohäsiven Pulvern ein nanostrukturiertes Fließregulierungsmittel zugemischt werden. Während des Mischvorgangs werden größere Fließregulierungsmittelagglomerate, die sich während der Lagerung gebildet hatten, zunächst in kleinere Aggregate abgebaut, die anschließend an die Oberfläche der Trägerpartikel adsorbiert werden können (vgl. Abb. 5.7).



Agglomerat aus nanoskaligen
Fließregulierungsmittelpartikeln

Maisstärkekorn („Trägerpartikel“)

Adsorbiertes Fließregulierungsmittel
 („Gastpartikel“)

Abb. 5.7: REM-Bild, 10000fache Vergrößerung bei Aufnahme, Maisstärke/0,2% AEROSIL® 200 (nach 4minütiger Mischzeit bei 42 UpM im Turbula®-Mischer)

Durch Erzeugung von Nanorauigkeiten verbessern sich die Fließeigenschaften des Schüttguts (vgl. 2.5.2.1). Wie bereits erwähnt, hat der Mischprozess, welcher bei näherer Betrachtung auch ein „Mahlvorgang“ ist, großen Einfluss auf den Wirkungseintritt eines Fließregulierungsmittels (vgl. 2.5.2.2).

Für die folgenden Messreihen werden Mischungen aus Maisstärke und Fließregulierungsmittel mit einer konstanten Fließregulierungsmittelkonzentration von 0,2 % (m/m) hergestellt. Diese Konzentration wurde von Meyer [4] für Zugspannungsmessungen binärer Mischungen des Trägermaterials Maisstärke als optimal ermittelt. Weitere Autoren [5,53,81,89,125] verwendeten in ihren Untersuchungen zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln ebenfalls diese Fließregulierungsmittelkonzentration.

In folgenden Untersuchungen soll eingehend erforscht werden, inwiefern sich die Mischintensität auf die fließregulierende Potenz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel auswirkt. Die Misch- bzw. Mahlwirkung unterschiedlicher Mischertypen soll bei verschiedenen Einstellungen miteinander verglichen werden. Des Weiteren ist zu klären, ob es möglich ist, die Potenz wenig leistungsfähiger Fließregulierungsmittel mithilfe eines erhöhten Energieeintrags zu verbessern.

5.2.1 Zugspannungswerte

5.2.1.1 Mischungen im Turbula®-Mischer

AEROSIL® 200

In Abb. 5.8 ist der Zugspannungsverlauf binärer Mischungen aus Maisstärke und AEROSIL® 200 in Abhängigkeit von der Mischzeit dargestellt. Die Mischungen wurden im Turbula®-Mischer bei drei unterschiedlichen Umdrehungszahlen über eine definierte Zeit gemischt. Die Zugspannungskurven sind jeweils durch drei charakteristische Phasen gekennzeichnet. Zu Beginn des Mischvorgangs fällt die Zugspannung stark ab, bis ein Minimum von rund 15 Pa erreicht wird. Nach Durchlaufen einer Plateauphase, in der keine signifikanten Änderungen der Messwerte mehr registriert werden, steigen die Zugspannungswerte wieder an. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit den Arbeiten von Meyer [4] und Eber [5]. Gerümpelartige Abweichungen der Messwerte sind auf chargenbedingte Unterschiede der Ausgangsmaterialien, sowie auf die Modifikation des Zugspannungstesters zurückzuführen.

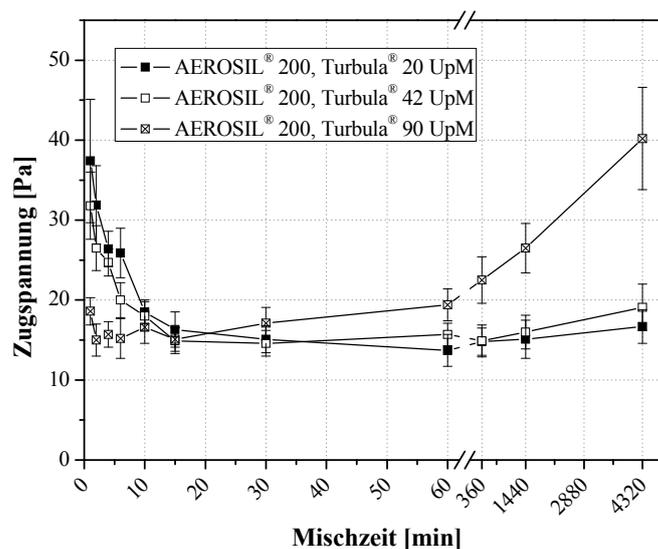


Abb. 5.8: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2% AEROSIL® 200 in Abhängigkeit von der Mischzeit; Turbula®-Mischer, n=20

Je höher der Energieeintrag beim Mischen (in diesem Fall die Drehzahl des Mixers) ist, umso schneller wird das Zugspannungsminimum erreicht. Bei einer Umdrehungszahl von 90 UpM ist eine Mischdauer von nur 2 min erforderlich, um einen minimalen Zugspannungswert zu erzielen. Die von Meyer als „Leistungsfähigkeit“ definierte erforderliche Mischzeit zum Erreichen des Zugspannungsminimums kann somit entsprechend der Arbeitshypothese durch erhöhte Mischintensität verkürzt werden. Bei einer

Mischereinstellung mit 20 UpM muss dem entsprechend länger gemischt werden, um ein Pulver mit vergleichbaren Fließeigenschaften zu erhalten.

Jedoch wird auch durch sehr sanftes Mischen bei ausgedehnter Prozessdauer das gleiche Zugspannungsminimum erreicht, wie im Fall intensiveren Mischens. Das bedeutet, dass der Parameter „Wirksamkeit“, also der charakteristische minimale Zugspannungswert für eine Träger-Gastpartikel Kombination, mittels höherer Mischintensität zu mindest im Fall von AEROSIL® 200 nicht verbessert werden kann.

Bei den kleineren Umdrehungszahlen von 20 bzw. 42 UpM findet nach sehr langen Mischzeiten eine geringfügige Verschlechterung der Fließeigenschaften der Pulver statt, welches sich durch einen leichten Wiederanstieg der Zugspannung bemerkbar macht. Wird die Mischung bei 90 UpM gemischt, so kann bereits nach 30m inütigem Mischen ein starker Anstieg der Zugspannung beobachtet werden. Nach 3tägiger Mischdauer hat AEROSIL® 200 bei dieser Mischereinstellung seine Funktion als Fließregulierungsmittel nun vollständig eingebüßt. Der Zugspannungswert der Mischung entspricht wieder ungefähr dem Ausgangswert der reinen Maisstärke. Dem Phänomen des Wiederanstiegs der Zugspannung soll unter Abschnitt 5.3 weiter nachgegangen werden.

Die Abb. 5.9, in der die Zugspannungswerte in Abhängigkeit von der Summe aller Mischerumdrehungen aufgetragen sind, verdeutlicht, dass zwischen dem Energieeintrag des Mixers und der Drehzahl keine Proportionalität besteht.

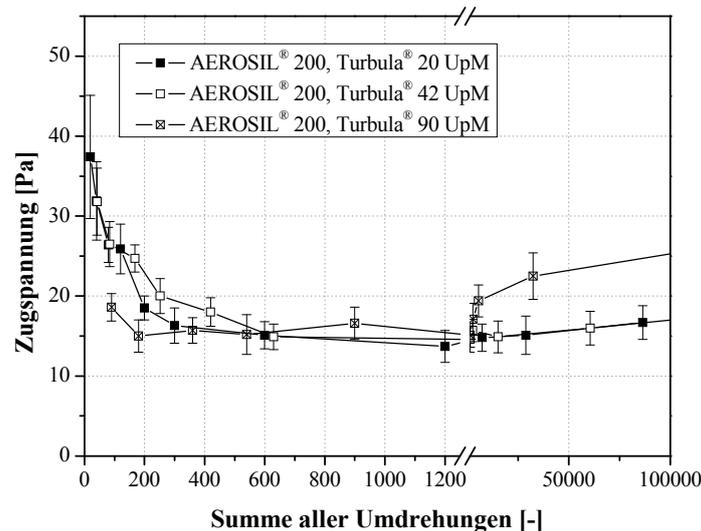


Abb. 5.9: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2% AEROSIL® 200 in Abhängigkeit der Summe aller Mischerumdrehungen; Turbula®-Mischer, n=20

Die Zugspannungskurven der bei 20 und 42 UpM hergestellten Mischungen sind nahezu deckungsgleich. Bei gleicher Summe der Umdrehungen wird zum eist ein vergleichbarer Zugspannungswert erzielt. Bei einer Einste llung von 90 UpM hingegen, sind weniger

Umdrehungen des Mixers erforderlich um das charakteristische Zugspannungsminimum zu erreichen. Der Wiederanstieg der Zugspannung findet bei diesen Mischbedingungen jedoch auch schon nach einer geringeren Umdrehungsanzahl statt.

AEROSIL® R812

Der in Abb. 5.10 dargestellte Verlauf der Zugspannung binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2 % (m/m) AEROSIL® R812 unterscheidet sich von dem Zugspannungsverlauf der hydrophilen Kieselsäure AEROSIL® 200 (vgl. Abb. 5.8) in einigen wichtigen Aspekten.

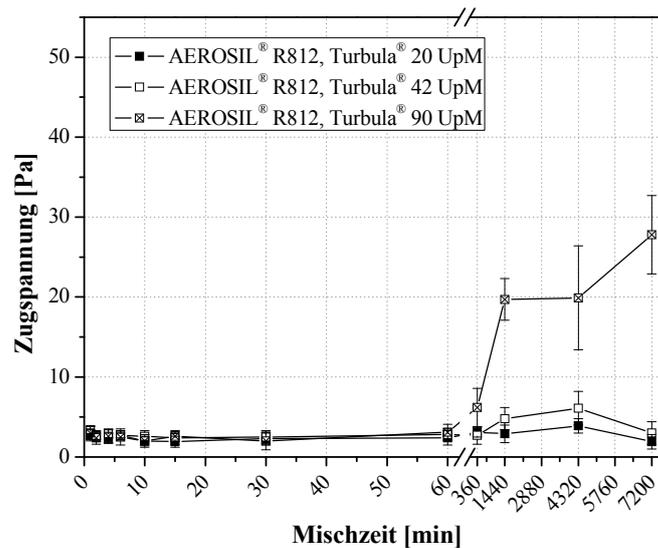


Abb. 5.10: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2% AEROSIL® R812 in Abhängigkeit von der Mischzeit; Turbula®-Mischer, n=20

Bereits nach einer Minute wird bei allen Mischereinstellungen das Zugspannungsminimum von 2 Pa erreicht. Die Zugspannung wird somit wesentlich stärker abgesenkt als es bei AEROSIL® 200 der Fall ist. Selbst eine Einstellung des Mixers mit nur 20 UpM genügt, um auch nach sehr kurzer Zeit minimale Zugspannungswerte zu erzielen. Die sogenannte Plateau-Phase ist stärker ausgeprägt, als bei den Mischungen mit der hydrophilen Kieselsäure. Während bei geringerem Energieeintrag auch nach längeren Mischzeiten die Zugspannung nur sehr gering bzw. nicht signifikant ansteigt, so kann bei intensiverem Mischen (90 UpM) ab einer Mischzeit von 360 min ein starker Wiederanstieg der Zugspannung beobachtet werden. Der Verlust der fließregulierenden Wirkung tritt bei AEROSIL® R812 im Vergleich zu AEROSIL® 200 verzögert und weniger stark ausgeprägt auf. Nach 3tägiger Mischzeit bei 90 UpM beträgt der Zugspannungswert der Maisstärke/AEROSIL® R812-Mischung noch in etwa die Hälfte des Ausgangswerts des reinen Trägermaterials. Bei der Mischung mit der

hydrophilen Kiesel säure AEROSIL[®] 200 wurde zu diesem Zeit punkt die fließregulierende Wirkung bereits vollständig eingebüßt.

PRINTEX[®] G

In der vorliegenden Arbeit wurde der Pigmentruß PRINTEX[®] G mit in die Versuchsreihe einbezogen, um zu untersuchen, ob es möglich ist, die fließregulierende Potenz eines nanostrukturierten Materials mit sehr schlechter Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit durch erhöhten Energieeintrag beim Mischen zu steigern.

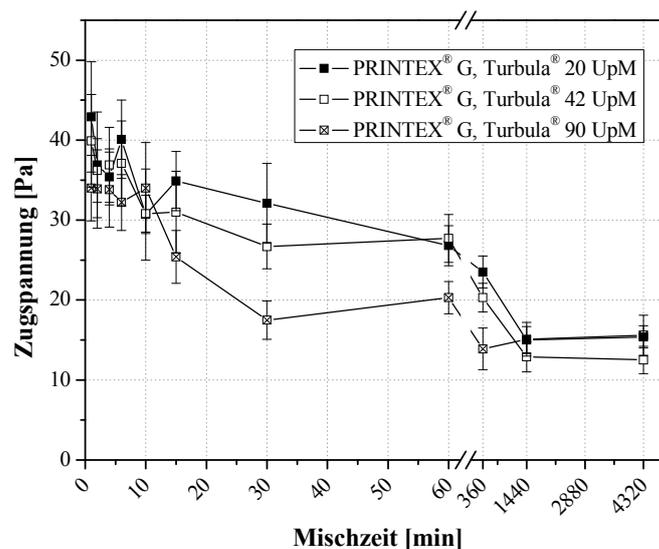


Abb. 5.11: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2 % PRINTEX[®] G in Abhängigkeit von der Mischzeit; Turbula[®]-Mischer, n=20

Der Zugspannungsverlauf binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2 % (m/m) PRINTEX[®] G in Abhängigkeit von der Mischzeit ist in Abb. 5.11 dargestellt. Im Gegensatz zu den hochdispersen Kieselsäuren AEROSIL[®] 200 und AEROSIL[®] R812 sind beim Pigmentruß wesentlich längere Mischzeiten erforderlich, um die Zugspannung der Maisstärke herabzusetzen. Bei einer Umdrehungszahl von 90 UpM wird die Plateauphase nach 6stündigem Mischen, bei den Umdrehungszahlen 20 und 42 UpM nach 1tägigem Mischen erreicht. Das Zugspannungsminimum von rund 15 Pa kann durch intensiveres Mischen jedoch nicht weiter reduziert werden.

Dünisch [53] postulierte, dass im Fall binärer Maisstärke/PRINTEX[®] G-Mischungen bei größerer Fallhöhe des Mischguts nicht nur eine schnellere Reduktion der Zugspannung stattfindet, die gemessenen Zugspannungsminima seien darüber hinaus sogar niedriger als bei geringer Fallhöhe. Geht man davon aus, dass höhere Umdrehungszahlen des Turbula[®]-Mischers ähnlich wie eine größere Fallhöhe des Mischguts einen erhöhten Energieeintrag

bewirken, so sollte beim Mischen mit 90 UpM ebenfalls ein niedrigeres Zugspannungsminimum erzielt werden, als es etwa bei 20 UpM der Fall ist. Dies konnte jedoch nicht bestätigt werden. Möglicherweise war in den Messreihen von Dünisch bei den Pulverproben, die mit geringem Energieeintrag gemischt wurden, das Zugspannungsminimum auch nach 3tägiger Mischzeit noch nicht erreicht.

Diese Versuchsreihe ist nach einer Mischzeit von drei Tagen abgebrochen worden, wobei ein Wiederansteigen der Zugspannung innerhalb dieses Zeitraums nicht beobachtet wurde. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass der Verlauf der Zugspannung, würde man die Mischzeit noch um einige Tage verlängern, in stark verzögerter Form den Zugspannungsverlauf der hochdispersen Kieselsäuren mit den drei Phasen der Herabsenkung der Zugspannung, des Plateaus und dem anschließendem Wiederanstieg entspricht.

5.2.1.2 Vergleich unterschiedlicher Mischertypen

Der Turbula[®]-Mischer wird in der pharmazeutischen Entwicklung häufig eingesetzt, um Pulvermischungen im Labormaßstab herzustellen. Darüber hinaus existieren jedoch noch zahlreiche weitere Mischertypen. Wie in 5.2.1.1 dargestellt wurde, ist es möglich, den Energieeintrag des Turbula[®]-Mischers durch Einstellung einer größeren Drehzahl zu erhöhen. Es handelt sich bei dem Freifall-Mischer um einen Mischertyp, der relativ sanftes Mischen erlaubt. Ein Zerkleinerungs- oder Mahleffekt ist ausschließlich über das Mischgut selbst realisierbar. Durch die Rotation des Mixers kommen die Schüttgutpartikel in Bewegung und können über Druck und Schlag nanostrukturierte Materialien desagglomerieren. Hierbei handelt es sich um die Beanspruchungsart I (Beanspruchung zwischen zwei Werkzeugflächen) [2].

Der Zwangsmischer der Firma Somakon verfügt über Mischwerkzeuge, deren Drehzahl bis zu 1000 UpM betragen kann. Hierbei ist es denkbar, dass Zerkleinerung sowohl durch den Schlag der Mahlkörper (in diesem Fall der Maisstärkekörner) als auch durch Aufprall auf das Rührwerkzeug stattfindet. Durch den Zusammenstoß des Mahlguts mit dem Mischwerkzeug könnte Stoßenergie übertragen werden, welche der Beanspruchungsart II von Prallmühlen entspräche. Bei entsprechender Einstellung des Somakon-Mischers erfährt das Misch- bzw. Mahlgut zusätzlich Scherung.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob mithilfe des Somakon-Mischers eine schnellere und effektivere Fragmentierung der Fließregulierungsmittelagglomerate erzielt werden kann. Hierbei soll wiederum die Möglichkeit überprüft werden, die Potenz weniger wirksamer und leistungsfähiger Fließregulierungsmittel durch erhöhten Energieeintrag zu verbessern. Bei der

Auswahl der Fließregulierungsmittel liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der Fällungskieselsäuren vom Typ SIPERNAT[®], deren fließregulierende Eigenschaft mit der der pyrogenen Kieselsäure AEROSIL[®] 200 verglichen werden soll.

AEROSIL[®] 200

In Abb. 5.12 sind die Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2 % AEROSIL[®] 200, welche bei unterschiedlichen Drehzahlen im Turbula[®]- und Somakon-Mischer gemischt wurden, gegenübergestellt.

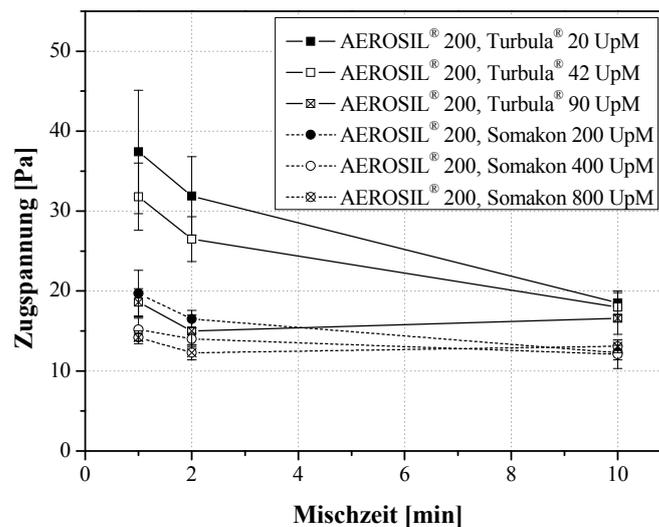


Abb. 5.12: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2 % AEROSIL[®] 200; Mischzeit 1 - 10 min; Vergleich von Turbula[®]-Mischer und Somakon-Mischer, n = 10

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einsatz des Zwangsmischers, besonders im Bereich hoher Drehzahlen, zu einer noch schnelleren Absenkung der Zugspannung führt. Bei der Mischung im Somakon-Mischer mit einer Umdrehungszahl von 800 UpM wird bereits nach 1minütigem Mischen ein sehr niedriger Zugspannungswert erzielt. Im unteren Drehzahlbereich ist der Misch- bzw. Mahleffekt des Somakon-Mischers bezogen auf die Desagglomeration der Fließregulierungsmittel vergleichbar mit dem Turbula[®]-Mischer in dessen oberen Drehzahlbereich.

Um zu überprüfen, wie sich der Zugspannungsverlauf nach längerem Mischen unter drastischen Bedingungen (Somakon-Mischer, 800 UpM) verhält, wird die Mischzeit auf eine Stunde ausgedehnt. Wie in Abb. 5.13 zu erkennen ist, kann das für eine Kombination aus Trägermaterial und Fließregulierungsmittel charakteristische Zugspannungsminimum auch durch einen erhöhten Energieeintrag beim Mischen im Somakon-Mischer mit hohen Drehzahlen nicht unterschritten werden.

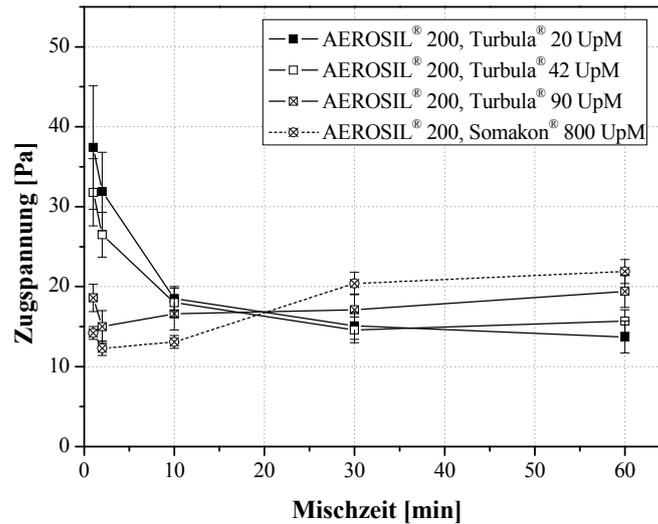


Abb. 5.13 : Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2 % AEROSIL[®] 200; Mischzeit 1 - 60 min; Vergleich von Turbula[®]-Mischer und Somakon-Mischer, n=10

Ein Wiederanstiegen der Zugspannung findet früher und ausgeprägter statt als bei den Mischungen, die im Turbula[®]-Mischer hergestellt wurden. Die sogenannte Plateauphase ist bei höherer Mischintensität somit stark verkürzt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die von Meyer [4] beschriebene „Filmbildung“ bei intensiverem Mischen rascher eintritt (vgl. 2.5.2.2). Eine weitere mögliche Erklärung wäre eine Unterschreitung des optimalen Rauigkeitsradius der AEROSIL[®] 200-Agglomerate, was ebenfalls mit einer Zunahme der Schüttgutkohäsion einhergehen würde.

SIPERNAT[®] 22S

Im Folgenden soll geklärt werden, inwiefern sich unterschiedliche Mischbedingungen auf die fließregulierende Eigenschaft von SIPERNAT[®] 22S auswirken.

Aus Abb. 5.14 wird ersichtlich, dass auch im Fall von SIPERNAT[®] 22S intensiveres Mischen erwartungsgemäß zu einem schnelleren Erreichen niedriger Zugspannungswerte führt. Der Somakon-Mischer ist bei der untersuchten Drehzahl von 800 UpM dem Turbula[®]-Mischer hinsichtlich der Misch- und Mahlwirkung stets überlegen. Bei einer hohen Drehzahl des Turbula[®]-Mischers (90 UpM) sind die Unterschiede zwischen den beiden Mixern jedoch nur minimal.

In Abb. 5.15 sind die Zugspannungswerte binärer Mischungen, die bei einer mittleren Drehzahl im Turbula[®]-Mischer und bei einer hohen Drehzahl im Somakon-Mischer hergestellt wurden, gegenübergestellt. Die Mischzeit wurde auf eine Stunde erhöht. Bei beiden Mischbedingungen wird ein vergleichbares Zugspannungsminimum erzielt, welches

etwas höher liegt als bei AEROSIL[®] 200. Im Gegensatz zu der pyrogenen Kieselsäure ist bei SIPERNAT[®] 22S auch bei intensiverem Mischen (Somakon-Mischer, 800 UpM) nach einer Mischzeit von 60 min noch kein Wiederanstieg der Zugspannung zu verzeichnen.

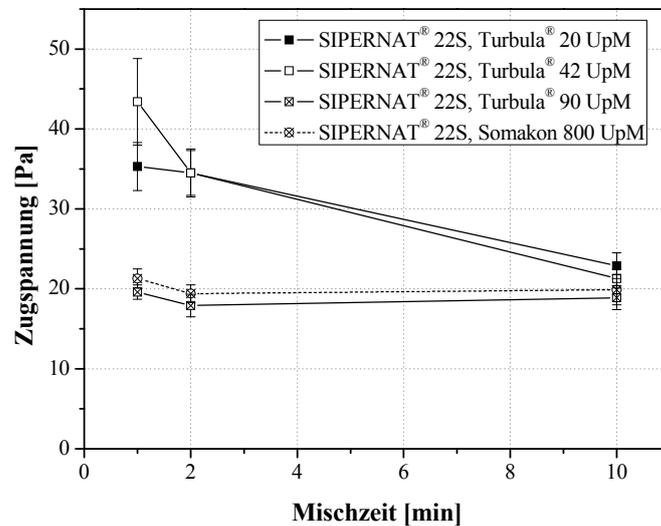


Abb. 5.14: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2% SIPERNAT[®] 22S; Mischzeit 1 - 10 min; Vergleich von Turbula[®]-Mischer und Somakon-Mischer, n=10

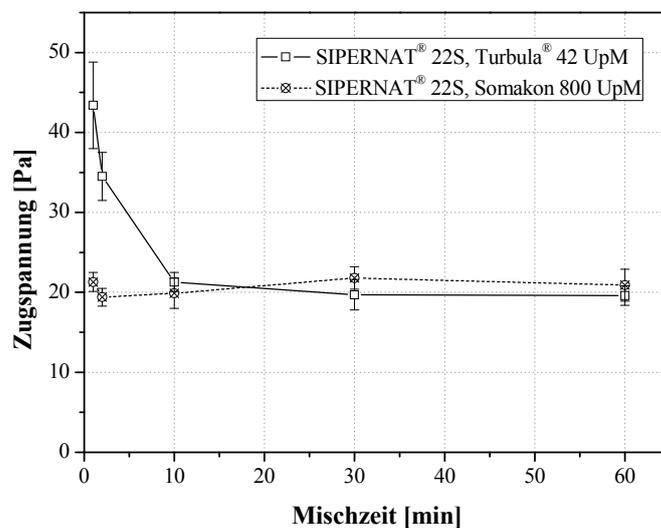


Abb. 5.15: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2% SIPERNAT[®] 22S; Mischzeit 1 - 60 min; Vergleich von Turbula[®]-Mischer und Somakon-Mischer, n=10

SIPERNAT[®] 50S

Die hydrophile Fällung kieselensäure SIPERNAT[®] 50S besteht aus extrem kleinen Primärpartikeln, wodurch eine besonders hohe spezifische Oberfläche zur Verfügung steht. Im Verhältnis zu den interpartikulären Haftkräften ist die Gravitationskraft der Primärpartikel sehr gering. Dies resultiert in der Ausbildung besonders stabiler Agglomerate, die während des Mischvorgangs entsprechend mehr Zeit und Energie benötigen, um zerkleinert zu werden

(vgl. 4.1.2.4). Müller [81] ermittelte ein Zugspannungsm inimum von rund 30 Pa, das nach 6stündiger Mischzeit (Turbula[®]-Mischer, 49 UpM) erzielt wurde.

Abb. 5.16 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Mischbedingungen auf die Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 50S.

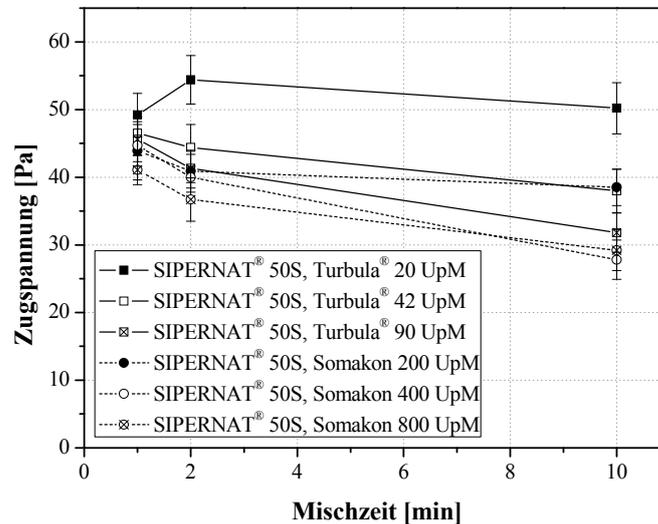


Abb. 5.16: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2% SIPERNAT[®] 50S; Mischzeit 1 - 10 min; Vergleich von Turbula[®]-Mischer und Somakon-Mischer, n=10

Während nach 10m inütiger Mischzeit bei der Mischung im Turbula[®]-Mischer bei 20 UpM noch keine Absenkung der Zugspannung festzustellen ist, wird in der gleichen Zeit bei den Mischungen im Somakon-Mischer bei 400 und 800 UpM bereits das von Müller ermittelte Zugspannungsminimum erreicht. Die fließregulierende Potenz konnte somit hinsichtlich der notwendigen Mischdauer zum Erzielen des Zugspannungsminimums („Leistungsfähigkeit“) drastisch verbessert werden. Dennoch erweist sich SIPERNAT[®] 50S im Vergleich zu AEROSIL[®] 200 und SIPERNAT[®] 22S für den Träger Maisstärke als eher ungeeignetes Fließregulierungsmittel, da die Herabsetzung der Zugspannung nicht ausreicht, um ein frei fließendes Pulver zu erhalten.

SIPERNAT[®] 350

In Abb. 5.17 sind die Zugspannungswerte binärer Mischungen aus 0,2% SIPERNAT[®] 350 und Maisstärke, welche im Turbula[®]-Mischer bei einer moderaten (42 UpM) bzw. im Somakon-Mischer bei einer hohen Drehzahleinstellung (800 UpM) hergestellt wurden, zusammengefasst.

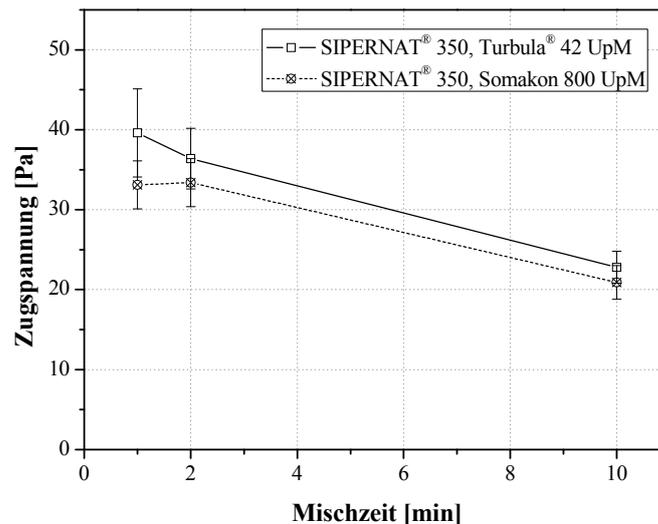


Abb. 5.17: Zugspannungswerte binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2 % SIPERNAT®350; Mischzeit 1 - 10 min; Vergleich von Turbula®-Mischer und Somakon-Mischer, n = 10

Die Zugspannungskurven der beiden Mischungen verlaufen nahezu parallel zueinander, wobei die Werte der Messreihe des Zwangsmischers etwas niedriger sind als die Werte des Turbula®-Mischers. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Fließregulierungsmitteln hat die Anwendung hoher Mischintensitäten in diesem Fall einen geringeren Effekt. Bei Mischzeiten von 1 - 2 min ist die Zugspannung bei beiden Einstellungen mit Werten über 30 Pa noch verhältnismäßig hoch. Nach 10minütigem Mischen sinkt die Zugspannung auf Werte von 22,8 Pa bzw. 20,9 Pa ab. Ruppel ermittelte bei Zugspannungsmessungen nach einer Mischzeit von 30 min (Turbula®-Mischer, 49 UpM) ein Minimum von etwa 13 Pa. Dieser Wert wird jedoch allerdings auch bei drastischen Mischbedingungen noch nicht erreicht. Die Misch- bzw. Mahlwirkung beider Geräte ist möglicherweise zu gering, um die äußerst stabile Struktur der Kieselsäureaggregate nach kurzer Mischzeit in ausreichend kleine, adsorbierbare Agglomerate zu zerkleinern und somit eine optimale Fließregulierung zu ermöglichen. Weiteren Aufschluss soll die Auswertung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen liefern (vgl. 5.2.2).

5.2.2 Oberflächenbelegung und Zugspannung

Alle Pulvermischungen werden mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen auf ihre Oberflächenstruktur hin untersucht. Bei den binären Mischungen mit Maisstärke als Trägermaterial erfolgt eine quantitative Auswertung der Belegung der Materialien mit Fließregulierungsmittel über ein Bildanalyseprogramm. Hierbei werden die Kriterien Adsorbatanzahl und Adsorbatdurchmesser innerhalb eines Auszählfelds von $16 \mu\text{m}^2$ bestimmt.

5.2.2.1 Mischungen im Turbula®-Mischer

AEROSIL® 200

Die Veränderung der Oberflächenstruktur im Verlauf des Mischprozesses soll am Beispiel binärer Mischungen aus Maisstärke und 0,2% AEROSIL® 200 verdeutlicht werden.

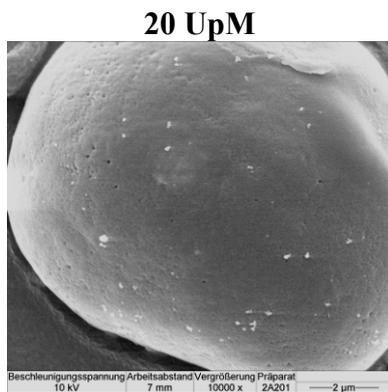


Abb. 5.18: Maisst./AEROSIL® 200 0,2%; Turbula®; 20 UpM; 1 min

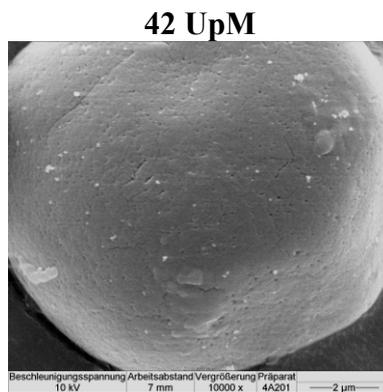


Abb. 5.19: Maisst./AEROSIL® 200 0,2%; Turbula®; 42 UpM; 1 min

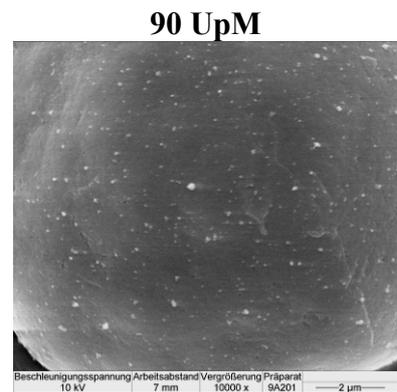


Abb. 5.20: Maisst./AEROSIL® 200 0,2%; Turbula®; 90 UpM; 1 min

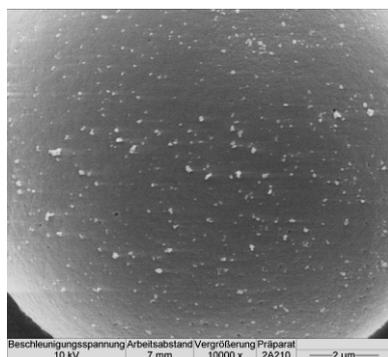


Abb. 5.21: Maisst./AEROSIL® 200 0,2%; Turbula®; 20 UpM; 10 min

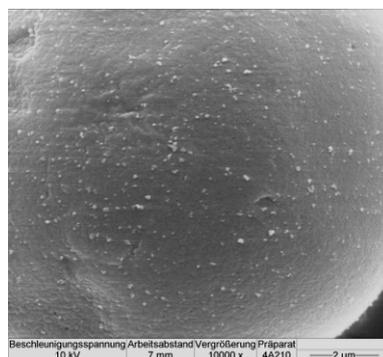


Abb. 5.22: Maisst./AEROSIL® 200 0,2%; Turbula®; 42 UpM; 10 min

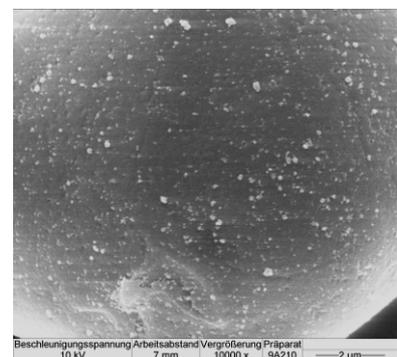


Abb. 5.23: Maisst./AEROSIL® 200 0,2%; Turbula®; 90 UpM; 10 min

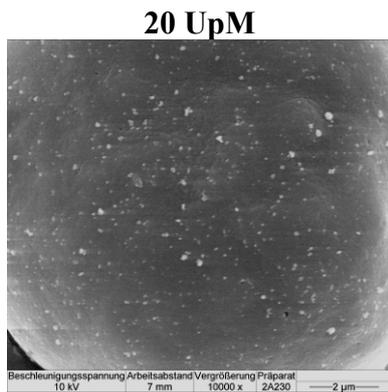


Abb. 5.24: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 20 UpM; 30 min

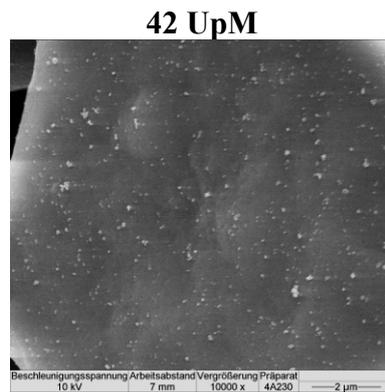


Abb. 5.25: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 42 UpM; 30 min

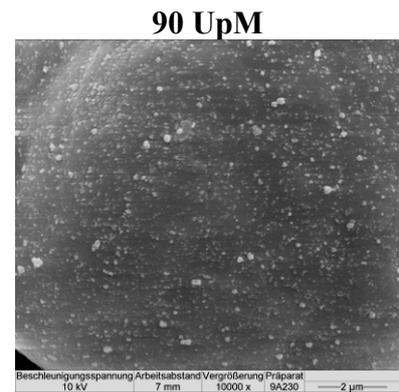


Abb. 5.26: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 90 UpM; 30 min

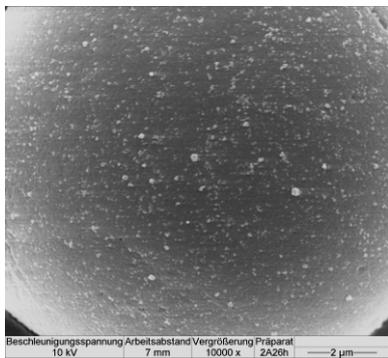


Abb. 5.27: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 20 UpM; 360 min

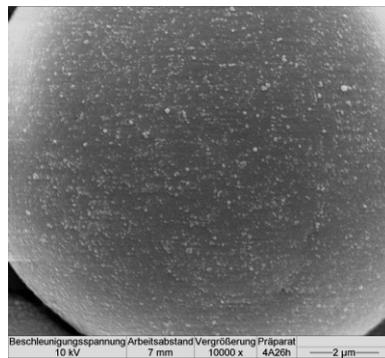


Abb. 5.28: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 42 UpM; 360 min

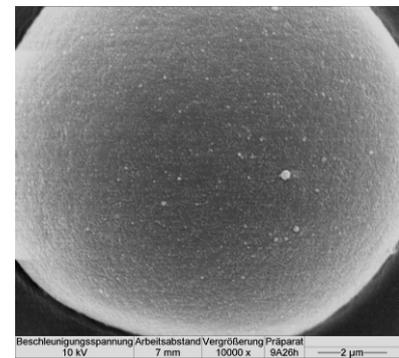


Abb. 5.29: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 90 UpM; 360 min

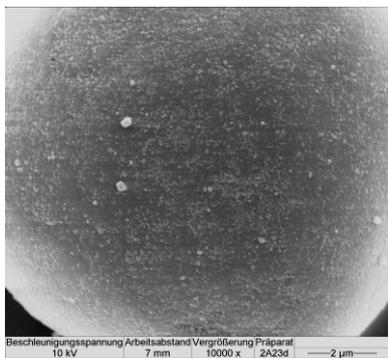


Abb. 5.30: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 20 UpM; 3 d

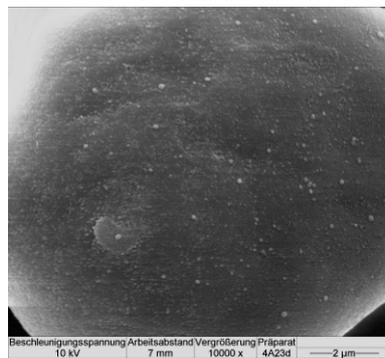


Abb. 5.31: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 42 UpM; 3 d

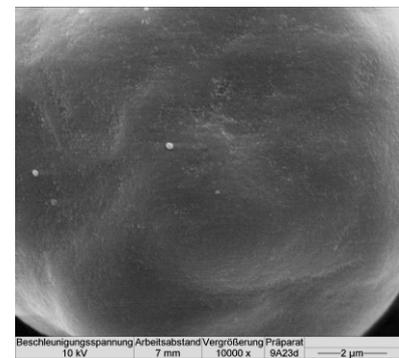


Abb. 5.32: Maisst./AEROSIL® 200 0,2 %; Turbula®; 90 UpM; 3 d

Wie in Abb. 5.18 bis Abb. 5.32 zu erkennen ist, nimmt die Belegung der Oberfläche des Trägermaterials mit Fließregulierungsmittelagglomeraten im Verlauf des Mischvorgangs sukzessive zu, wobei die Agglomeratgröße tendenziell abnimmt. Je höher der Energieeintrag beim Mischen ist (hier: die Drehzahl des Mischers), um so schneller werden die Fließregulierungsmittelaggregate desagglomert und können so an die Oberfläche der Maisstärke adsorbiert werden. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen

Mischbedingungen werden in Abb. 5.33 anhand einer quantitativen Auswertung der Gastpartikeladsorbate auf der Oberfläche des Trägermaterials eindrucksvoll verdeutlicht².

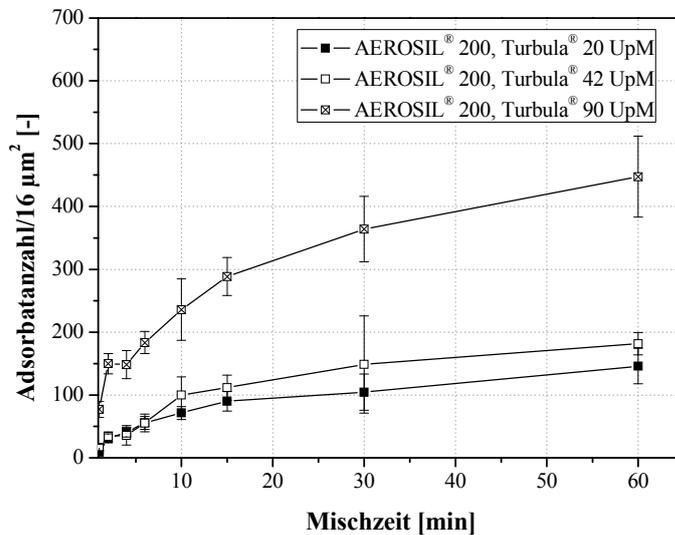


Abb. 5.33: Zunahme der Adsorbatanzahl im Verlauf des Mischprozesses, Maisstärke/0,2% AEROSIL® 200, n=5

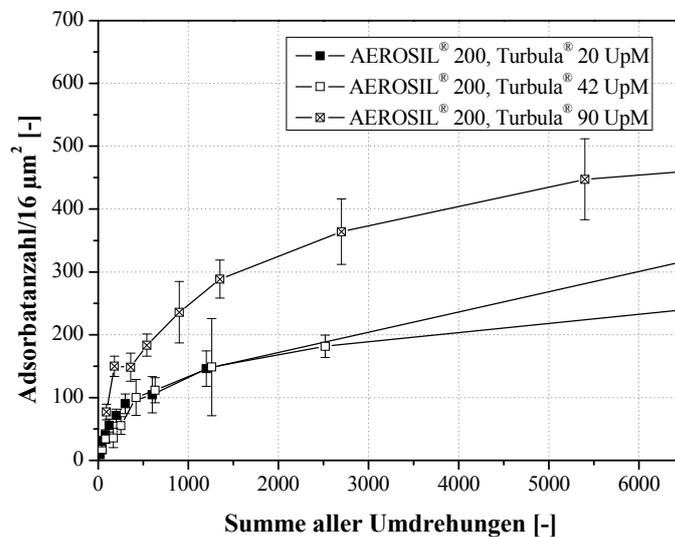


Abb. 5.34: Zunahme der Adsorbatanzahl in Abhängigkeit der Mischerumdrehungen, Maisstärke/0,2% AEROSIL® 200, n=5

² Bei längeren Mischzeiten erfolgt eine dichte Belegung mit sehr kleinen Adsorbaten, welche kaum noch von der Trägeroberfläche unterschieden werden können. Daher durch die Ergebnisse des Bildanalyseprogramms verfälscht werden, sind in der Grafik nur Mischzeiten von 1-60 min dargestellt.

In Abb. 5.34 ist die Adsorbatanzahl gegen die Anzahl der Umdrehungen des Mischbehälters aufgetragen. Die Grafik bestätigt wiederum, dass zwischen Energieeintrag und Mischerdrehzahl keine lineare Proportionalität herrscht. Während bei Umdrehungszahlen von 20 und 42 UpM nach gleicher Umdrehungsanzahl eine nahezu identische Adsorbatanzahl vorhanden ist, sind bei 90 UpM bereits wesentlich mehr Gastpartikel an der Oberfläche der Maisstärke adsorbiert. Diese Beobachtung erklärt, weshalb bei einer Mischerdrehzahl von 90 UpM für das Erreichen des Zugspannungsminimums ebenfalls eine geringere Anzahl an Mischerumdrehungen erforderlich ist.

Der Durchmesser der adsorbierten Fließregulierungsmittelagglomerate nimmt im Verlauf des Mischens tendenziell ab, wie in Abb. 5.35 verdeutlicht wird. Unterschiede zwischen verschiedenen Mischbedingungen sind hierbei jedoch lediglich zu Beginn des Mischvorgangs festzustellen.

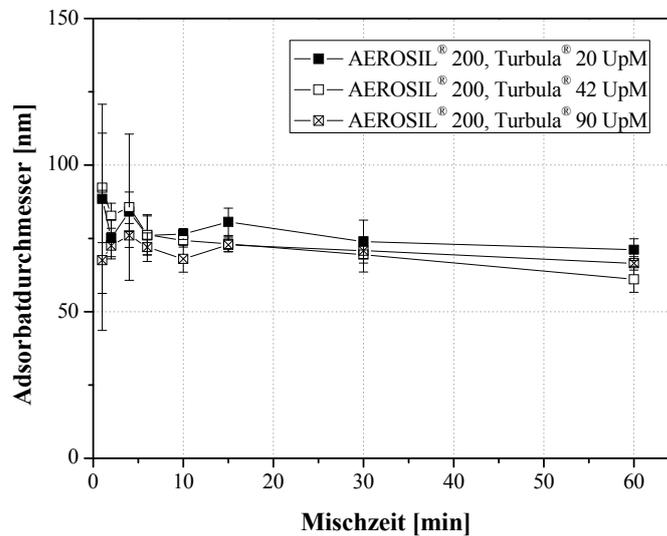


Abb. 5.35 : Veränderung des Adsorbatdurchmessers im Verlauf des Mischprozesses, Maisstärke/0,2% AEROSIL® 200, n=5

Ein möglicher Vergleich unterschiedlich hergestellter Mischungen derselben Zusammensetzung könnte über die Anzahl der Adsorbate auf der Trägersoberfläche erfolgen. Bei gleicher Oberflächenbelegung sollten gemäß dem 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer [4] auch ähnliche Fließeigenschaften zu erwarten sein (vgl. 2.5.1.3). Unter unterschiedlichen Mischbedingungen und deren direkter Auswirkung auf die Desagglomeration der Fließregulierungsmittelaggregate könnten über die Zunahme der Adsorbatanzahl verglichen werden.

Vergleich unterschiedlicher Fließregulierungsmittel

Die unterschiedliche fließregulieren de Potenz der einzelnen nanostrukturierten Materialien kann ebenfalls durch die Auswertung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen erklärt werden. In Abb. 5.36 bis Abb. 5.44 werden binäre Mischungen aus Maisstärke und 0,2 % der Fließregulierungsmittel AEROSIL® 200, AEROSIL® R812 und PRINTEX® G bei drei unterschiedlichen Drehzahlen des Turbula®-Mischers miteinander verglichen. Die Mischzeit beträgt jeweils 10 min.

AEROSIL® 200

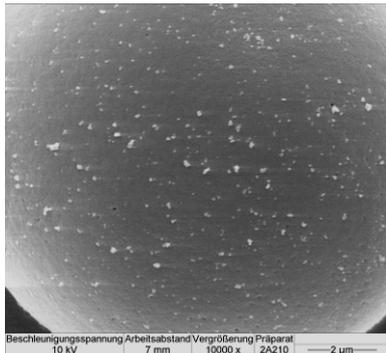


Abb. 5.36: Maisst./AEROSIL® 200 Turbula®; 20 UpM; 10 min

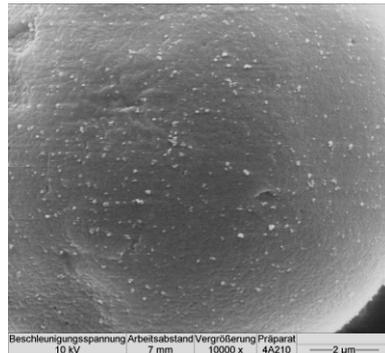


Abb. 5.37: Maisst./AEROSIL® 200 Turbula®; 42 UpM; 10 min

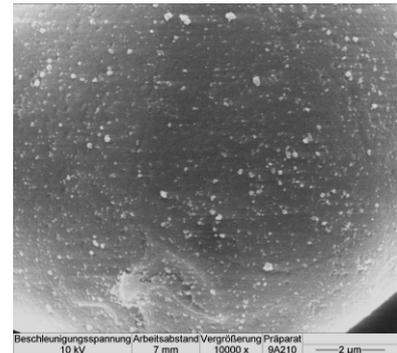


Abb. 5.38: Maisst./AEROSIL® 200 Turbula®; 90 UpM; 10 min

AEROSIL® R812

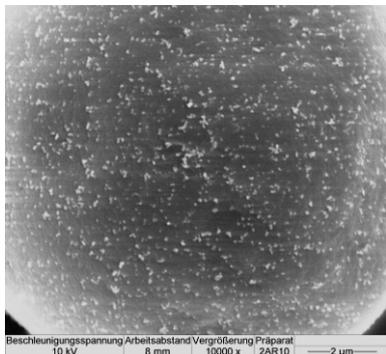


Abb. 5. 39: Maisst./AEROSIL® R812, Turbula®; 20 UpM; 10 min

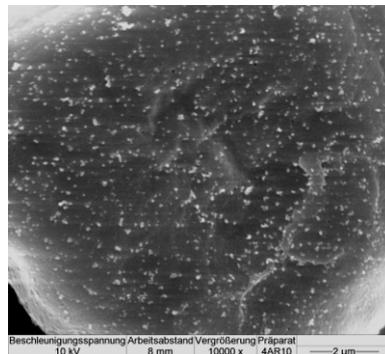


Abb. 5. 40: Maisst./AEROSIL® R812, Turbula®; 42 UpM; 10 min

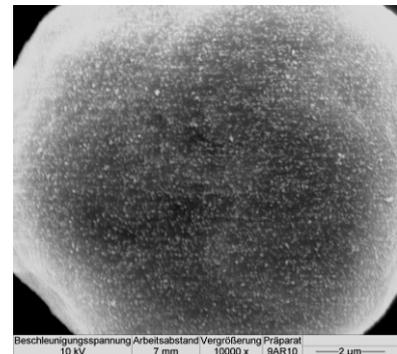


Abb. 5. 41: Maisst./AEROSIL® R812, Turbula®; 90 UpM; 10 min

PRINTEX® G

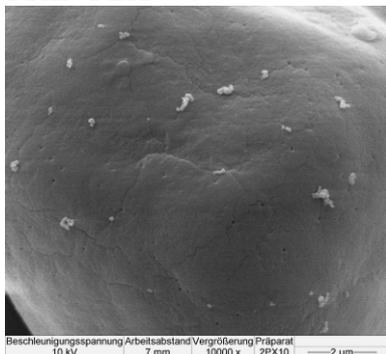


Abb. 5. 42: Maisst./PRINTEX® G, Turbula®; 20 UpM; 10 min

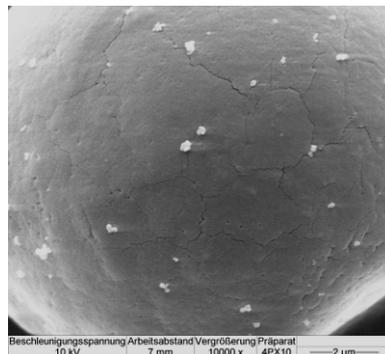


Abb. 5. 43: Maisst./PRINTEX® G, Turbula®; 42 UpM; 10 min

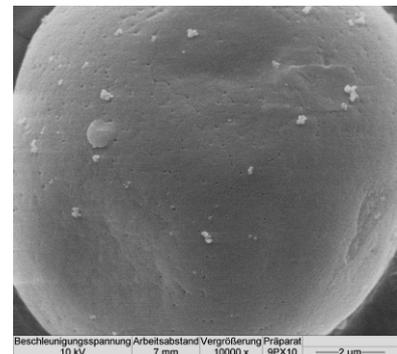


Abb. 5. 44: Maisst./PRINTEX® G, Turbula®; 90 UpM; 10 min

Während bei der Mischung mit PRINTEX[®] G nach 10minütigem Mischen nur vereinzelt Adsorbate auf der Oberfläche vorhanden sind, ist die Oberfläche der Maisstärke bei der hydrophilen Kieselsäure AEROSIL[®] L[®] 200 bereits dicht, bei der hydrophoben Kieselsäure AEROSIL[®] 812 sehr dicht mit Fließregulierungsmittel belegt.

Der Verlauf der Oberflächenbelegung ist bei allen getesteten Substanzen relativ ähnlich. Die Anzahl der Adsorbate auf der Trägeroberfläche nimmt zunächst exponentiell zu, wobei der Adsorbatdurchmesser abnimmt. Die jeweilige Kinetik der Adsorption ist jedoch substanzspezifisch und von der Mischintensität abhängig. Je höher der Energieeintrag beim Mischen ist, umso schneller erfolgt die Desagglomeration und Adsorption des Fließregulierungsmittels.

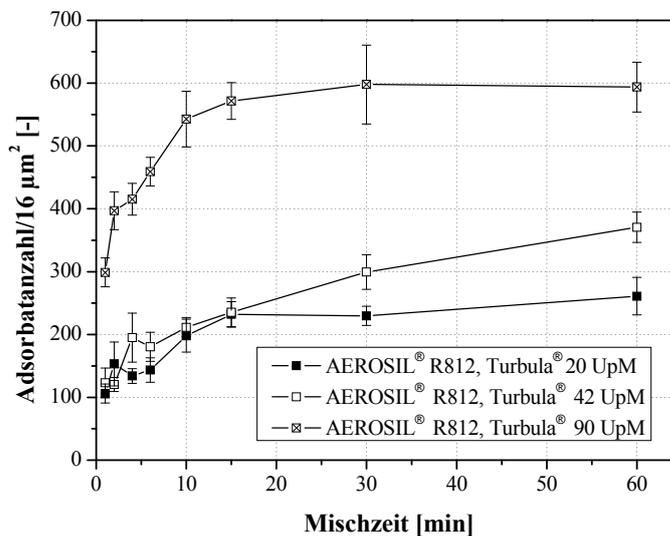


Abb. 5.45: Zunahme der Adsorbatanzahl im Verlauf des Mischprozesses, Maisstärke/0,2 % AEROSIL[®] R812, n=5

Wie in Abb. 5.45 zu erkennen ist, sind bei den Mischungen mit AEROSIL[®] R812 nach 1 min auch bei sehr sanften Mischbedingungen mit nur 20 UpM des Turbula[®]-Mischers bereits über 100 Adsorbate pro Auszählfeld vorhanden. Bei identischen Mischbedingungen finden sich im Fall von AEROSIL[®] 200 (vgl. Abb. 5.33) weniger als 10, bei PRINTEX[®] G (vgl. Abb. 5.47) sogar nur etwa 1 - 2 Adsorbate pro 16 µm² Auszählfeld auf der Oberfläche der Maisstärke. Aufgrund der geringen Stabilität der AEROSIL[®] R812-Aggregate wird nur wenig Energie zur Desagglomeration des Materials benötigt, wodurch bereits zu Beginn des Mischprozesses adsorbierbares Fließregulierungsmittel in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Dies erklärt die unmittelbare Absenkung der Zugspannung. Die Adsorbatanzahl steigt bis auf einen Wert von ca. 600 Adsorbaten pro Auszählfeld an, bei einer durchschnittlichen Größe von 70 - 80 nm.

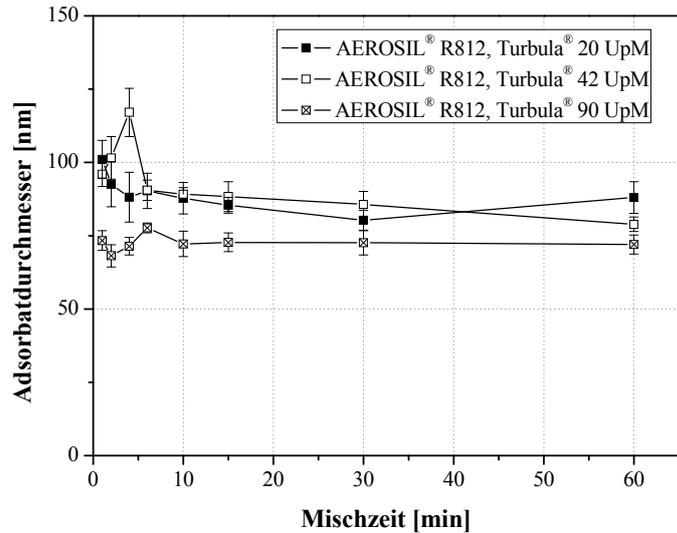


Abb. 5.46 : Veränderung des Adsorbatdurchmessers im Verlauf des Mischprozesses, Maisstärke/0,2% AEROSIL® R812, n=5

Vergleichbare Grenzwerte werden nach längerem Mischen auch bei AEROSIL® 200 erreicht. Wendet man diverse Rauigkeitsmodelle an, so sollte bei gleicher Adsorbatanzahl und -größe dieselbe interpartikuläre Haftkraft zu erwarten sein (vgl. 2.5). Die wesentlich stärkere Absenkung der Zugspannung durch AEROSIL® R812 im Vergleich zu AEROSIL® 200 ist in diesem Fall auf die Oberflächenmodifikation der Kieselsäure mit Hexamethyldisilazan zurückzuführen. Bei hydrophilen Materialien ist es denkbar, dass interpartikuläre Haftkräfte durch Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich verstärkt werden. Dies wird im Fall von AEROSIL® R812 durch die Hydrophobisierung verhindert. Bereits Meyer [4] und Eber [5] wiesen auf die überragende Potenz hydrophober Fließregulierungsmittel hin.

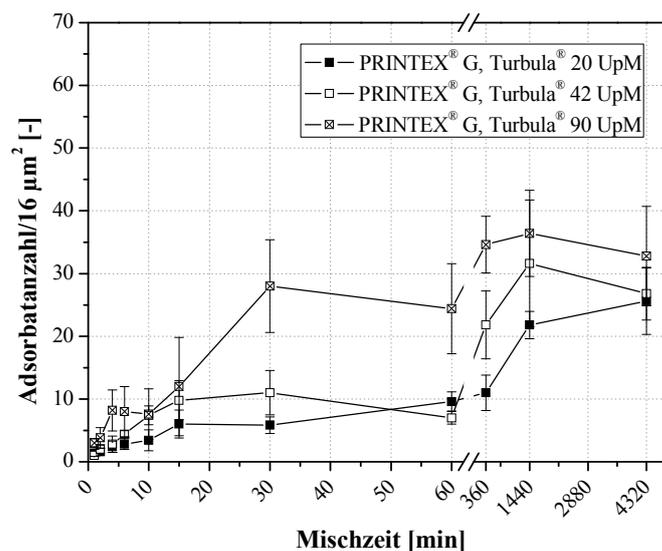


Abb. 5.47: Zunahme der Adsorbatanzahl im Verlauf des Mischprozesses, Maisstärke/0,2 % PRINTEX® G, n=5

Im Falle des Pigmentes PRINTEX® G erfolgt die Desagglomeration und anschließende Adsorption des Materials wesentlich langsamer als bei den hochdispersen Kieselsäuren, woraus eine niedrigere fließregulierende Potenz des Materials resultiert. Selbst nach 3tägigem Mischen sind nur ca. 25-35 Adsorbate/16 μm^2 auf der Maisstärkeoberfläche vorhanden. Die Durchmesser der Adsorbate sind mit ca. 150 nm etwa doppelt so groß wie die der Silica-Adsorbate womit die schlechte Wirksamkeit von PRINTEX® G zu erklären ist. Bei Einstellung einer Umdrehungszahl des Turbula®-Mischers von 90 UpM ist zunächst eine schnellere Belegung der Maisstärkeoberfläche zu beobachten. Nach einer Mischzeit von 360 min gibt es keine weitere Zunahme der Adsorbatenzahl, auch die Größe der Adsorbate ändert sich nicht mehr signifikant. Der erhöhte Energieeintrag beim Mischen führt somit lediglich zu einem schnelleren Erreichen der sogenannten Plateauphase der Zugspannungskurve, das Minimum der Zugspannung kann jedoch nicht weiter herabgesetzt werden.

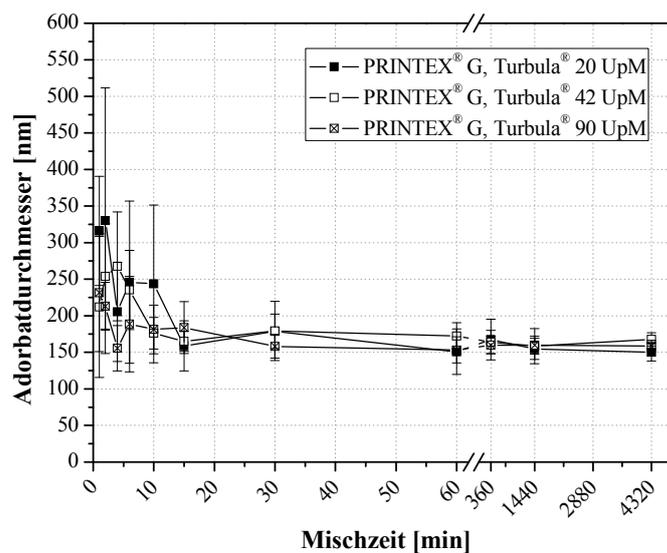


Abb. 5.48 : Veränderung des Adsorbatdurchmessers im Verlauf des Mischprozesses, Maisstärke/0,2% PRINTEX® G, n=5

5.2.2.2 Vergleich unterschiedlicher Mischertypen

AEROSIL® 200

Die Misch- bzw. Mahlwirkung des Turbula®- und des Somakon-Mischers soll im Folgenden anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen verglichen werden. In Abb. 5.49 bis Abb. 5.54 sind Aufnahmen binärer Maisstärke/AEROSIL® 200-Mischungen (0,2%), die jeweils 1 min bei unterschiedlicher Intensität gemischt wurden, dargestellt. Die Unterschiede der jeweiligen Mischbedingungen spiegeln sich wiederum deutlich in der Oberflächenbelegung der Trägerpartikel wieder.

Turbula®-Mischer

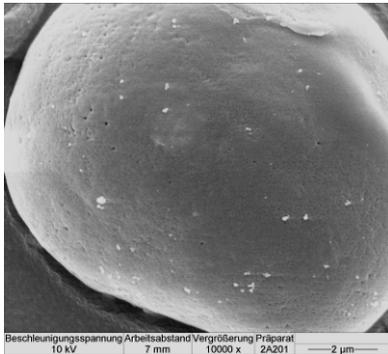


Abb. 5.49: Maisst./AEROSIL® 200; Turbula®, 20 UpM; 1 min

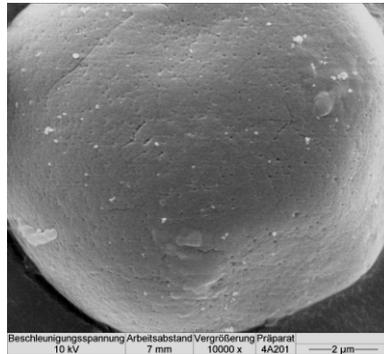


Abb. 5.50: Maisst./AEROSIL® 200; Turbula®, 42 UpM; 1 min

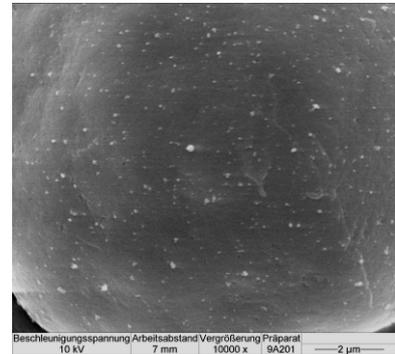


Abb. 5.51: Maisst./AEROSIL® 200, Turbula®, 90 UpM; 1 min

Somakon-Mischer

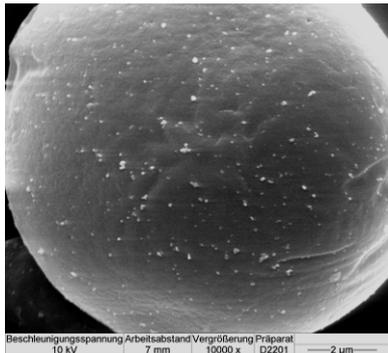


Abb. 5.52: Maisst./AEROSIL® 200; Somakon; 200 UpM; 1 min

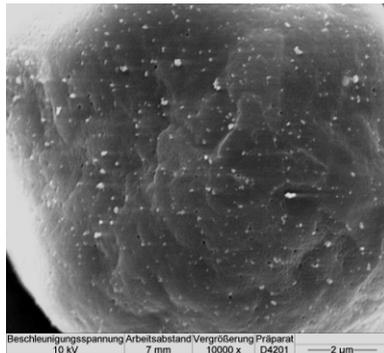


Abb. 5.53: Maisst./AEROSIL® 200; Somakon; 400 UpM; 1 min

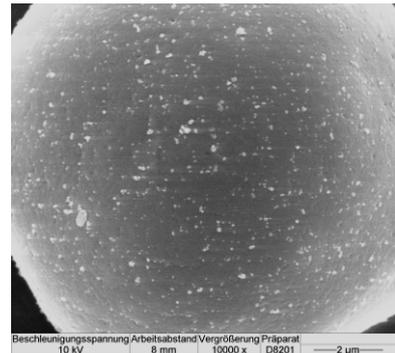


Abb. 5.54: Maisst./AEROSIL® 200; Somakon; 800 UpM; 1 min

Im unteren Drehzahlbereich ist der Turbula®-Mischer dem Zwangsmischer der Firma Somakon hinsichtlich der Zeiterkleinerung der Fließregulierungsmittelagglomerate weit unterlegen. Dies spiegelt sich sowohl in den Zugspannungswerten, als auch in der Oberflächenbelegung wieder.

Nach 1minütigem Mischen bei 20 bzw. 42 UpM mit dem Turbula[®]-Mischer sind noch kaum Adsorbate auf der Oberfläche vorhanden, die Zugspannungswerte sind dementsprechend hoch (vgl. Abb. 5.8). Bei einer Umdrehungszahl von 90 UpM hingegen erzielt der Turbula[®]-Mischer einen ähnlichen Misch- bzw. Mahleffekt wie der Somakon-Mischer. Die Adsorbatanzahl auf der Maisstärkeoberfläche ist höher als bei 200 bzw. 400 UpM jedoch niedriger als bei 800 UpM des Zwangsmischers.

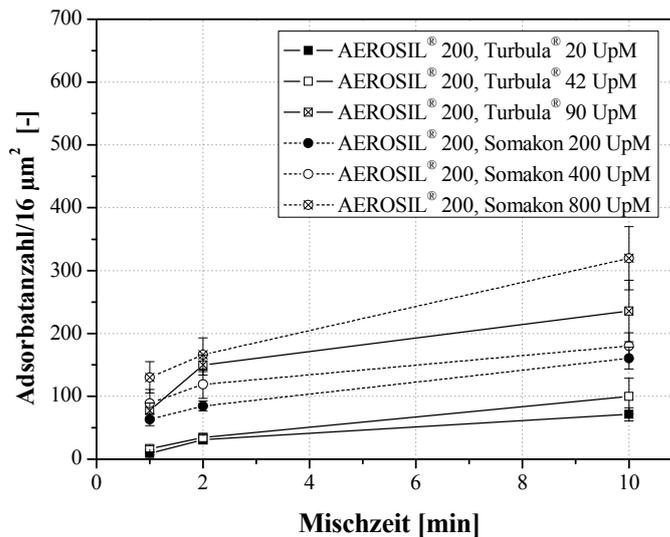


Abb. 5.55 : Zunahme der Adsorbatanzahl im Verlauf des Mischvorgangs, Maisstärke/0,2% AEROSIL[®] 200, n=5

Der Durchmesser der adsorbierten Fließregulierungsmittelagglomerate wird mit zunehmender Mischzeit tendenziell kleiner (vgl. Abb. 5.56). Zwischen verschiedenen Mischbedingungen ist jedoch kein signifikanter Unterschied festzustellen.

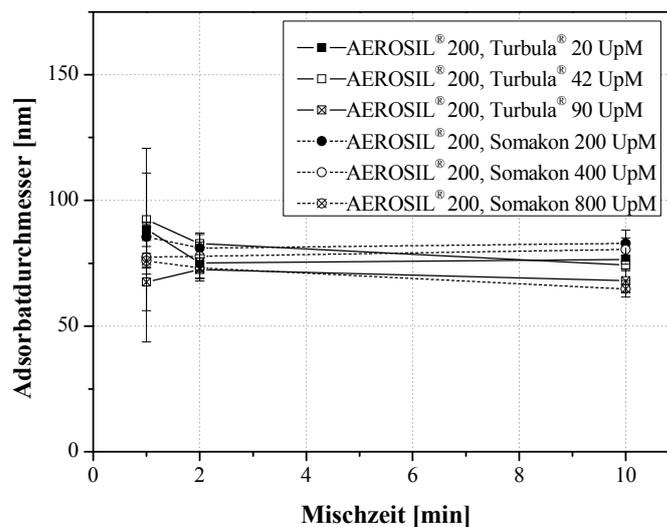


Abb. 5.56: Adsorbatdurchmesser im Verlauf der Mischzeit, Maisstärke/0,2% AEROSIL[®] 200, n=5

Vergleich unterschiedlicher Fließregulierungsmittel

In den folgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 5.57 bis Abb. 5.80) von Adsorbaten unterschiedlicher hochdisperser Kieselsäuren auf der Oberfläche von Maisstärke werden Mischungen, welche zum einen bei moderaten Mischbedingungen (42 UpM) im Turbula[®]-Mischer und zum anderen bei hoher Drehzahl (800 UpM) im Somakon-Mischer hergestellt worden sind, gegenüber gestellt. Die Konzentration des Fließregulierungsmittels beträgt jeweils 0,2% (m/m).

Die Abbildungen verdeutlichen den Zusammenhang zwischen Agglomeratstruktur und Eignung eines nanostrukturierten Materials, die Fließeigenschaften der Modellsubstanz Maisstärke zu verbessern. Potente Fließregulierungsmittel wie AEROSIL[®] 200 und SIPERNAT[®] 22S zeichnen sich durch eine geringe Agglomeratfestigkeit aus und können leicht fragmentiert werden. Auch bei sanftem Mischen ist die Oberfläche des Trägermaterials nach 10minütigem Mischen bereits dicht mit feinen Silica-Adsorbaten belegt, woraus wiederum niedrige Zugspannungswerte der jeweiligen Schüttgüter resultieren. Die SIPERNAT[®]-Typen 50S und 350 hingegen bestehen aus stabileren Agglomeraten, die nur durch längeres Mischen oder Anwendung höherer Scherkräfte zerkleinert werden können. Hierbei ist der Unterschied zwischen den einzelnen Mischbedingungen etwas deutlicher ausgeprägt.

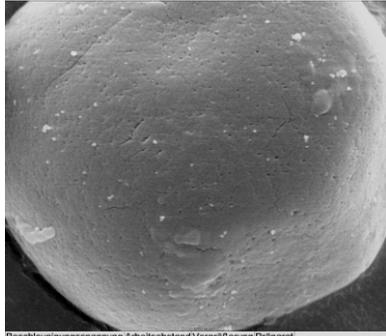
AEROSIL® 200

Abb. 5. 57: Maisst./AEROSIL®
200, Turbula®, 42 UpM, 1 min

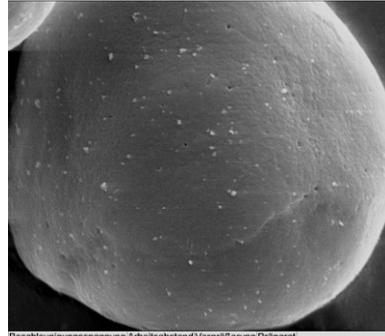


Abb. 5. 58: Maisst./AEROSIL®
200, Turbula®, 42 UpM, 2 min

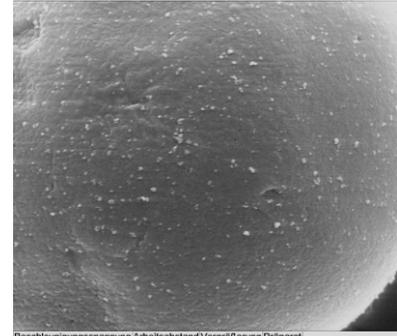


Abb. 5. 59: Maisst./AEROSIL®
200, Turbula®, 42 UpM, 10 min

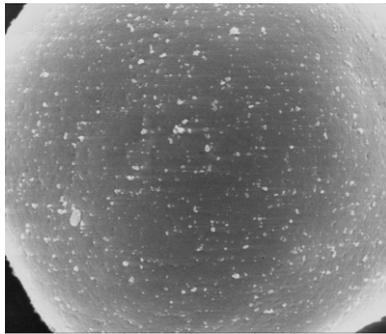


Abb. 5. 60: Maisst./AEROSIL®
200, Somakon, 800 UpM, 1 min

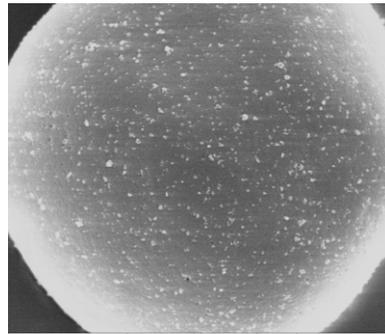


Abb. 5. 61: Maisst./AEROSIL®
200, Somakon, 800 UpM, 2 min

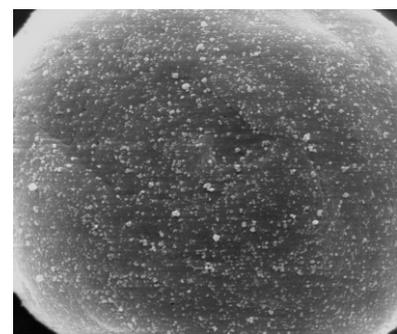


Abb. 5. 62: Maisst./AEROSIL®
200, Somakon, 800 UpM, 10 min

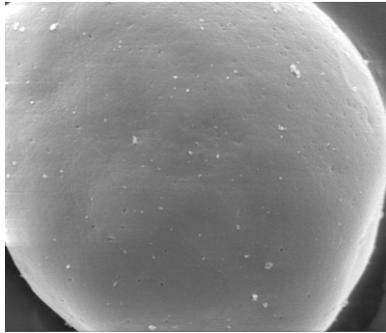
SIPERNAT® 22S

Abb. 5. 63: Maisst./SIPERNAT®
22S, Turbula®, 42 UpM, 1 min

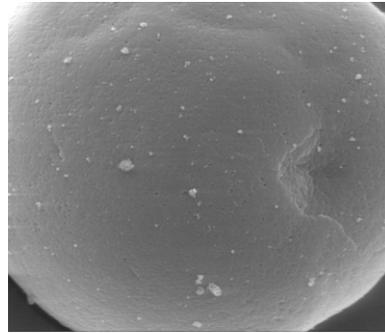


Abb. 5. 64: Maisst./SIPERNAT®
22S, Turbula®, 42 UpM, 2 min

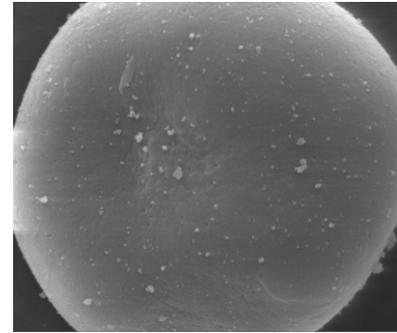


Abb. 5. 65: Maisst./SIPERNAT®
22S, Turbula®, 42 UpM, 10 min

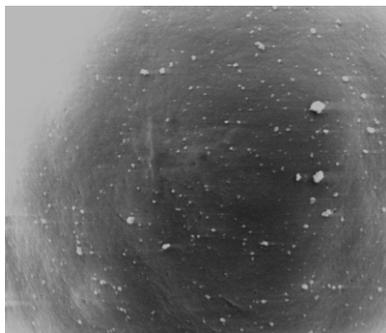


Abb. 5. 66: Maisst./SIPERNAT®
22S, Somakon, 800 UpM, 1 min



Abb. 5. 67: Maisst./SIPERNAT®
22S, Somakon, 800 UpM, 2 min

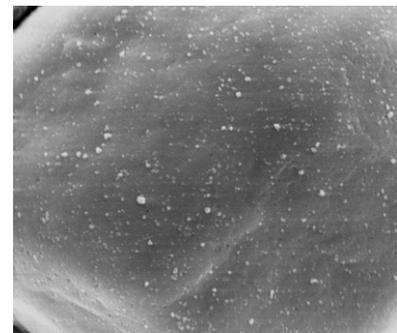


Abb. 5. 68: Maisst./SIPERNAT®
22S, Somakon, 800 UpM, 10 min

SIPERNAT® 50S

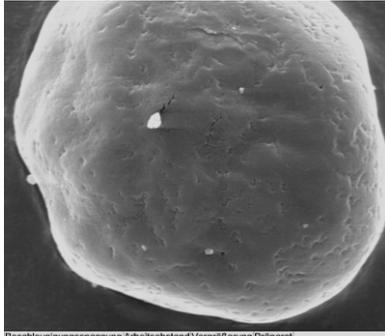


Abb. 5. 69: Maisst./SIPERNAT® 50S, Turbula®, 42 UpM, 1 min

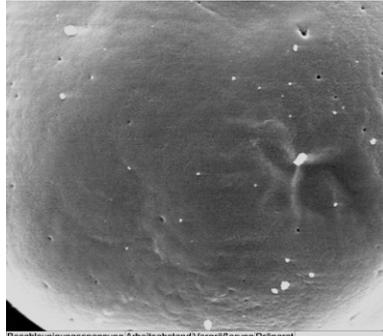


Abb. 5. 70: Maisst./SIPERNAT® 50S, Turbula®, 42 UpM, 2 min

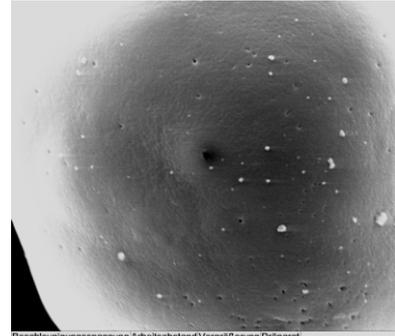


Abb. 5. 71: Maisst./SIPERNAT® 50S, Turbula®, 42 UpM, 10 min

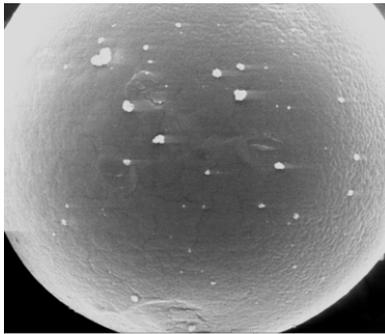


Abb. 5. 72: Maisst./SIPERNAT® 50S, Somakon, 800 UpM, 1 min

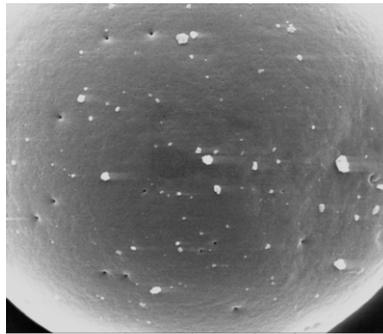


Abb. 5. 73: Maisst./SIPERNAT® 50S, Somakon, 800 UpM, 2 min

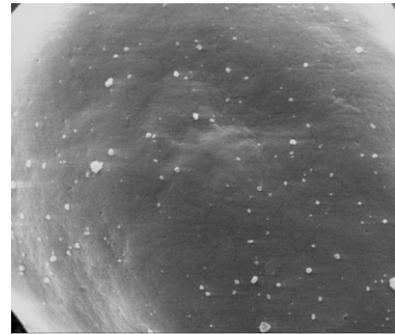


Abb. 5. 74: Maisst./SIPERNAT® 50S, Somakon, 800 UpM, 10 min

SIPERNAT® 350

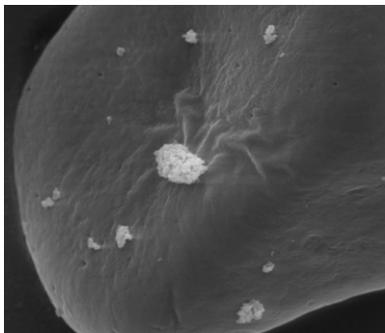


Abb. 5. 75: Maisst./SIPERNAT® 350, Turbula®, 42 UpM, 1 min

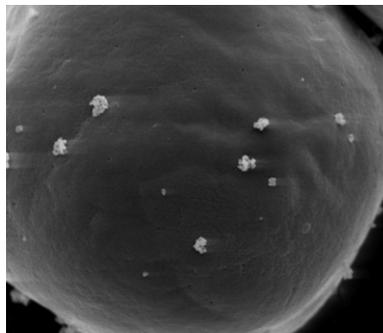


Abb. 5. 76: Maisst./SIPERNAT® 350, Turbula®, 42 UpM, 2 min

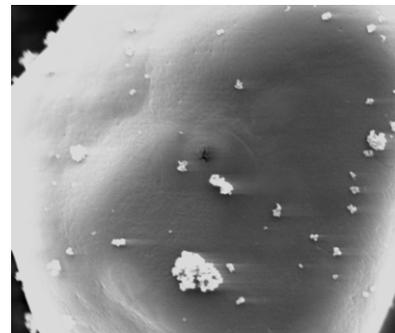


Abb. 5. 77: Maisst./SIPERNAT® 350, Turbula®, 42 UpM, 10 min

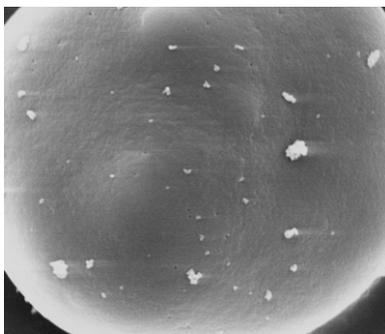


Abb. 5. 78: Maisst./SIPERNAT® 350, Somakon, 800 UpM, 1 min

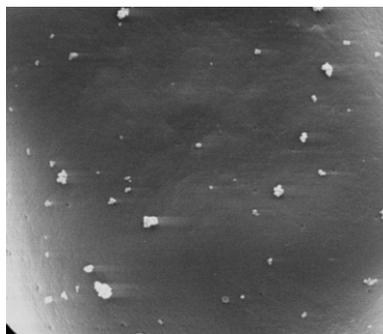


Abb. 5. 79: Maisst./SIPERNAT® 350, Somakon, 800 UpM, 2 min

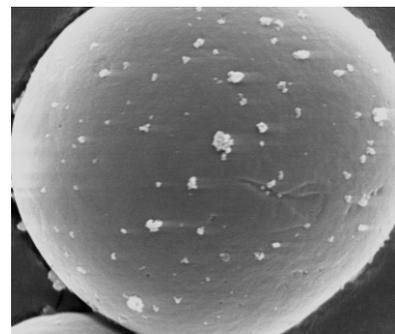


Abb. 5. 80: Maisst./SIPERNAT® 350, Somakon, 800 UpM, 10 min

5.3 Wiederanstieg der Zugspannung

Beim 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer [4] sowie dem Modell von Kurfeß et al. [71] werden interpartikuläre Haftkräfte in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad des Trägermaterials mit Gastpartikeln betrachtet (vgl. 2.5.1). In beiden Modellen wird die Größe und Form der Gastpartikel als konstant angenommen, lediglich ihr Abstand zueinander nimmt mit steigender relativer Oberflächenbelegung ab. Während Meyer idealisierend von Äquidistanz ausgeht, berücksichtigt Kurfeß eine zufällige Verteilung der Gastpartikel auf der Oberfläche eines Trägerpartikels. Ab dem Überschreiten eines kritischen Bedeckungsgrades wird bei beiden Modellen ein konstantes Haftkraftniveau erreicht, wobei eine weitere Zunahme der Oberflächenbelegung keine zusätzliche Haftkraftreduktion verursacht. Den Berechnungen von Kurfeß zufolge ist ein Bedeckungsgrad von etwa 1 % erforderlich, um dieses Niveau zu erreichen, wenn von einem Partikelradius von $R = 11 \mu\text{m}$ und einem Rauigkeitsradius von $r = 50 \text{ nm}$ ausgegangen wird. Da die Gastpartikel bei beiden Modellen aufgrund ihrer konstanten Größe und Form stets ihre Funktion als Abstandhalter bewahren, steigt die Haftkraftkurve auch nicht wieder an.

Meyer [4] und Eber [5] beobachteten jedoch einen Verlust der Fließfähigkeit nach 1 bis 3tägigem Mischen im Turbula[®]-Freifallmischer. Für die Anwendung in der Praxis sind Mischzeiten von mehreren Tagen zumeist nicht relevant. Das Phänomen des Wiederanstiegs der Zugspannung scheint auf den ersten Blick lediglich für die Wissenschaft interessant zu sein. Betrachtet man jedoch Zugspannungskurven von Mischungen, die bei höherem Energieeintrag gemischt wurden, so fällt auf, dass dabei die Zugspannung wesentlich früher und stärker ansteigt (vgl. 5.2.1). Eine genauere Betrachtung dieses Phänomens ist also auch mit Hinblick auf die praktische Anwendung wichtig, da die Wirkung von Fließregulierungsmitteln beim Einsatz von Intensivmischern auch nach kürzeren, praxisrelevanten Mischzeiten abgeschwächt werden kann (vgl. 2.5.2.2).

Meyer [4] postulierte, dass ab einer Mischzeit von 24 h (Turbula[®]-Mischer, 42 UpM) ein nahezu geschlossener Film aus Nanomaterial entstünde. Isolierte Fließregulierungsmittelagglomerate seien nicht mehr vorhanden. Es lägen nunmehr ausschließlich sogenannte Überzug-Überzug-Kontakte vor, welche für das Ansteigen der Zugspannung verantwortlich seien. Meyers Berechnungen zufolge ist bei einer AEROSIL[®] 200-Konzentration von 0,2 % (m/m) eine Oberflächenbelegung von maximal 68 % möglich, wenn davon ausgegangen wird, dass die Primärpartikel hexagonal angeordnet sind und die Schichtdicke des Überzugs dem Durchmesser eines Primärpartikels entspricht (vgl. Anhang 8.2). Mittels Bildanalyse rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen einer binären Maisstärke/AEROSIL[®] 200-

Mischung nach 72 h Mischzeit wurde jedoch eine Belegung der Maisstärkeoberfläche von 86% ermittelt. Meyer argumentierte, dass die Maisstärkekörner aus konvexen und konkaven Arealen bestünden, wobei die konkaven Bereiche stets weniger stark belegt seien als die konvexen. Bei der Bildanalyse seien Ausschnitte konvexer Areale ausgewertet worden, wodurch die Diskrepanz der Werte zu erklären sei. Der Partikelkontakt komme allerdings ausschließlich über die nahezu lückenlos mit Nanopartikeln beschichteten konvexen Bereiche zustande. Somit seien trotz der theoretisch zu niedrigen Konzentration nur sogenannte Überzug-Überzug-Kontakte möglich.

Eber [5], der den Zugspannungsverlauf weiterer Materialien untersuchte, konnte bei hydrophoben Fließregulierungsmitteln stets nur einen sehr geringen bzw. keinen signifikanten Wiederanstieg der Zugspannung feststellen. Er ging analog zu Meyers Hypothese davon aus, dass hydrophobe Materialien keinen vergleichbaren geschlossenen Film ausbilden würden, wodurch die Funktion der Adsorbate als Oberflächenrauigkeiten auch über längere Mischzeiten hinaus beibehalten bliebe.

Dünisch [53] konnte mittels rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen eine Verkleinerung und Abflachung der Fließregulierungsmitteladsorbate nach längeren Mischzeiten belegen und wies darauf hin, dass die damit einhergehende Ausdehnung der Kontaktfläche der Adsorbate in größeren interpartikulären Haftkräften resultiere.

Es ergeben sich somit mehrere mögliche Ursachen für den Verlust der fließregulierenden Wirkung und dem damit verbundenen Wiederanstieg der Zugspannung nach längeren Mischzeiten. Eine Erklärung wäre die „Überbelegung“ des Trägermaterials. Durch Adsorption zu vieler Fließregulierungsmittelpartikel könnte ein lückloser Film auf der Oberfläche entstehen, was mit einem Rauigkeitsverlust verbunden wäre. Die Haftkräfte zwischen zwei vollständig überzogenen Partikeln würden wieder auf die Größe der Haftkraft zwischen zwei nicht belegten Partikeln ansteigen. Eine weitere Erklärung wäre die Verkleinerung und „Abflachung“ der Fließregulierungsmitteladsorbate. Es wäre denkbar, dass diese, unabhängig vom Grad der Oberflächenbelegung, nach längerem Mischen zu klein und zu flach sind, um noch als Rauigkeiten fungieren zu können. Ziel der im Folgenden beschriebenen Versuchsreihen ist es aufzuklären, welcher Mechanismus dem Wiederanstieg der Zugspannung zu Grunde liegen könnte.

Bei der Belegung der Oberfläche des Trägermaterials mit Fließregulierungsmittel ist entweder eine reversible oder eine irreversible Adsorption der nanostrukturierten Materialien denkbar. Eber [5] geht von einer irreversiblen Adsorption aus. Auf dieser Annahme basierend, beschreibt er den Adsorptionsvorgang mit dem Modell der Random Sequential Adsorption

(„RSA-Modell“). Ruppel [89] kann jedoch belegen, dass während des Mischens ein ständiger Austausch der Adsorbate zwischen den Trägerpartikeln stattfindet. Weitere Autoren [126,127,128] weisen ebenfalls auf einen Transfer adsorbierter Materials zwischen Trägerpartikeln und die damit verbundene Reversibilität des Adsorptionsvorgangs hin.

Um den Wiederanstieg der Zugspannung zu untersuchen, werden folgende Mischungen hergestellt:

Mischung 1:

1 Teil einer binären Mischung aus Maisstärke und 0,2 % (m/m) AEROSIL® 200, die 3 Tage bei 90 UpM im Turbula®-Mischer gemischt wurde, wird mit 1 Teil reiner Maisstärke versetzt.

Mischung 2:

1 Teil einer binären Mischung aus Maisstärke und 0,2 % (m/m) AEROSIL® R812, die 5 Tage bei 90 UpM im Turbula®-Mischer gemischt wurde, wird mit 1 Teil reiner Maisstärke versetzt.

Die Komponenten werden anschließend jeweils 30 min lang bei 90 UpM im Turbula®-Mischer gemischt und mittels Zugspannungstester auf ihre Fließfähigkeit hin untersucht. Bei den Ausgangskomponenten handelt es sich um Mischungen, bei denen die Silica ihre Funktion als Fließregulierungsmittel bereits teilweise oder vollständig eingebüßt hat (vgl. 5.2.1.1). Wenn davon ausgegangen wird, dass die Adsorption der nanostrukturierten Materialien reversibel ist, so sollte sich das Fließregulierungsmittel während des Mischvorgangs auf der Oberfläche beider Komponenten gleichmäßig verteilen. Für den Fall, dass durch eine „Überbelegung“ der Trägerpartikel ein Nanomaterialfilm entstanden ist, so sollte dieser Überzug durch das Angebot an freier Maisstärke wieder unterbrochen werden (vgl. Abb. 5.81). Da nun wieder Agglomerat-Agglomerat-Kontakte vorliegen, sollten die Zugspannungswerte von Mischung 1 und 2 niedriger sein als die der Ausgangskomponenten.

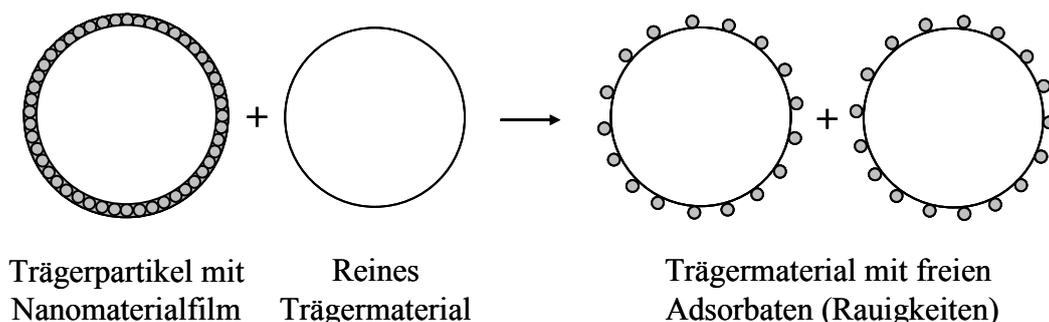


Abb. 5.81: Schematische Darstellung der Oberflächenstruktur des Trägermaterials für den Fall einer aus „Überbelegung“ resultierenden Filmbildung

Sollte der Wiederanstieg der Zugspannung jedoch auf eine Unterschreitung einer optimalen Rauigkeitsgröße sowie einer Veränderung der Form der Adsorbate zurückzuführen sein, so sollte durch das Zumischen der Maisstärke keine Verbesserung der Fließfähigkeit eintreten.

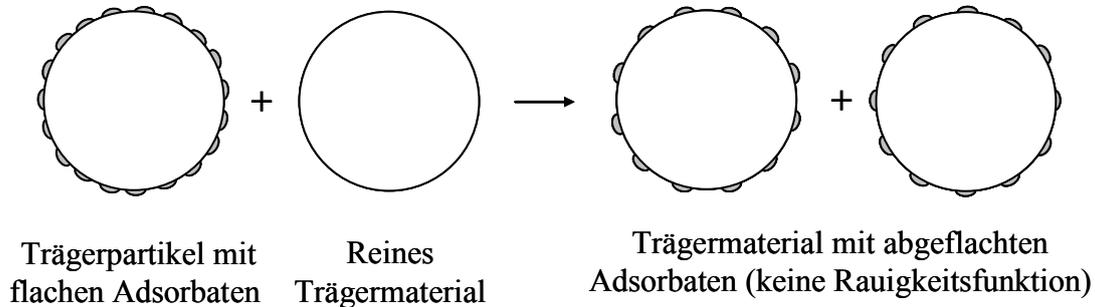


Abb. 5.82: Schematische Darstellung der Oberflächensstruktur des Trägermaterials für den Fall einer Abflachung der nanostrukturierten Adsorbate

Da durch die Zugabe reinen Trägermaterials ein Verdünnungseffekt eintritt, werden Vergleichsproben aus Maisstärke und je 0,1 % (m/m) Fließregulierungsmittel hergestellt. Die in 5.2.1.1 und 5.4 beschriebenen Untersuchungen, lassen den Schluss zu, dass nach 30minütigem Mischen bereits das jeweilige Zugspannungsminimum von AEROSIL® 200 bzw. AEROSIL® R812 erreicht wird. Die Ergebnisse der Zugspannungsmessungen sind in Abb. 5.83 zusammengefasst.

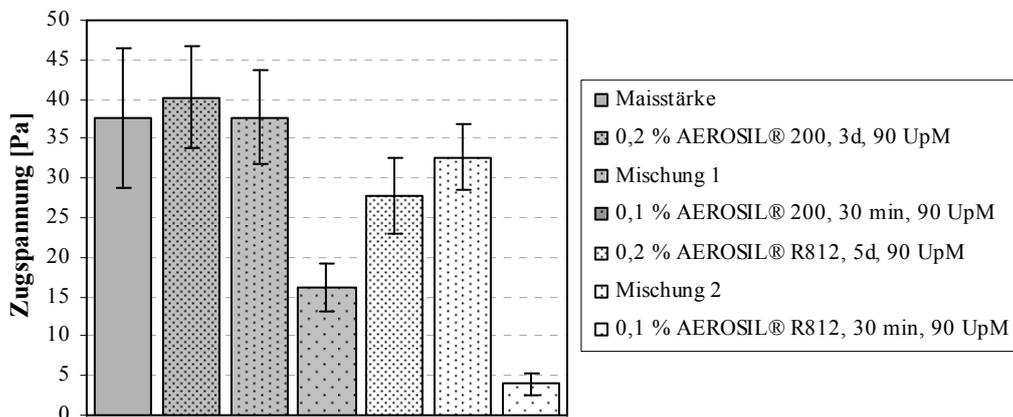


Abb. 5.83: Zugspannungsergebnisse der Zumischversuche n=20

Wie aus Abb. 5.83 zu erkennen ist, lässt sich die Zugspannung von Pulvern, deren Fließregulierungsmittel aufgrund zu langen oder zu intensiven Mischens bereits seine fließregulierende Eigenschaft verloren hat, durch Zugabe freien Trägermaterials nicht absenken. Dies trifft sowohl für AEROSIL® 200 als auch für AEROSIL® R812 zu. Die Spannungswerte von Mischung 1 und 2 liegen in einem Bereich zwischen den

Zugspannungswerten ihrer Ausgangskomponenten. Anhand der Vergleichsmessungen ist erkennbar, dass eine Konzentration von 0,1 % (m/m) Fließregulierungsmittel ausreichend ist, um niedrige Zugspannungswerte zu erzielen.

Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass der Wiederanstieg der Zugspannung nicht auf eine sogenannte „Filmbildung“, sondern auf das Unterschreiten der erforderlichen Mindestgröße der Nano-Adsorbate sowie auf deren „Abflachen“ zurückzuführen ist. Die Desagglomeration der Fließregulierungsmittel ist also nicht bis zum Erhalt einzelner Primärpartikel, sondern nur bis zu einem bestimmten Grad sinnvoll. Demzufolge lässt sich die fließregulierende Wirkung bereits „übermischter“ Pulver durch Zugabe reinen Trägermaterials nicht wieder herstellen, da deren Fließregulierungsmittelagglomerate bereits zu klein sind, um noch als Oberflächenrauigkeiten fungieren zu können.

Insbesondere bei der Herstellung eines sogenannten „Prämix“ sollte dies berücksichtigt werden. Leutner [129] beschäftigt sich mit der Fragestellung, ob durch Einsatzes einer Vormischung auch nach sehr kurzem Mischen eine sofortige Verbesserung der Fließeigenschaften des Schüttguts eintritt. Da die Desagglomeration des nanostrukturierten Materials bereits erfolgt ist, sollte es unmittelbar seine Funktion als Fließregulierungsmittel entfalten können.

Bei der Herstellung von Vormischungen sollte beachtet werden, dass die optimale Agglomeratgröße des Fließregulierungsmittels durch zu intensives Mischen noch nicht unterschritten wurde, da ansonsten keine optimale Fließverbesserung realisiert werden kann.

5.4 Einfluss der Konzentration des Fließregulierungsmittels

In der Literatur werden bezüglich der erforderlichen Menge eines Fließregulierungsmittels zumeist Konzentrationen von 0,5 – 3 % (m/m) angegeben [79,110]. Diese Empfehlungen basieren jedoch in der Regel auf Empirie, wobei die unterschiedlichen Eigenschaften der jeweiligen Trägermaterialien häufig nicht berücksichtigt werden.

Der Einfluss der Fließregulierungsmittelkonzentration auf die Zugspannung wurde bereits in einigen Arbeiten beschrieben [4,52,81]. Die Autoren untersuchten hierbei jeweils binäre Mischungen, die bis zu 15 min gemischt wurden. Anstatt [52] und Meyer [4] stellten fest, dass die Zugspannung bei steigender Zugabe des Fließregulierungsmittels bis zum Erreichen einer bestimmten Konzentration zunächst sinkt. Oberhalb dieser Fließregulierungsmittelkonzentration kann die Zugspannung nicht weiter abgesenkt werden, in einigen Fällen ist sogar eine Zunahme der Kohäsion des Schüttguts zu beobachten.

Im Folgenden soll der Einfluss der Konzentration auf den Verlauf der Zugspannung untersucht werden. Das Augenmerk liegt in diesem Fall insbesondere auf längeren Mischzeiten. Um den Misch- bzw. Mahleffekt zu intensivieren, wurde der Turbula®-Mischer mit einer Umdrehungszahl von 90 UpM gewählt.

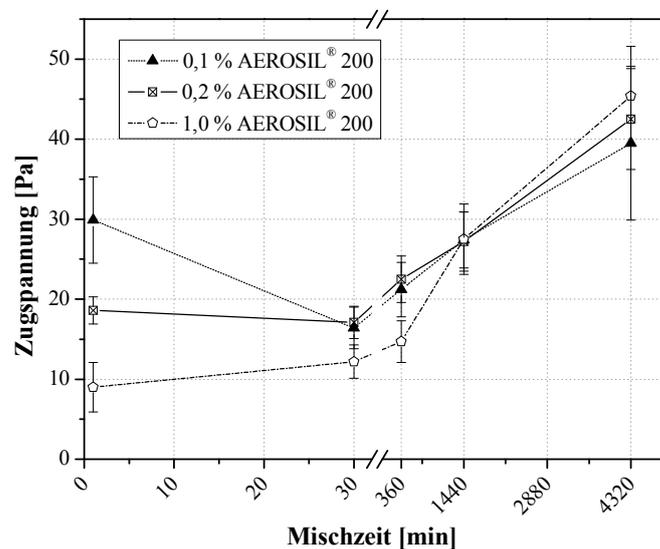


Abb. 5.84: Zugspannung binärer Maisstärke/AEROSIL[®] 200-Mischungen, Konzentration: 0,1 %, 0,2 %, 1,0 % (m/m), Turbula[®]-Mischer (90 UpM), n=20

In Abb. 5.84 ist der Zugspannungsverlauf binärer Maisstärke/AEROSIL[®] 200-Mischungen unterschiedlicher Konzentration in Abhängigkeit von der Mischzeit wiedergegeben. Je höher die Konzentration des Fließregulierungsmittels ist, desto schneller wird das jeweilige Zugspannungsminimum erreicht. Bei den niedrigen Konzentrationen von 0,1 % bzw. 0,2 % verlaufen die Zugspannungskurven ab einer Mischzeit von 30 min nahezu parallel, etwaige

Abweichungen sind vernachlässigbar. In beiden Fällen ist ab einer Mischzeit von 360 min ein deutlicher Wiederanstieg der Zugspannung zu verzeichnen. Ein Fließregulierungsmittelzusatz von 1,0 % führt zu einer unmittelbaren Absenkung der Zugspannung auf ein sehr niedriges Niveau von 9 Pa. Der Wert steigt im Verlauf des Mischens jedoch kontinuierlich an. Ab einer Mischzeit von 1 d unterscheiden sich die Werte nicht mehr signifikant von den Zugspannungswerten der Mischungen mit niedrigerem Fließregulierungsmittelzusatz.

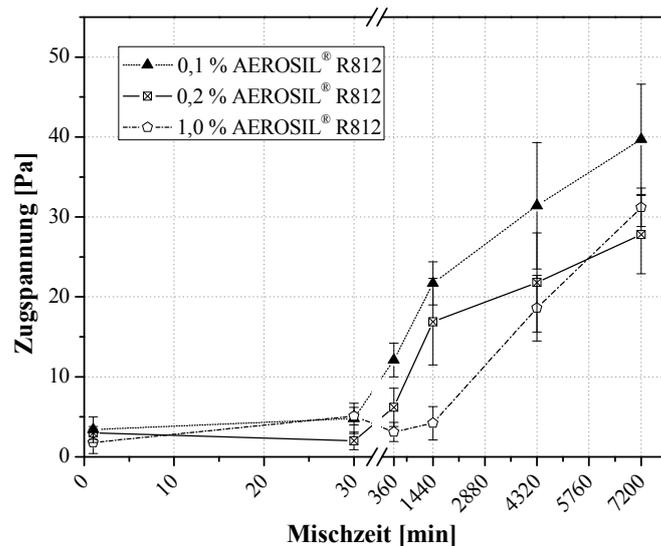


Abb. 5. 85: Zugspannung binärer Maisstärke/AEROSIL® R812-Mischungen, Konzentration: 0,1 %, 0,2 %, 1,0 % (m/m), Turbula®-Mischer (90 UpM), n=20

Die in Abb. 5.85 dargestellten Zugspannungswerte der hydrophoben Kieselsäure AEROSIL® R812 unterscheiden sich in einigen Aspekten von dem Verlauf der Zugspannung der hydrophilen Kieselsäure AEROSIL® 200 (vgl. Abb. 5.84). Sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Fließregulierungsmittelkonzentrationen werden bereits nach 1 minütigem Mischen sehr niedrige Zugspannungswerte erreicht. Die höchste Konzentration von 1,0 % führt auch in diesem Fall zur stärksten Absenkung der Zugspannung. Die Unterschiede der jeweiligen Zugspannungsminima sind allerdings nicht so stark ausgeprägt wie bei den Mischungen mit AEROSIL® 200. Bei allen Fließregulierungsmittelkonzentrationen nimmt die Kohäsion des Schüttguts nach einer bestimmten Mischzeit wieder zu, was sich in steigenden Zugspannungswerten bemerkbar macht. Je niedriger die Konzentration des Fließregulierungsmittels ist, desto früher und ausgeprägter steigt die Zugspannung im Verlauf des Mischvorgangs wieder an.

Fließregulierungsmittel lagern sich nach der Herstellung aufgrund ihrer Größe zu mehr oder weniger großen Agglomeraten zusammen, die je nach Lagerbedingungen einer bestimmten Korngrößenverteilung folgen. Um im Verlauf des Mischvorgangs an die Oberfläche der Trägerpartikel adsorbiert werden zu können, müssen sie genügend klein sein. Wird mehr

Fließregulierungsmittel eingesetzt, so ist bereits vor dem Homogenisieren der Komponenten eine größere Anzahl kleiner, sofort adsorbierbarer Agglomerate vorhanden. Sofern diese für eine optimale Oberflächenbelegung ausreichen, kann die Zugspannung schon nach sehr kurzem Mischen auf ein Minimum reduziert werden. Dies erklärt, warum bei einer höheren Konzentration an Fließregulierungsmittel bereits nach 1 min Mischzeit das Zugspannungsminimum erreicht wird.

Sowohl bei AEROSIL[®] 200 als auch bei AEROSIL[®] R812 ist der Wiederanstieg der Zugspannung bei geringeren Konzentrationen ausgeprägter. Besonders deutlich wird dies im Fall der hydrophoben Kieselsäure AEROSIL[®] R812. Diese Beobachtung stützt wiederum die These, dass die Zunahme der Kohäsion des Schüttguts nach längerem Mischen nicht auf die Ausbildung eines geschlossenen Fließregulierungsmittel-Films zurückzuführen ist. Eine Fließregulierungsmittelkonzentration von 0,2 % reicht nicht aus, um die Oberfläche der Maisstärke lückenlos zu belegen. Theoretisch ist eine monopartikuläre Belegung von nur 53 % möglich (Berechnungen siehe Anhang 8.2). Dennoch kommt es zu einem Verlust der fließregulierenden Wirkung. Müller [81] untersuchte den Zugspannungsverlauf binärer Mischungen aus Kartoffelstärke und 0,01 % Fließregulierungsmittel vom Typ SIPERNAT[®]. Ein signifikanter Wiederanstieg der Zugspannung fand zum ersten Mal nach Mischzeiten von 60 - 120 min (Turbula[®]-Mischer, 49 UpM) statt. Auch in diesem Fall ist eine vollständige Oberflächenbelegung ausgeschlossen, da theoretisch ein Bedeckungsgrad von maximal 7 % erzielt werden kann. Die Verschlechterung der Fließeigenschaften nach längerem Mischen ist somit ausschließlich auf die Abflachung der Adsorbate zurückzuführen. Der Einsatz höherer Fließregulierungsmittelkonzentrationen kann einen Wiederanstieg der Zugspannung hinauszögern, jedoch nicht verhindern. Möglicherweise ist hierbei über einen längeren Zeitraum eine ausreichende Anzahl stabiler Agglomerate vorhanden, die noch als Oberflächenrauigkeiten fungieren können.

5.5 Fließregulierung weicher Materialien

Unter Verwendung der Modellsubstanz DATEM sollen weiterführende Untersuchungen zur Fließregulierung bei weichen Trägermaterialien erfolgen.

5.5.1 Zugspannungswerte

5.5.1.1 Einfluss der Fließregulierungsmittelkonzentration

Es soll zunächst der Einfluss der Konzentration eines Fließregulierungsmittels auf die Zugspannung von DATEM untersucht werden. Hierzu werden binäre Mischungen des Lebensmitteleulgators mit jeweils drei unterschiedlichen Konzentrationen einer hydrophilen (SIPERNAT® 22S) und einer hydrophoben (AEROSIL® R812) Kieselsäure hergestellt und mithilfe des Zugspannungstesters charakterisiert. Die Mischzeit beträgt 10 min bei einer Umdrehungszahl von 42 UpM des Turbulan®-Mischers. Die Ergebnisse der Zugspannungsmessungen sind in Abb. 5.86 zusammengefasst.

Die Zugspannung wird umso mehr abgesenkt, je höher die Konzentration des Fließregulierungsmittels ist. Bei allen Konzentrationen führt die Zugabe von SIPERNAT® 22S stets zu einer stärkeren Absenkung der Zugspannung als es bei AEROSIL® R812 der Fall ist.

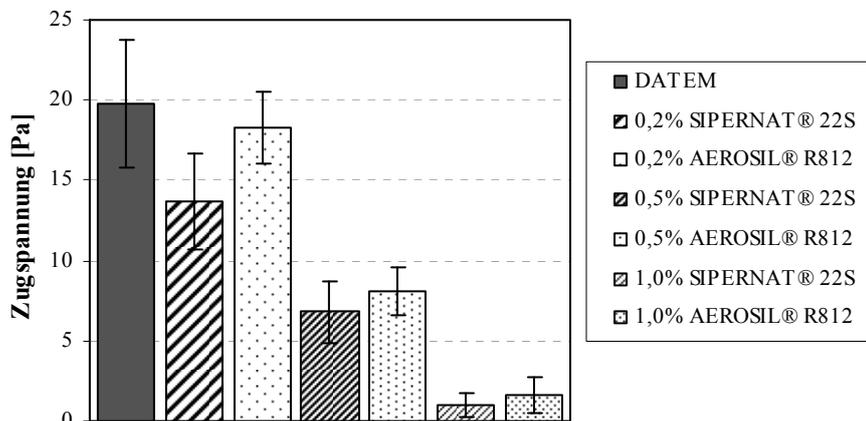


Abb. 5.86 : Zugspannungswerte binärer Mischungen mit DATEM, $n = 20$, Umgebungsbedingungen: 20-23 °C, 55-60 % rH

Im Gegensatz zum Modellsystem Maisstärke/Fließregulierungsmittel besitzt die hydrophobe Kieselsäure AEROSIL® R812 somit keine Überlegenheit hinsichtlich ihrer fließregulierenden Potenz.

Um den Messbereich des Zugspannungstesters optimal nutzen zu können, wird für weitere Versuche eine Fließregulierungsmittelkonzentration von 0,5 % (m/m) ausgewählt. Hierdurch

soll bei weiteren Messungen eine ausreichende Differenzierung der Zugspannungswerte gewährleistet sein.

5.5.1.2 Vergleich unterschiedlicher Fließregulierungsmittel

Es soll die Zugspannung binärer Mischungen aus DATEM und den hochdispersen Kieselsäuren AEROSIL® 200, AEROSIL® R812, SIPERNAT® 22S, SIPERNAT® 350, SIPERNAT® 50S sowie des Pigmententrübes PRINTEX® G bestimmt werden. Das Trägermaterial DATEM wird mit jeweils 0,5 % (m/m) Fließregulierungsmittel versetzt und anschließend für 10 min im Turbula®-Mischer bei 42 UpM gemischt.

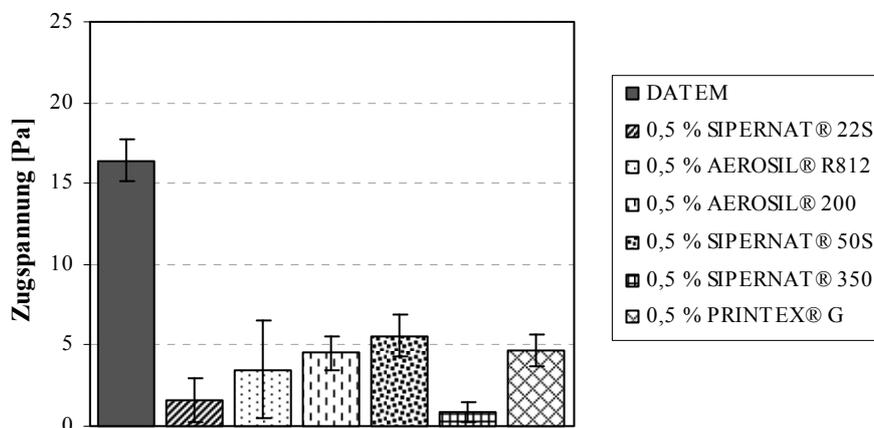


Abb. 5.87: Vergleich der Zugspannungswerte unterschiedlicher Fließregulierungsmittel³, n=20, Umgebungsbedingungen: 21 - 23 °C, 35 - 40% rH

Wie in Abb. 5.87 erkennbar, sind alle untersuchten Fließregulierungsmittel in der Lage, die Zugspannung von DATEM signifikant herabzusetzen. Hierbei ist jedoch eine von der Modellsubstanz Maisstärke unabhängige Einstufung des jeweiligen fließregulierenden Potenzials zu verzeichnen. Bei bisherigen vergleichenden Untersuchungen der Fließregulierung von Maisstärke, Kartoffelstärke und Laktose mit unterschiedlichen nanostrukturierten Materialien ergab sich stets dieselbe Reihenfolge bei der Bewertung der Fließregulierungsmittelwirkung [4,52,81]. Dies ist jedoch auf ähnliche Schüttguteigenschaften zurückzuführen und lässt nicht den Schluss zu, dass die Potenz eines Fließregulierungsmittels unabhängig von dem jeweiligen Schüttgut betrachtet werden darf.

³ Aufgrund unterschiedlicher Umgebungsbedingungen unterscheiden sich die Zugspannungswerte in 5.5.1.1 und 5.5.1.2. Die Werte innerhalb einer Messreihe wurden jedoch stets bei vergleichbaren äußeren Bedingungen erfasst.

Die grob strukturierte Silica SIPERNAT[®] 350, welche sich im Modellsystem Maisstärke/Fließregulierungsmittel als weniger potentes Fließregulierungsmittel erwies, vermag die Zugspannung von DATEM am stärksten abzusenkten. Wie bereits in Abschnitt 5.5.1.1 deutlich gemacht wurde, zeigt die hydrophobe Silica AEROSIL[®] R812 keine Überlegenheit gegenüber hydrophilen Kieselsäuren. SIPERNAT[®] 50S und PRINTEX[®] G verfügen sowohl bei DATEM als auch bei Maisstärke über das geringste fließregulierende Potenzial. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sollen Aufschluss über die Ursachen der unterschiedlichen Potenz der einzelnen Fließregulierungsmittel geben (vgl. 5.5.2).

5.5.1.3 Einfluss der Mischzeit

Um Veränderungen der Fließeigenschaften im Verlauf des Mischprozesses zu untersuchen, werden Mischungen aus DATEM und 0,5 % Fließregulierungsmittel hergestellt, die über einen Zeitraum von 1-360 min gemischt (Turbula[®]-Mischer, 42 UpM) und anschließend mithilfe des Zugspannungstesters charakterisiert werden. Als Fließregulierungsmittel werden die SIPERNAT[®]-Typen 22S und 350 sowie AEROSIL[®] R812 ausgewählt.

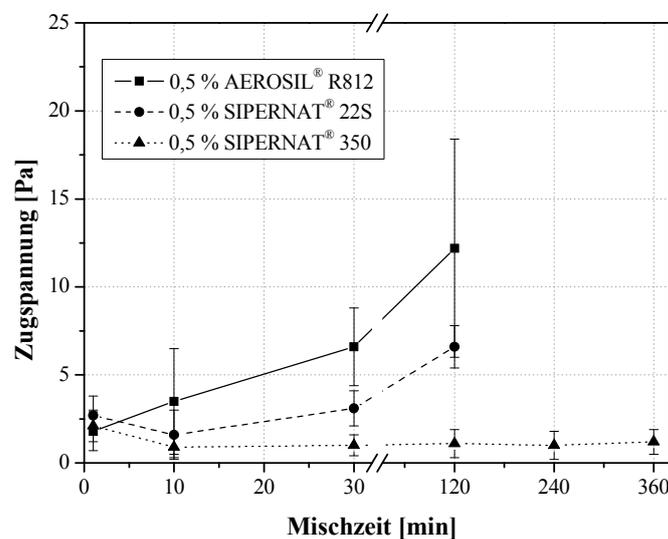


Abb. 5.88 : Zugspannungskurven bei närer DATEM/Fließregulierungsmittel-Mischungen, n=20, Umgebungsbedingungen: 21 - 23 °C, 35 - 40 % rH

Bei allen Fließregulierungsmitteln erfolgt bereits nach kurzer Mischzeit eine Absenkung der Zugspannung. Das Zugspannungsminimum wird bei AEROSIL[®] R812 nach 1 min, bei SIPERNAT[®] 22S und 350 nach 10 min erreicht. Die Zugspannungswerte der Mischungen von DATEM mit AEROSIL[®] R812 und SIPERNAT[®] 22S steigen jedoch bereits nach moderaten Mischzeiten von 10 min (AEROSIL[®] R812) bzw. 30 min (SIPERNAT[®] 22S)

wieder deutlich an. Besonders im Fall von AEROSIL[®] R812 ist dies sehr überraschend. Bei bisherigen Untersuchungen mit dem Trägermaterial Maisstärke zeichnete sich hydrophobe Silica stets durch eine hohe fließregulierende Potenz aus, welche auch nach längerem Mischen noch erhalten blieb. SIP ERNAT[®] 350 vermag die Zugspannung nicht nur am stärksten abzusinken, die Silica behält ihre Funktion als Fließregulierungsmittel auch nach längeren Mischzeiten noch bei. Ein Wiederanstieg der Zugspannung kann auch nach einer Mischzeit von 360 min noch nicht verzeichnet werden.

5.5.2 Oberflächenstruktur

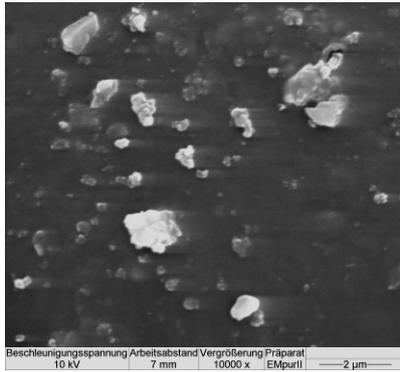


Abb. 5. 89: REM-Aufnahme von DATEM (Charge I); Vergr. 10000x

Die Oberflächenstruktur der mit Fließregulierungsmittel belegten DATEM-Trägerpartikel wird ebenfalls anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen untersucht.

Eine automatisierte Bildauswertung ist hierbei nicht möglich, da auf der Oberfläche des Lebensmittelemulgators bereits ein Feinanteil an DATEM-Bruchstücken haftet und eine

Differenzierung zwischen DATEM-Adsorbaten und

Fließregulierungsmittel-Adsorbaten mithilfe des Bildanalyseprogramms KS 300[©] nicht realisiert werden kann.

Unterschiede zwischen den einzelnen Mischungen hinsichtlich Anzahl und Größe adsorbierter Gastpartikel sind jedoch auch ohne eine automatische Auswertung erkennbar.

5.5.2.1 Einfluss der Fließregulierungsmittelkonzentration

In den folgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen Abb. 5.90 bis Abb. 5.95 werden Mischungen aus DATEM mit unterschiedlichen Massenanteilen (0,2 %, 0,5 % und 1,0%) der Fließregulierungsmittel SIPERNAT[®] 22S bzw. AEROSIL[®] R812 miteinander verglichen. Die Komponenten werden jeweils 10 min bei 42 UpM im Turbula[®]-Mischer gemischt.

SIPERNAT[®] 22S

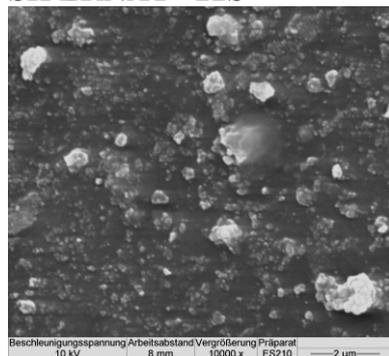


Abb. 5. 90: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,2% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

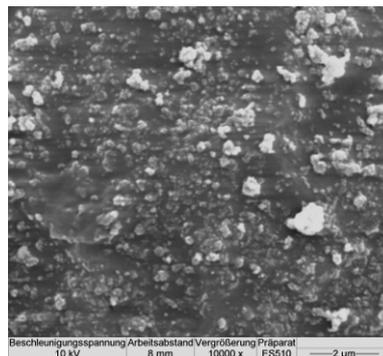


Abb. 5. 91: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

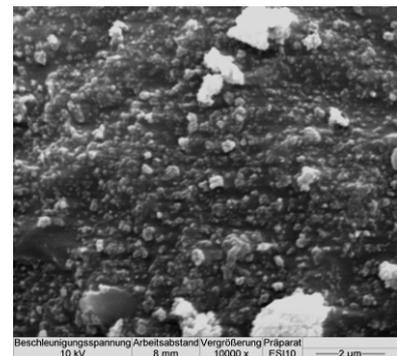


Abb. 5. 92: REM; Vergr. 10000x; DATEM/1,0% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

AEROSIL® R812

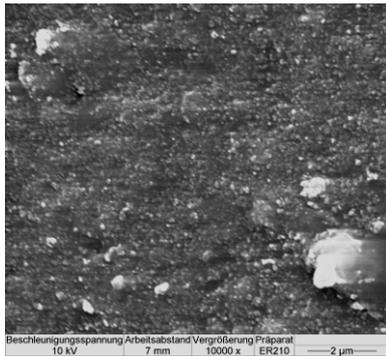


Abb. 5.93: REM; Verg r. 1 0000x; DATEM/**0,2 %** AEROSIL® R812; Turbula®; 42 UpM; 10 min

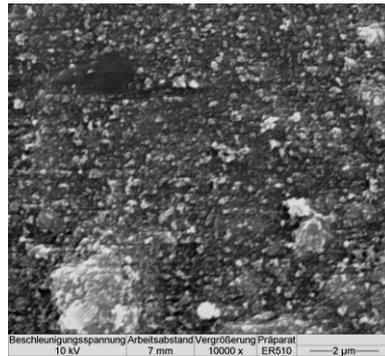


Abb. 5.94: REM; Verg r. 1 0000x; DATEM/**0,5 %** AEROSIL® R812; Turbula®; 42 UpM; 10 min

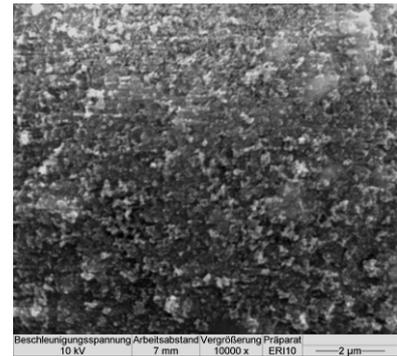


Abb. 5.95: REM; Verg r. 1 0000x; DATEM/**1,0 %** AEROSIL® R812; Turbula®; 42 UpM; 10 min

Bereits ein Fließregulierungsmittelanteil von 0,2 % (m/m) ist sowohl bei SIPERNAT® 22S als auch bei AEROSIL® R812 ausreichend, um eine dichte Oberflächenbelegung des Trägermaterials zu erzielen. Bei höheren Konzentrationen sind tendenziell größere Adsorbate erkennbar, die Unterschiede sind jedoch nur gering. Möglicherweise sind die großen Differenzen zwischen den Zugspannungswerten (vgl. 5.5.1.1) auf die Existenz nicht adsorbierter Silica zurückzuführen. Aufgrund der Hygroskopie des Lebensmittel-emulgators ist dessen Kohäsivität stark von den jeweiligen Umgebungsbedingungen abhängig. Neben van-der-Waals-Kräften tragen in diesem Fall Flüssigkeitsbrücken einen entscheidenden Anteil zur Gesamthaftkraft im Schüttgut bei. Die Kieselsäure fungiert somit nicht nur als Oberflächenrauhigkeit, sondern gleichzeitig auch als Absorptionmittel. Bei einem höheren Silica-Anteil kann dem entsprechend mehr Wasser gebunden werden, wodurch die Zugspannung des Pulvers sinkt.

5.5.2.2 Vergleich unterschiedlicher Fließregulierungsmittel

Wie bereits bei Maisstärke beobachtet, entsteht je nach Fließregulierungsmitteltyp eine charakteristische Oberflächenstruktur des Trägermaterials. Die pyrogenen Kieselsäuren AEROSIL® 200 und R812 liegen fein verteilt als kleine Agglomerate, die Fällungskieselsäuren SIPERNAT® 22S und 50S sowie der Pigmentruß PRINTEX® G, geringfügig weniger dicht angeordnet als mittelgroße Adsorbate auf der DATEM-Oberfläche vor. Im Vergleich zu den anderen Fließregulierungsmitteln sind die adsorbierten Agglomerate bei der Mischung mit SIPERNAT® 350 deutlich größer und gröber strukturiert.

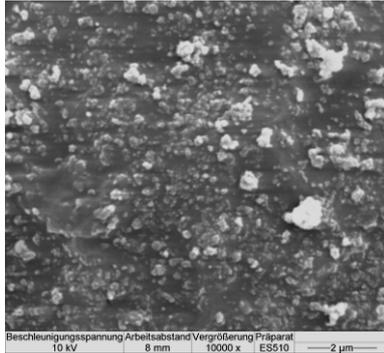
SIPERNAT[®] 22S

Abb. 5.96: REM; Verg r. 1 0000x; DATEM/0,5 % SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

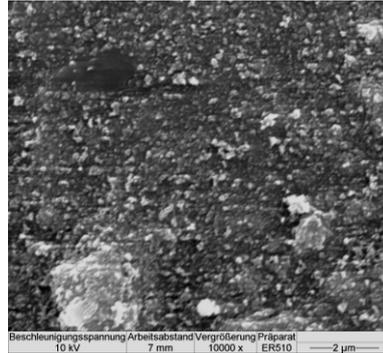
AEROSIL[®] R812

Abb. 5.97: REM; Verg r. 1 0000x; DATEM/0,5 % A EROSIL[®] 812; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

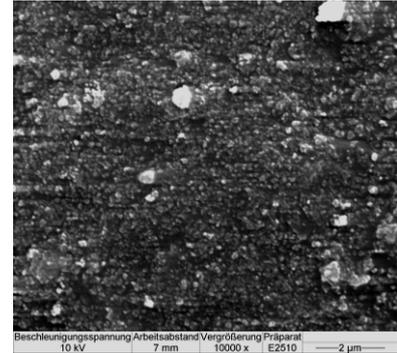
AEROSIL[®] 200

Abb. 5.98: REM; Verg r. 1 0000x; DATEM/0,5 % A EROSIL[®] 200; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

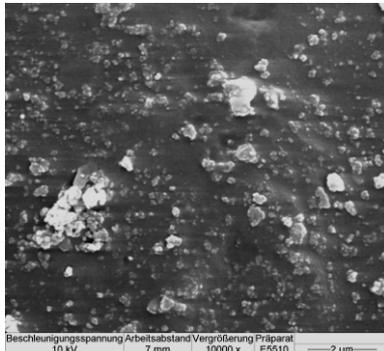
SIPERNAT[®] 50S

Abb. 5.99: REM; Verg r. 1 0000x; DATEM/0,5 % SIPER NAT[®] 50S; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

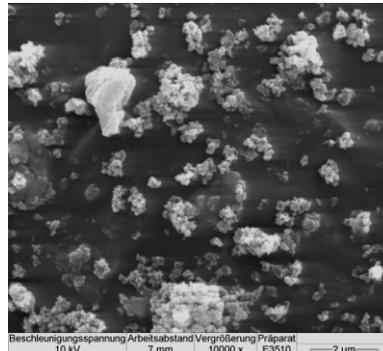
SIPERNAT[®] 350

Abb. 5.100: REM; Verg r. 10000x; DATEM/0,5 % S IPERNAT[®] 350; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

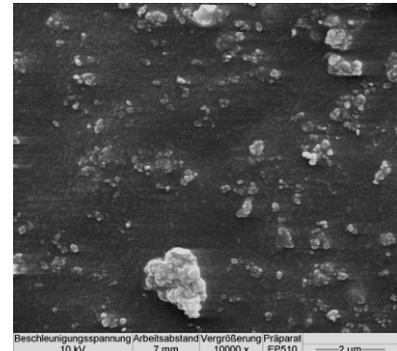
PRINTEX[®] G

Abb. 5.101: REM; Verg r. 10000x; DATEM/0,5 % P RINTEX[®] G; Turbula[®]; 42 UpM; 10 min

Der Grund für die herausragende fließregulierende Eigenschaft von SIPERNAT[®] 350 beim Trägermaterial DATEM hängt möglicherweise mit dieser abweichenden Adsorbatstruktur zusammen. Legt man an das Sandwich-Modell nach Zimmermann et al. [77] zugrunde, so lässt sich für jede Partikelgröße ein optimaler Radius r_{\min} errechnen, bei dem ein Minimum an van-der-Waals-Kräften wirkt (vgl. 2.5.1.2). Je größer der Partikelradius ist, umso größer ist auch r_{\min} (Berechnungen siehe Anhang 8.1). Die Medianwerte der Partikelgrößenverteilung von DATEM (20 µm) und Maisstärke (17 µm) unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die Verteilung der Partikelgrößen des Lebensmittel-emulgators ist im Gegensatz zur Stärke jedoch breit gestreut (vgl. 5.1.1). Da im Schüttgut DATEM auch viele größere Partikel vorhanden sind, ist es von Vorteil, ein Fließregulierungsmittel einzusetzen, das größere Adsorbate auf der Trägeroberfläche ausbildet. SIPERNAT[®] 350, das aus vergleichsweise großen Primärpartikeln besteht, die sich zu relativ stabilen Agglomeraten zusammenlagern, erweist sich in diesem Fall als vorteilhaft.

5.5.2.3 Einfluss der Mischzeit

Die folgenden Aufnahmen (Abb. 5.102 bis Abb. 5.110) verdeutlichen Veränderungen der Oberflächenstruktur des Trägermaterials während des Mischprozesses für binäre Mischungen des Schüttguts DATEM mit je 0,5 % (m /m) SIPERNAT[®] 22S, AEROSIL[®] R812 und SIPERNAT[®] 350. Die Herstellung der Mischungen erfolgt im Turbula[®]-Mischer bei 42 UpM über einen Zeitraum von 1 - 120 min.

Bereits nach 1minütigem Mischen ist bei allen untersuchten Fließregulierungsmitteln eine deutliche Belegung der DATEM-Oberfläche mit Silica-Agglomeraten zu erkennen. Dies erklärt die unmittelbare Absenkung der Zugspannung nach kurzer Mischzeit (vgl. 5.5.1.3). Die rasche Desagglomeration und Adsorption des Fließregulierungsmittels ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass im Schüttgut DATEM neben einer Vielzahl kleiner Partikel (Median: 2,0 µm) auch Teilchen mit einem Durchmesser bis zu 200 µm vorhanden sind. Obwohl die Materialhärte von DATEM geringer ist als die von Maisstärke, sind jene aufgrund ihrer größeren Masse in der Lage, eine effektivere Fragmentierung des nanostrukturierten Materials zu bewirken als es bei Maisstärke der Fall ist. Die Anzahl der Adsorbate nimmt im Verlauf des Mischvorgangs weiter zu, wobei deren Größe tendenziell abnimmt. Nach 2stündiger Mischzeit erscheint die Oberfläche jedoch wieder regelmäßiger und glatter. Der Verlust der Rauigkeit durch längeres Mischen ist besonders bei den Mischungen mit SIPERNAT[®] 22S und AEROSIL[®] R812 stärker ausgeprägt und geht in diesem Fall mit einem Wiederanstieg der Zugspannung einher. Bei der Mischung mit der grobstrukturierten Kieselsäure SIPERNAT[®] 350 hingegen sind bei gleicher Mischdauer noch wesentlich größere Agglomerate auf der DATEM-Oberfläche erkennbar. Hier wurde auch nach 6stündigem Mischen noch kein erneutes Ansteigen der Zugspannung festgestellt.

SIPERNAT[®] 22S

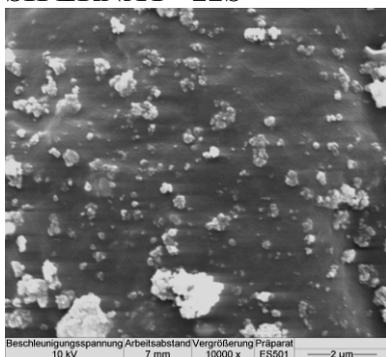


Abb. 5.102: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **1 min**

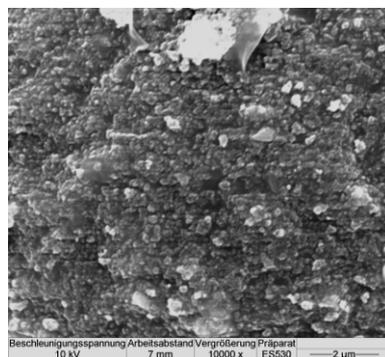


Abb. 5.103: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **30 min**

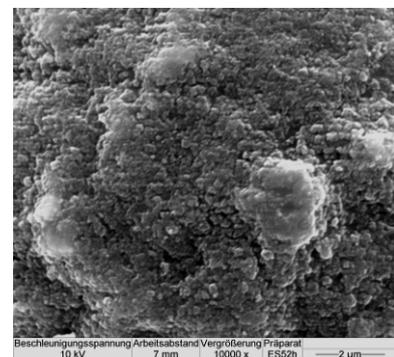


Abb. 5.104: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **120 min**

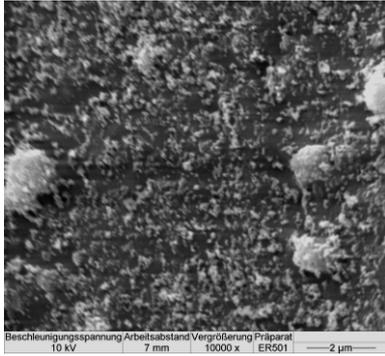
AEROSIL® R812

Abb. 5.105: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% A EROSIL® R812; Turbula®; 42 UpM; **1 min**

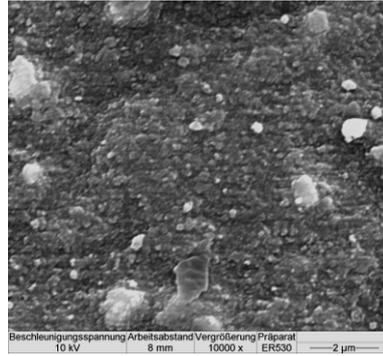


Abb. 5.106: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% A EROSIL® R812; Turbula®; 42 UpM; **30 min**

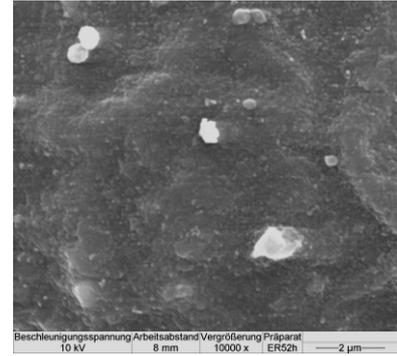


Abb. 5.107: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% A EROSIL® R812; Turbula®; 42 UpM; **120 min**

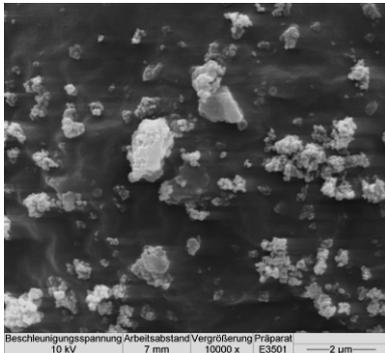
SIPERNAT® 350

Abb. 5.108: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% S IPERNAT® 350; Turbula®; 42 UpM; **1 min**

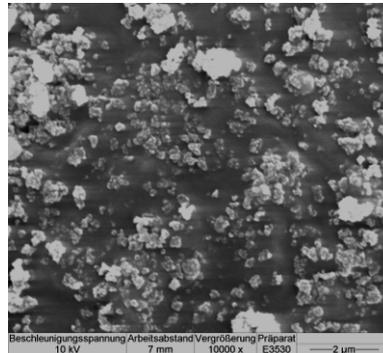


Abb. 5.109: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% S IPERNAT® 350; Turbula®; 42 UpM; **30 min**

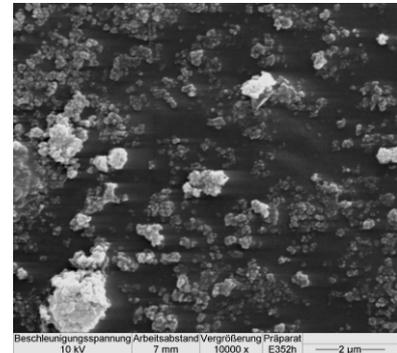


Abb. 5.110: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% S IPERNAT® 350; Turbula®; 42 UpM; **120 min**

Ob der Rauigkeitsverlust nach längerem Mischen auf eine Einbettung der Kieselsäure in die Oberfläche des weichen Trägermaterials zurückzuführen ist oder lediglich eine Abflachung und Kompaktierung der Silica-Schicht stattfindet, kann anhand der REM-Bilder nicht eindeutig geklärt werden. Die Anfertigung von Transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen eines Partikelquerschnitts soll darüber Aufschluss geben (vgl. 5.5.2.5).

5.5.2.4 Einfluss von Mischzeit und Fließregulierungsmittelkonzentration⁴

Ergänzend zu den unter 5.5.2.1 und 5.5.2.3 beschriebenen Versuchsreihen werden weitere rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen binärer Mischungen aus DATEM und SIPERNAT® 22S in unterschiedlichen Anteilen (0,2 %; 0,5 %; 1,0 % und 3,0 % (m/m)) und Mischzeiten (1 - 120 min) angefertigt. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration eines

⁴ Bei der unter 5.5.2.4 beschriebenen Versuchsreihe (Abb. 5.111 bis Abb. 5.122) handelt es sich um REM-Aufnahmen von Mischungen mit Charge II des Lebensmittelemulgators DATEM

Fließregulierungsmittels und der Veränderung der Oberflächenstruktur des Trägers im Verlauf des Mischvorgangs soll hierdurch eingehend aufgeklärt werden.

Nach 1m inütiger Mischzeit sind bei allen Zusammensetzungen Silicaagglomerate auf der Oberfläche des Trägers erkennbar. Erwartungsgemäß sind Anzahl und Durchmesser der Adsorbate umso größer, je höher die Konzentration des Fließregulierungsmittels ist. Wie bereits unter 5.5.2.3 beschrieben, nimmt die Adsorbatanzahl im Verlauf des Mischens weiter zu, wobei eine gleichmäßige Verteilung auf der Trägeroberfläche erfolgt. Während nach 2stündigem Mischen die Oberfläche der DATEM-Partikel bei den Mischungen mit niedriger Fließregulierungsmittelkonzentration (0,2 bzw. 0,5 %) wieder nahezu glatt ist, sind bei einem höheren Anteil an SIPE RNAT[®] 22S (1,0 bzw. 3,0 %) noch eine Vielzahl größerer, isolierter Agglomerate zu erkennen. Analog zu den in 5.4 beschriebenen Ergebnissen ist daraus zu folgern, dass eine höhere Fließregulierungsmittelkonzentration nicht ausschließlich eine stärkere Absenkung der Zugspannung bewirkt (vgl. 5.5.1.1). Vielmehr kann hiermit ein aus längerer Mischdauer resultierender Rauigkeitsverlust und eine damit einhergehenden Zunahme der Kohäsivität des Schüttguts über einen längeren Zeitraum verhindert werden.

0,2 % SIPERNAT[®] 22S

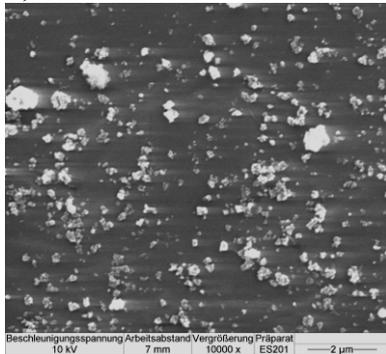


Abb. 5.111: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,2% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **1 min**

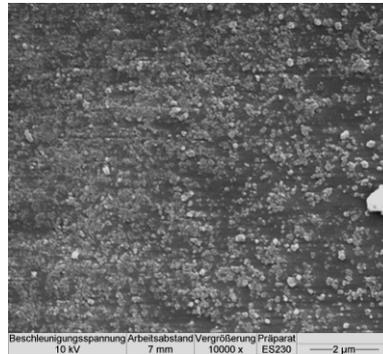


Abb. 5.112: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,2% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **30 min**

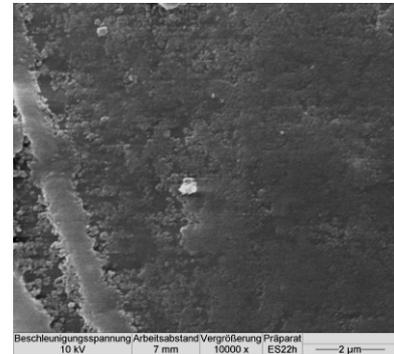


Abb. 5.113: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,2% SIPERNAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **120 min**

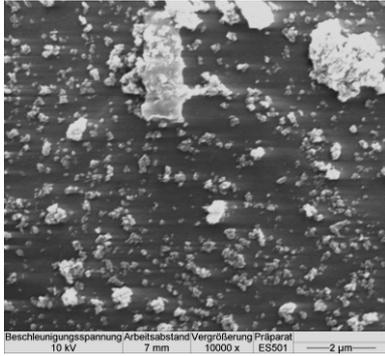
0,5 % SIPERNAT[®] 22S

Abb. 5.114: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **1 min**

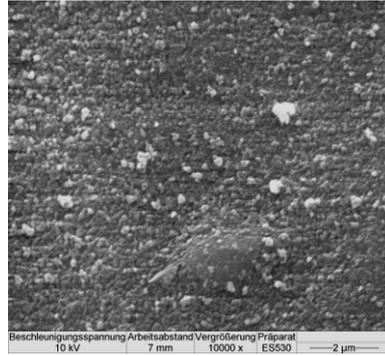


Abb. 5.115: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **30 min**

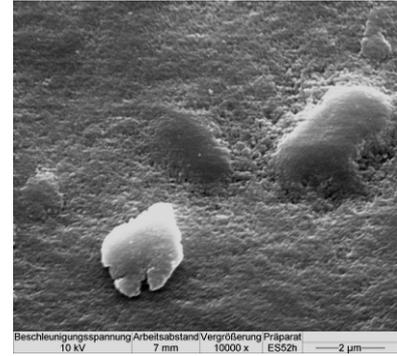


Abb. 5.116: REM; Vergr. 10000x; DATEM/0,5% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **120 min**

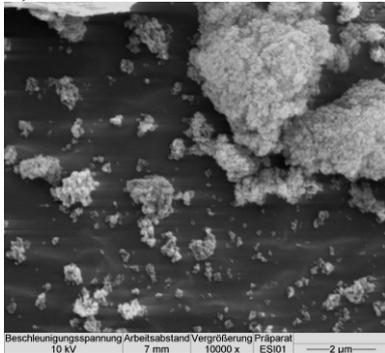
1,0 % SIPERNAT[®] 22S

Abb. 5.117: REM; Vergr. 10000x; DATEM/1,0% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **1 min**

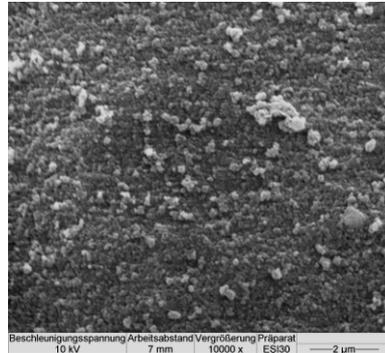


Abb. 5.118: REM; Vergr. 10000x; DATEM/1,0% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **30 min**

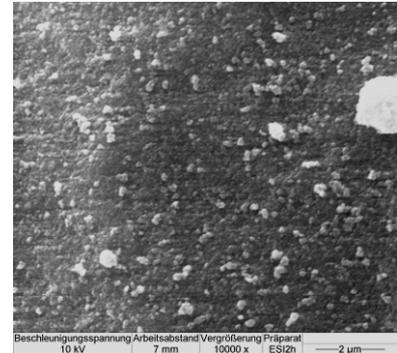


Abb. 5.119: REM; Vergr. 10000x; DATEM/1,0% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **120 min**

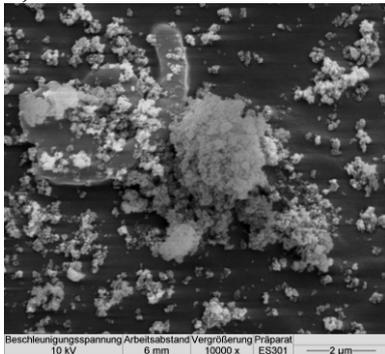
3,0 % SIPERNAT[®] 22S

Abb. 5.120: REM; Vergr. 10000x; DATEM/3,0% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **1 min**

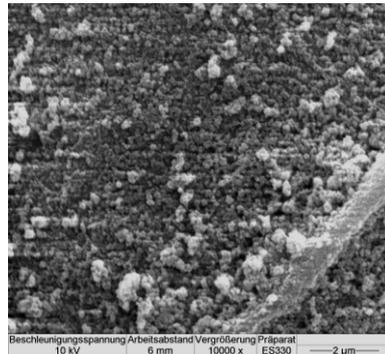


Abb. 5.121: REM; Vergr. 10000x; DATEM/3,0% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **30 min**

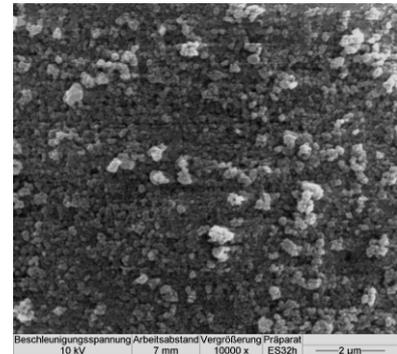


Abb. 5.122: REM; Vergr. 10000x; DATEM/3,0% SIPER NAT[®] 22S; Turbula[®]; 42 UpM; **120 min**

5.5.2.5 TEM-Kryo-Schnitte

Mithilfe transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen eines Partikelquerschnitts soll untersucht werden, ob das Fließregulierungsmittel im Verlauf des Mischprozesses in die Oberfläche des weichen Trägermaterials eingebettet wird. Dieses Phänomen wurde bereits von einigen Autoren [110,130] beschrieben und könnte eine mögliche Erklärung für den im Verhältnis zum Trägermaterial rasch auftretenden Verlust der Rauigkeit nach hoher mechanischer Beanspruchung sein.

Zur Probenvorbereitung wird DATEM mit 3,0 % (m/m) SIPERNAT[®] 22S versetzt und über einen Zeitraum von 15 min bei einer Umdrehungszahl von 800 UpM im Somakon-Mischer gemischt.

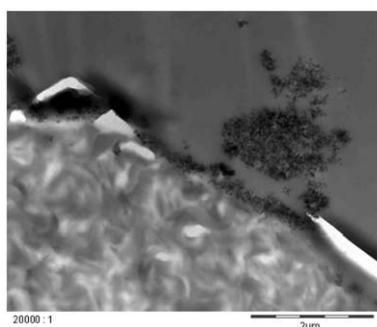


Abb. 5.123: TEM; Vergr. 20000x; DATEM/3,0% SIPERNAT[®] 22S; Somakon; 800 UpM; **2 min**

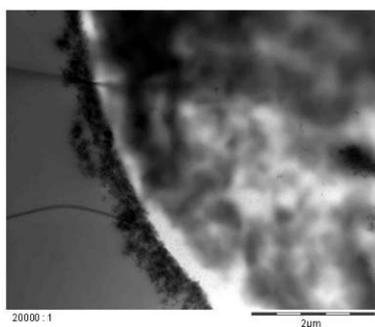


Abb. 5.124: TEM; Vergr. 20000x; DATEM/3,0% SIPERNAT[®] 22S; Somakon; 800 UpM; **5 min**

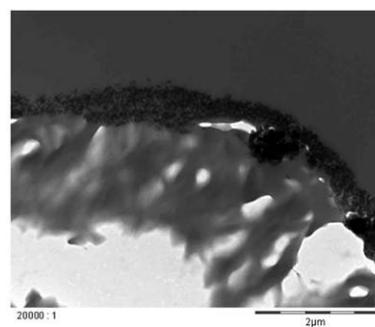


Abb. 5.125: TEM; Vergr. 20000x; DATEM/3,0% SIPERNAT[®] 22S; Somakon; 800 UpM; **15 min**

Wie in den Aufnahmen der TEM-Kryo-Schnitte Abb. 5.123 bis Abb. 5.125 zu erkennen ist, lagert sich das Fließregulierungsmittel zunächst in einer lockeren Schicht an die Oberfläche der DATEM-Partikel an. Nach längerem Mischen wird diese kompaktiert, eine Einbettung in das Trägermaterial findet jedoch nicht statt. Der Rauigkeitsverlust wird somit lediglich durch eine Verdichtung der Fließregulierungsmittelschicht mit gleichzeitiger Abflachung des Profils der Silica-Adsorbate verursacht. Wie bereits erwähnt, beschleunigen größere DATEM-Partikel im Schüttgut die Fragmentierung der Kieselsäure (vgl. 5.5.2.3). Gleichzeitig bewirken sie allerdings auch nach mäßiger mechanischer Beanspruchung ein rasches Abflachen der Oberflächengerauigkeiten, woraus letztendlich eine Zunahme der Schüttgutkohäsion resultiert.

6 Zusammenfassende Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Einflussfaktoren auf die Fließregulierung trockener Pulver mittels Zusatz nanostrukturierter Materialien untersucht. Als Modellsubstanzen wurden die kohäsiven Schüttgüter Maisstärke sowie der Lebensmittelemulgator DATEM ausgewählt, deren charakteristische Eigenschaften zunächst ermittelt wurden. Binäre Mischungen aus Maisstärke bzw. DATEM und diversen nanostrukturierten Fließregulierungsmitteln vom Typ AEROSIL[®], SIPERNAT[®] und PRINTEX[®] wurden hergestellt und mithilfe eines Zugspannungstesters hinsichtlich ihrer Fließeigenschaften untersucht. Zur optischen Charakterisierung wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, welche anschließend mithilfe eines Bildanalyseprogramms bezüglich Anzahl und Größe adsorbierter Fließregulierungsmittel-Agglomerate ausgewertet wurden.

Beide Modellsubstanzen bestehen aus kugelförmigen Partikeln und weisen bei der Partikelgrößenbestimmung einen ähnlichen Median von rund 17 μm (Maisstärke) und 20 μm (DATEM, Charge I) auf. Sie unterscheiden sich jedoch in einigen weiteren wichtigen Aspekten. Bei genauerer Betrachtung der Größenverteilungen fällt auf, dass die Partikeldurchmesser der Maisstärkekörner relativ eng, die des Lebensmittelemulgators über einen größeren Bereich gestreut sind. Im Schüttgut DATEM sind neben einer Vielzahl kleinerer Teilchen auch Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 200 μm vorhanden. Zudem konnte mittels Siebanalyse gezeigt werden, dass die DATEM-Partikel stark zur Agglomeration neigen und somit im Gegensatz zu den Maisstärkekörnern in der Regel nicht als Primärpartikel vorliegen. Während die Oberfläche des Naturprodukts Maisstärke ebenmäßig ist, haftet den Partikeln des Lebensmittelemulgators, bedingt durch das Herstellungsverfahren mittels Sprühturm, stets ein Feinanteil aus DATEM-Bruchstücken an. Diese fungieren als Oberflächenrauigkeiten und können somit interpartikuläre Haftkräfte im Schüttgut herabsetzen. Größere Teilchendurchmesser bzw. Agglomeratdurchmesser sowie die Existenz eines Feinanteils führen letztendlich zu einem geringeren Zugspannungswert des Lebensmittelemulgators (Charge I: 16,4 Pa) im Vergleich zu Maisstärke (37,6 Pa).

Ein Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Mischbedingungen auf die Fließeigenschaften binärer Pulvermischungen. Das kohäsive

Schüttgut Maisstärke wurde mit nanoskaligen Materialien in einem Anteil von 0,2 % (m/m) versetzt und anschließend einem Mischprozess unterzogen. Die Mischungen wurden entweder in einem Turbula[®]-Freifallmischer oder in einem Zwangsmischer der Firma Somacon hergestellt, wobei die Prozessparameter Umdrehungszahl und Mischdauer variiert wurden, welche maßgeblich den Energieeintrag während des Mischens bestimmen.

Es konnte anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen gezeigt werden, dass die Einstellung höherer Drehzahlen zu einer schnelleren Anlagerung der Gastpartikel an die Oberfläche der Trägerpartikel führt. Der Einsatz des Zwangsmischers der Firma Somacon führte aufgrund des höheren Energieeintrags im Vergleich zum Turbula[®]-Freifallmischer erwartungsgemäß zu einer schnelleren Desagglomeration und anschließenden Adsorption der nanoskaligen Materialien durch das Trägermaterial. Im Verlauf des Mischens nimmt die Anzahl der Fließregulierungsmittel-Adsorbate sukzessive zu, wobei ihre Größe tendenziell abnimmt. Ein Vergleich zwischen zwei Mischungen gleicher Zusammensetzung, die bei unterschiedlichen Bedingungen hergestellt wurden, kann über die Anzahl adsorbierter Gastpartikel auf der Oberfläche der Trägerpartikel erfolgen.

Der Zusammenhang zwischen der Oberflächenbelegung des Trägermaterials und den Fließeigenschaften eines Schüttguts konnte mittels Zugspannungsmessungen belegt werden. Mit steigender Mischzeit sinkt die Zugspannung immer weiter ab, bis ein Grenzwert erreicht wird. Entsprechend der Arbeitshypothese ist es möglich, die erforderliche Mischdauer zum Erreichen des minimalen Zugspannungswerts durch Anwendung eines erhöhten Energieeintrags beim Mischen zu reduzieren. Leistungsfähige Fließregulierungsmittel wie beispielweise AEROSIL[®] R812, die sich durch eine geringe Agglomeratfestigkeit auszeichnen, können auch bei sanften Mischbedingungen unmittelbar ihre Wirkung entfalten. Weniger potente Fließregulierungsmittel hingegen, welche zur Ausbildung stabilerer Agglomerate neigen, profitieren stark von einer erhöhten Mischintensität. Nach längerer Mischdauer wird allerdings bei allen Mischbedingungen ein vergleichbares Zugspannungsminimum erreicht. Eine Verbesserung der „Wirksamkeit“, also des für eine Kombination aus Träger- und Gastpartikel charakteristischen minimalen Zugspannungswerts, konnte mittels höherer Mischintensität somit nicht realisiert werden.

Wird die Mischzeit nach Durchlaufen einer sogenannten Plateauphase, bei der keine signifikante Änderung des Zugspannungswerts mehr festgestellt werden kann, weiter verlängert, so verschlechtern sich die Fließeigenschaften der binären Mischungen wieder. Es wird ein Zugspannungswert erreicht, der dem des reinen Trägermaterials entspricht. Je

intensiver die Mischbedingungen gewählt werden, umso früher und ausgeprägter findet ein Wiederanstieg der Zugspannung statt.

Um den Mechanismus des Wiederanstiegs der Zugspannung besser verstehen zu können, wurden weitergehende Versuche durchgeführt. Pulverproben, bei denen das nanoskalige Material nach intensiver mechanischer Beanspruchung bereits seine Funktion als Fließverbesserer eingebüßt hatte, wurden mit reiner Maisstärke versetzt und über einen definierten Zeitraum erneut gemischt. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass sich die Fließregulierungsmittelagglomerate gleichmäßig auf der Oberfläche der Maisstärke beider Komponenten verteilen. Durch Angebot freier Trägerpartikeloberfläche könnte somit ein geschlossener Nanomaterialfilm unterbrochen werden, welches zu niedrigeren Zugspannungswerten führen sollte.

Aus den Ergebnissen der Zugspannungsmessungen wurde ersichtlich, dass die Zumischung reinen Trägermaterials zu bereits „übermischten“ Pulvern keine Verbesserung der Fließeigenschaften bewirkt. Daraus lässt sich schließen, dass der Verlust der fließregulierenden Wirkung nach längerer Mischzeit nicht wie von Meyer [4] postuliert auf eine Überbelegung der Trägerpartikel mit gleichzeitiger Ausbildung eines sogenannten „Nanomaterialfilms“ zurückzuführen ist. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Adsorbate im Verlauf des Mischvorgangs abflachen und zu klein sind um als Abstandhalter fungieren zu können.

Es konnte am Beispiel der oberflächenmodifizierten Kieselsäure A EROSIL® R812 die Hypothese von Eber [6] widerlegt werden, dass bei hydrophoben Substanzen nach längerer Mischzeit kein Verlust der fließverbessernden Wirkung stattfindet. Nur eine Kombination aus Hydrophobie und Oberflächenrauigkeiten bewirkt folglich die fließregulierende Wirkung. Im Gegensatz zu Mischungen mit hydrophilen Fließregulierungsmitteln tritt eine Verschlechterung der Fließeigenschaften jedoch erst verzögert und weniger stark ausgeprägt ein.

Zugspannungsmessungen von Pulvern mit unterschiedlichen Konzentrationen an Fließregulierungsmittel bestätigten ebenfalls, dass der Wiederanstieg der Zugspannung nach längerem Mischen nicht mit einer „Überbelegung“ des Trägermaterials zusammenhängt. Fließregulierungsmittelkonzentrationen von 0,1 bzw. 0,2 % sind Berechnungen zufolge nicht ausreichend, um die Oberfläche des Trägermaterials vollständig zu belegen (vgl. Anhang 8.2). Ein Verlust der fließregulierenden Wirkung trat jedoch bei Mischungen mit geringen Anteilen sogar noch früher auf als bei Mischungen mit einem hohen Anteil an Fließregulierungsmittel.

In der Praxis sind diese Erkenntnisse auch für den Einsatz eines „Prämix“ relevant. Bei der Herstellung von Vormischungen sollte berücksichtigt werden, dass die Gastpartikelagglomerate durch längeres intensives Mischen nicht zu klein werden, da es nicht möglich ist, ihre fließregulierende Wirkung durch Zugabe weiteren Trägermaterials zu „reaktivieren“. Der Einsatz eines höheren Fließregulierungsmittelanteils erscheint jedoch unbedenklich, vielmehr kann hierdurch das Zeitfenster zwischen der Einstellung optimaler Fließeigenschaften und dem Verlust der fließregulierenden Wirkung sogar noch vergrößert werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit wurde auf die Untersuchung der Fließregulierung eines „weichen“ Schüttguts gelegt, wobei der Lebensmittelulgator DATEM als Modellsubstanz ausgewählt wurde. Bei der Herstellung binärer Mischungen aus DATEM und nanostrukturierten Materialien findet im Gegensatz zu dem von Müller [81] untersuchten weichen Trägermaterial Hoechst Wachs C Micropulver® eine rasche Desagglomeration und Adsorption der Gastpartikel durch die Trägerpartikel statt. Damit einhergehend verbessern sich die Fließeigenschaften des Schüttguts. Trotz augenscheinlich weicher Materialeigenschaften sind die DATEM-Partikel, ähnlich wie auch Maisstärkekörner, in der Lage, als Mahlkörper zu fungieren und können während des Mischvorgangs genügend Energie aufbringen, um die Agglomerate der Gastpartikel zu zerstören.

Alle eingesetzten nanostrukturierten Materialien waren in der Lage, an das Trägermaterial zu adsorbieren und die Zugspannung von DATEM signifikant herabzusetzen. Die Reihenfolge der Einstufung des fließregulierenden Potenzials unterscheidet sich je doch stark von den bei Maisstärke erhaltenen Ergebnissen. Während beispielsweise hydrophobisierte Silica im Modellsystem Maisstärke hydrophilen nanostrukturierten Materialien hinsichtlich Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit stets überlegen war, konnte diese Beobachtung für binäre Mischungen mit DATEM nicht bestätigt werden. Die grob strukturierte Silica SIPERNAT® 350, welche sich im Modellsystem Maisstärke als weniger potentes Fließregulierungsmittel erwies, bewirkte in der Kombination mit DATEM die stärkste Absenkung der Zugspannung. Dies ist auf die breite Partikelgrößenverteilung und Existenz größerer Teilchen zurückzuführen. Jene erfordern zum Erreichen minimaler interpartikulärer Haftkräfte größere Oberflächenrauigkeiten.

Im Verlauf des Mischprozesses verschlechterten sich die Fließeigenschaften der binären Pulvermischungen wieder, wie es bereits bei Maisstärke festgestellt wurde. Eine Ausnahme

stellte hier wiederum SIPERNAT[®] 350 dar. Auch nach m ehrstündigem Mischen w urde kein Wiederanstieg der Zugspannung festgestellt.

Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass der Verlust der fließregulierenden W irkung auf eine Abfl achung des Profils der Gastpartikeladsorbate zurückzuführen ist. Bei den binären Mischungen m it SIPERNAT[®] 350 hingegen sind auch nach längerer Mischzeit noch größere Adsorbate sichtbar, wodurch das konstant niedrige Niveau der Zugspannung erklärt werden kann.

Die Fragestellung, ob Fließregulierungsmittel während des Mischvorgangs in die Oberfläche des weichen Trägermaterials eingebettet wird, sollte mithilfe transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen eines Partikelquerschnitts geklärt werden. Es zeigte sich, dass die Silica-Schicht nach längerem Mischen kompaktiert, jedoch nicht in die Trägeroberfläche eingedrückt wird. Große Trägerpartikel beschleunigen möglicherweise die Abflachung des Rauigkeitsprofils, weshalb ein schnellerer Wiederanstieg der Zugspannung im Gegensatz zur Modellsubstanz Maisstärke erfolgt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass die Auswahl eines geeigneten Fließregulierungsmittels stets an die Anforderungen des jeweiligen Schüttgutes angepasst werden sollte, da je nach Eigenschaften des verwendeten Trägers eine andere Einstufung der fließverbessernden Potenz erfolgen kann. Hierbei sind insbesondere die Partikelgrößenverteilung und die Härte des Trägermaterials zu beachten. Ein Vergleich mit bereits untersuchten Modellsubstanzen kann als Orientierungshilfe dienen. Beim Homogenisieren der Schüttgutkomponenten sollte darüber hinaus der Energieeintrag der zur Verfügung stehenden Mischapparatur berücksichtigt werden. Intensivmischer können die Entfaltung der fließregulierenden Wirkung beschleunigen. Die Mischzeit darf jedoch keinesfalls zu weit ausgedehnt werden, da die Fließregulierungsmittel sonst ihre Funktion verlieren.

7 Summary

In the present thesis different influences on the flow regulation of dry powders by the addition of nanostructured materials were investigated. The test substances corn starch and DATEM, both representing cohesive powders, were characterized regarding particle size, agglomeration tendencies and moisture content. Binary mixtures of corn starch or DATEM respectively and different types of highly dispersed materials (AEROSIL[®], SIPERNAT[®] and PRINTEX[®]) were prepared. A tensile strength tester was used to characterize flow properties of the powders. The optical characterization of the particles was performed by means of a scanning electron microscope. An image analysis program was used to determine number and size of the silica adsorbates on the surface of the corn starch.

Both test substances consist of spherical particles and their particle size distributions have similar median values (corn starch: 17 μm ; DATEM, batch I: 20 μm). However, the particle size distribution of corn starch is comparatively narrow whereas the particle size distribution of DATEM shows a broad dispersion of values. Among a large amount of smaller DATEM particles there are also particles present with diameters up to 200 μm . In contrast to corn starch, DATEM tends to agglomerate and therefore single particles are usually not present in the powder. Due to the production process by means of a spray tower there are small DATEM fragments sticking on the particles' surface, whereas the corn starch grains are mainly even. The DATEM fragments act as surface roughnesses and thereby reduce interparticle forces. Larger particle and agglomerate diameters as well as the existence of small fragments result in a smaller tensile strength value of DATEM (16.4 Pa) compared to corn starch (37.6 Pa).

An emphasis of this study was placed on the investigation of the influence of different mixing conditions on the flow properties of binary powder mixtures. The powder mixtures consisted of native corn starch and 0.2 % of different highly dispersed flow regulators. A Turbula[®] shaker-mixer and a Somakon blade mixer were used for blending while the process parameters mixing time and rotation speed were varied.

By the evaluation of scanning electron microscopic images it was demonstrated that a higher rotation speed leads to a faster adsorption of the guest particles onto the hosts' surface. As expected, the higher energy input of the Somakon blade mixer results in a faster comminution and adsorption of the nanostructured materials by the host particles compared to the Turbula[®]

shaker-mixer. In the course of mixing the number of flow regulator adsorbates increases whereas their size decreases. Two mixtures consisting of the same ingredients but mixed differently can be compared by counting the number of guest particles on the host particles' surface.

The connection of the surface coverage of the host particles and the flow properties of the powders was proven by tensile strength measurements. With increasing mixing time the tensile strength drops until an optimum in flow properties is achieved. Thus, it is possible to reduce the mixing time needed to reach the minimum achievable tensile strength. Powerful glidants like AEROSIL® R812 are able to develop their flow regulating potency after a short mixing time even at gentle mixing conditions. Flow regulators that tend to build stronger agglomerates require higher shear forces or longer mixing times to achieve a maximum decrease of tensile strength. However, all mixing conditions lead to an identical minimum tensile strength after longer mixing times. Thus, an improvement of the parameter "effectiveness" by means of a higher energy input during mixing was not observed.

When extending the mixing time up to three days, after passing a plateau phase, a re-increase of tensile strength was observed. The higher the energy input during mixing, the sooner and the more distinctive a re-increase of tensile strength occurs.

For a better understanding of the re-increase of tensile strength further investigation was performed. Powder samples of which the nanostructured material had already lost its function as flow aid due to intense mechanical stress were once more mixed with pure corn starch. It was assumed that during mixing the agglomerates of the flow regulator will distribute evenly on the corn starch surface of both components. The presence of free host particle surface could break up a complete nanostructured material film on the surface of the particles of the "overmixed" powder which eventually should result in lower tensile strength values.

The results of the tensile strength measurements demonstrated that the addition of pure host particles to "overmixed" powders does not lead to an improvement in flowability. Consequently, the loss of the flow regulating function of nanostructured materials after longer mixing times is not caused by the formation of a coating due to an excessive coverage of the host particles, as proposed by Meyer [4]. One can rather draw the conclusion that the guest particle adsorbates flatten during mixing and are now too small to act as surface roughnesses. Eber [6] postulated that hydrophobic nanostructured materials do not lose their flow regulating function after longer mixing times. This hypothesis was disproved investigating the chemically modified silica AEROSIL® R812. It was demonstrated that only a combination of

hydrophobicity and surface roughness gives rise to a flow regulation. Compared to mixtures with hydrophilic materials the loss of flowability occurs delayed and is not as marked.

Tensile strength measurements of powders with different concentrations of flow additives also confirmed that a re-increase of tensile strength after longer mixing times is not caused by an excessive coverage of the host particles' surface. Concentrations of the flow aid of 0.1 or 0.2 % respectively are not sufficient to cover the host's surface completely (cf. appendix. 8.2). However, the lower the concentration of the flow aid is, the sooner a re-increase in tensile strength occurs.

These results are also relevant in practice for the application of a "premix". When preparing those mixtures it has to be considered that the agglomerates of the guest particles do not become too small due to too long and intense mixing since it is not possible to "reactivate" their flow regulating effect by the addition of extra host particles. A higher concentration of the flow aid however does not have a negative effect. The time slot until a re-increase of tensile strength occurs can rather be extended.

Another emphasis of this study was placed on the investigation of the flow regulation of a "soft" powder choosing the food emulsifier DATEM as a test substance. When preparing binary mixtures the adsorption of guest particles by the DATEM host particles is quite fast compared to the soft powder Hoechst Wachs C Micropulver[®] tested by Müller [81]. The high adsorption rate of guest particles results in an immediate improvement in the flow properties of DATEM. In spite of apparently soft material properties the DATEM particles are able to act like balls in a ball mill and provide sufficient energy in order to split up large agglomerates of the host particles just like the corn starch grains.

All tested nanostructured substances get adsorbed onto the host particles' surface and herewith significantly reduce the tensile strength of DATEM. However, the rating of the flow regulating potential is quite different from the results obtained with the test substance corn starch. While in binary mixtures with corn starch hydrophobic silicas always showed superior effectiveness and efficiency compared to hydrophilic nanostructured materials for mixtures with DATEM this was not the case. The coarsely structured silica SIPERNAT[®] 350 which turned out to be a rather poor glidant in binary mixtures with corn starch causes the strongest drop in tensile strength of DATEM. This is due to the wide particle distribution of DATEM and the presence of larger particles which require larger surface roughnesses to achieve minimum interparticle forces.

At a further increase in blending time the flow properties of the binary mixtures become worse as already observed for mixtures with corn starch. The mixtures with SIPERNAT® 350 again show different flow behaviour. Even after several hours of mixing there was no re-increase in tensile strength observed.

By the evaluation of scanning electron microscopic images of DATEM particles it was demonstrated that the loss of the flow regulating properties is due to a change of the profile of the guest particles which become too small and too flat to act as glidants. Mixtures with SIPERNAT® 350 however maintain larger silica adsorbates on the host particles' surface even after longer mixing times which results in unchanged low tensile strength values.

Special attention was paid to the question if guest particles become embedded in the surface of the soft DATEM particles during mixing. By means of transmission electron microscopic images of a cross section of DATEM particles this hypothesis was disproved. It became obvious that the silica coating becomes more compact in the course of mixing but is not pressed into the surface of the host particles. Larger host particles might accelerate the flattening of the adsorbates which results in a faster re-increase in tensile strength compared to corn starch.

The results of this thesis demonstrate that the properties of a certain powder always have to be taken into account when choosing a suitable glidant because the rating of the potential of different flow aids depends on the respective powder. Especially the particle distribution and hardness have to be considered. A comparison with already tested substances might be a point of reference. When blending different powder components special attention needs to be paid to the energy input of the available mixing apparatus. High shear mixers can accelerate the required blending time to develop the flow regulating properties of a glidant. However, one has to be careful not to exceed mixing time until a loss of flowability occurs.

8 Anhang

8.1 Berechnung der Haftkraftminima

Legt man an das Sandwich-Modell zugrunde (vgl. 2.5.1.2), so kann die van-der-Waals-Kraft F_{vdW} mittels folgender Gleichung berechnet werden:

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

Wird die Gleichung nach r abgeleitet so folgt:

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

Setzt man die 1. Ableitung = 0, so können mit $H = 0,4 \text{ nm}$ und $A_H = 8 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ in Abhängigkeit des Kugelradius R unterschiedliche Rauigkeitsradien r_{min} ermittelt werden, bei denen sich ein Kräfteminimum $F_{\text{vdW min}}$ ergibt.

Kugelradius R [μm]	Rauigkeitsradius r_{min} [nm]	Haftkraft $F_{\text{vdW min}}$ [nN]
5	5,5	7,0
10	7,0	8,9
15	8,0	10,2
20	8,9	11,3
50	12,2	15,4
75	14,0	17,7
100	15,5	19,5

Die 2. Ableitung lautet:

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

Da die 2. Ableitung in jedem Fall > 0 ist, handelt es sich bei den berechneten Punkten r_{min} um lokale Minima.

8.2 Oberflächenbelegung der Trägerpartikel

Analog zu den Berechnungen von Meyer [4] werden folgende idealisierende Annahmen gemacht:

- Ideal kugelförmige Träger- und Gastpartikel
- Monodispersität
- Monopartikuläre Belegung des Trägers mit Gastpartikeln
- Ein Gastpartikel mit dem Radius r belegt auf dem Träger die Fläche: $A_F = \pi \cdot r^2$
- Hexagonale Anordnung der Gastpartikel auf der Trägeroberfläche

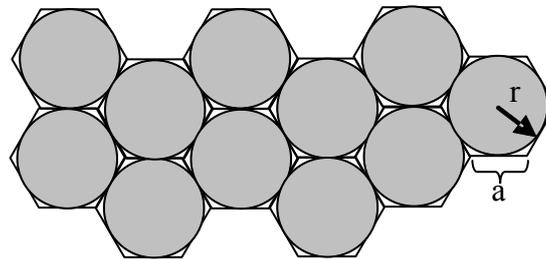


Abb. 8.1: Hexagon-Modell, nach [4]

8.2.1 Durch ein Fließregulierungsmittel maximal belegbare Oberfläche

Beispiel: AEROSIL[®] 200

Primärpartikelgröße: 12 nm

Feststoffdichte: 2,2 g/cm³ [97]

Flächenbedarf eines Primärpartikels:

Im Hexagon-Modell, also der dichtest möglichen Anordnung kugelförmiger Partikel auf einer Oberfläche, beansprucht ein Primärpartikel die Fläche eines regulären Sechsecks mit der Seitenlänge a . Die Fläche des Sechsecks ist:

$$A_F = \frac{3}{2} a^2 \cdot \sqrt{3} \quad \text{mit} \quad a = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot r$$

Jedes Primärpartikel mit dem Radius r belegt somit auf dem Trägermaterial die Fläche:

$$A_F = 2\sqrt{3} \cdot r^2 = 2\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}}{2}\right)^2 = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$$

Masse eines Primärpartikels:

$$M_F = \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}}{2}\right)^3 \cdot 2,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1,99 \cdot 10^{-18} \text{ g}$$

Anzahl der Primärpartikel in 0,2 g AEROSIL[®] 200:

$$N_F = \frac{0,2 \text{ g}}{M_F} = \frac{0,2 \text{ g}}{1,99 \cdot 10^{-18} \text{ g}} = 1,01 \cdot 10^{17}$$

Fläche, die mit 0,2 g AEROSIL[®] 200 belegt werden kann:

$$A_{F0,2g} = N_F \cdot A_F = 1,01 \cdot 10^{17} \cdot 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 = 126.250 \text{ cm}^2$$

8.2.2 Belegung von Maisstärke

Durchmesser eines Maisstärkepartikels: 17 μm

Feststoffdichte von Maisstärke: 1,478 g/cm³

Oberfläche eines Maisstärkepartikels:

$$A_M = 4\pi \cdot (8,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2 = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$$

Masse eines Maisstärkepartikels:

$$M_M = \frac{4}{3} \pi \cdot (8,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^3 \cdot 1,478 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 3,80 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

Anzahl der Maisstärkepartikel in 100 g Pulver:

$$N_{M100g} = \frac{100 \text{ g}}{3,80 \cdot 10^{-9} \text{ g}} = 2,63 \cdot 10^{10}$$

Oberfläche von 100 g Maisstärke:

$$A_{M100g} = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot 2,63 \cdot 10^{10} = 238.804 \text{ cm}^2$$

Erforderliche Fließregulierungsmittelzugabe für eine vollständige, monopartikuläre Oberflächenbelegung von 100 g Maisstärke:

$$M_{F100\%Bel.} = \frac{A_{M100g}}{A_F} \cdot M_F = \frac{238.805 \text{ cm}^2}{1,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2} \cdot 1,99 \cdot 10^{-18} \text{ g} = 0,380 \text{ g}$$

Maximal möglicher Bedeckungsgrad der Oberfläche mit 0,2 % AEROSIL[®] 200:

$$A_{Bel,0,2\%F} = \frac{A_{F0,2g}}{A_{M100g} \cdot 0,998} \cdot 100 \% = \frac{126.250 \text{ cm}^2}{238.804 \text{ cm}^2 \cdot 0,998} \cdot 100 \% = 53 \%$$

8.2.3 Belegung von DATEM (Charge I)

Durchmesser eines DATEM-Partikels (Charge I): 20 μm

Feststoffdichte: 0,95 g/cm^3

Oberfläche eines DATEM-Partikels:

$$A_D = 4\pi \cdot (10 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2 = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$$

Masse eines DATEM-Partikels:

$$M_D = \frac{4}{3} \pi \cdot (10 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^3 \cdot 0,95 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

Anzahl der DATEM-Partikel in 100 g Pulver:

$$N_{D100\text{g}} = \frac{100 \text{ g}}{3,98 \cdot 10^{-9} \text{ g}} = 2,51 \cdot 10^{10}$$

Oberfläche von 100 g DATEM:

$$A_{D100\text{g}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot 2,51 \cdot 10^{10} = 316.260 \text{ cm}^2$$

Erforderliche Fließregulierungsmittelzugabe für eine vollständige, monopartikuläre Oberflächenbelegung von 100 g DATEM:

$$M_{F100\% \text{ Bel.}} = \frac{A_{D100\text{g}}}{A_F} \cdot M_F = \frac{316.260 \text{ cm}^2}{1,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2} \cdot 1,99 \cdot 10^{-18} \text{ g} = 0,504 \text{ g}$$

Maximal möglicher Bedeckungsgrad der Oberfläche mit 0,2 % AEROSIL[®] 200:

$$A_{\text{Bel.0,2\%F}} = \frac{A_{F0,2\text{g}}}{A_{D100\text{g}} \cdot 0,998} \cdot 100 \% = \frac{126.250 \text{ cm}^2}{316.260 \text{ cm}^2 \cdot 0,998} \cdot 100 \% = 40 \%$$

Maximal möglicher Bedeckungsgrad der Oberfläche mit 0,5 % AEROSIL[®] 200:

$$A_{\text{Bel.0,5\%F}} = \frac{A_{F0,2\text{g}} \cdot 2,5}{A_{D100\text{g}} \cdot 0,995} \cdot 100 \% = \frac{126.250 \text{ cm}^2 \cdot 2,5}{316.260 \text{ cm}^2 \cdot 0,995} \cdot 100 \% = 99,9 \%$$

8.3 Rohdaten

8.3.1 Zugspannungsmessungen

Reine Trägermaterialien

Produkt	Maisstärke	DATEM	
		I	II
Charge	01011102		
Zugspannung [Pa]	37,6	16,4	14,2
sdv [Pa]	8,9	1,3	2,6
rel. sdv [%]	23,7	7,9	18,3

Mischungen mit Maisstärke als Trägermaterial: Turbula®-Mischer

0,2% AEROSIL® 200, 20 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Zugspannung [Pa]	37,4	31,9	26,4	25,9	18,5	16,3	15,1	13,7	14,8	15,1	16,7
sdv [Pa]	8,9	7,7	4,9	2,2	3,1	1,5	2,2	1,7	2,0	1,7	2,4
rel. sdv [%]	23,8	24,1	18,6	8,5	16,8	9,2	14,6	12,4	13,5	11,3	14,4

0,2% AEROSIL® 200, 42 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Zugspannung [Pa]	31,8	26,5	24,7	20,0	18,0	14,9	14,6	15,7	14,9	16,0	19,1
sdv [Pa]	4,2	2,8	1,7	2,2	1,8	1,6	1,6	1,4	2,0	2,1	2,9
rel. sdv [%]	13,2	10,6	6,9	11,0	10,0	10,7	11,0	8,9	13,4	13,1	15,2

0,2% AEROSIL® 200, 90 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Zugspannung [Pa]	18,6	15,0	15,7	15,2	16,6	15,1	17,1	19,4	22,5	26,5	40,2
sdv [Pa]	1,7	2,0	1,6	2,5	2,0	1,5	2,0	2,0	2,9	3,1	6,4
rel. sdv [%]	9,1	13,3	10,2	16,5	12,1	9,9	11,7	10,3	12,9	11,7	15,9

0,2% AEROSIL® R812, 20 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320	7200
Zugspannung [Pa]	2,7	2,6	2,4	2,7	2,0	1,9	2,3	2,4	3,1	2,9	3,9	1,9
sdv [Pa]	0,7	0,4	0,6	0,3	0,6	0,7	0,8	0,9	0,6	1,1	0,9	0,9
rel. sdv [%]	25,9	15,4	25,0	11,1	30,0	36,8	34,8	37,5	19,4	37,9	23,1	47,4

0,2% AEROSIL® R812, 42 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320	7200
Zugspannung [Pa]	3,4	2,6	2,9	2,7	2,6	2,4	2,5	2,8	2,7	4,8	6,1	3,0
sdv [Pa]	0,5	0,7	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8	0,7	1,1	1,4	2,1	1,4
rel. sdv [%]	14,7	26,9	17,2	22,2	26,9	33,3	32,0	25,0	40,7	29,2	34,4	46,7

0,2% AEROSIL[®] R812, 90 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320	7200
Zugspannung [Pa]	3,0	2,4	2,6	2,5	2,0	2,6	2,0	3,1	6,2	19,7	19,9	27,8
sdv [Pa]	0,8	0,8	0,9	1,0	0,8	0,7	1,1	1,0	2,4	2,6	6,5	4,9
rel. sdv [%]	26,7	33,3	34,6	40,0	40,0	26,9	55,0	32,3	38,7	13,2	32,7	17,6

0,2% PRINTEX[®] G, 20 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Zugspannung [Pa]	42,9	36,9	35,4	40,1	30,7	34,9	32,1	26,8	23,5	15,0	15,4
sdv [Pa]	6,9	6,6	3,5	4,9	5,7	3,7	5,0	2,5	2,0	1,7	1,4
rel. sdv [%]	16,1	18,7	9,9	12,2	18,6	10,6	15,6	9,3	8,5	11,3	9,1

0,2% PRINTEX[®] G, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Zugspannung [Pa]	39,9	36,2	36,9	37,1	30,8	31,0	26,7	27,7	20,3	12,9	12,5
sdv [Pa]	5,8	4,0	4,7	5,3	2,3	5,1	2,8	3,0	1,8	1,9	1,7
rel. sdv [%]	14,5	11,1	12,7	14,3	7,5	16,5	10,5	10,8	8,9	14,7	13,6

0,2% PRINTEX[®] G, 90 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Zugspannung [Pa]	34,0	33,9	33,8	32,2	34,0	25,4	17,5	20,3	13,9	15,1	15,6
sdv [Pa]	4,1	4,9	4,7	3,5	5,7	3,3	2,4	2,0	2,6	2,1	2,5
rel. sdv [%]	12,1	14,5	13,9	10,9	16,8	13,0	13,7	9,9	18,7	13,9	16,0

0,2% SIPERNAT[®] 22S, 20 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	35,3	34,5	22,9	-	-
sdv [Pa]	3,0	2,8	1,6	-	-
rel. sdv [%]	8,5	8,1	7,0	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 22S, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	43,4	34,5	21,3	19,7	19,6
sdv [Pa]	5,4	3,0	1,2	1,9	1,2
rel. sdv [%]	12,4	8,7	5,6	9,6	6,1

0,2% SIPERNAT[®] 22S, 90 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	19,6	17,9	18,9	-	-
sdv [Pa]	0,9	1,4	1,5	-	-
rel. sdv [%]	4,6	7,8	7,9	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 20 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	49,2	54,4	50,2	-	-
sdv [Pa]	3,2	3,6	3,8	-	-
rel. sdv [%]	6,5	6,6	7,6	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	46,5	44,4	38,0	-	-
sdv [Pa]	3,3	3,4	3,2	-	-
rel. sdv [%]	7,1	7,7	8,4	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 90 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	45,6	41,3	31,8	-	-
sdv [Pa]	3,3	2,1	2,9	-	-
rel. sdv [%]	7,2	5,1	9,1	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 350, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	39,6	36,4	22,8	-	-
sdv [Pa]	5,5	3,8	2,0	-	-
rel. sdv [%]	13,9	10,4	8,6	-	-

Mischungen mit Maisstärke als Trägermaterial: Somakon-Mischer0,2% AEROSIL[®] 200, 200 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	19,7	16,5	12,3	-	-
sdv [Pa]	2,9	1,1	0,9	-	-
rel. sdv [%]	14,7	6,7	13,2	-	-

0,2% AEROSIL[®] 200, 400 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	15,2	14	12,1	-	-
sdv [Pa]	1,4	0,7	1,8	-	-
rel. sdv [%]	9,2	5,0	14,9	-	-

0,2% AEROSIL[®] 200, 800 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	14,2	12,3	13,1	20,4	21,9
sdv [Pa]	0,8	0,9	0,8	1,4	1,5
rel. sdv [%]	5,6	7,3	6,1	6,9	6,9

0,2% SIPERNAT[®] 22S, 800 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	21,3	19,4	19,9	21,8	20,9
sdv [Pa]	1,2	1,1	1,9	1,4	2,0
rel. sdv [%]	5,6	5,7	9,6	6,4	9,6

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 200 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	43,9	40,9	38,5	-	-
sdv [Pa]	4,3	3,1	2,7	-	-
rel. sdv [%]	9,8	7,6	7,0	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 400 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	44,7	40	27,8	-	-
sdv [Pa]	3,1	1,6	2,9	-	-
rel. sdv [%]	6,9	4,0	10,4	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 800 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	41,1	36,7	29,2	-	-
sdv [Pa]	2,2	3,2	3,0	-	-
rel. sdv [%]	5,4	8,7	10,3	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 350, 800 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Zugspannung [Pa]	33,1	33,4	20,9	-	-
sdv [Pa]	3,0	3,0	2,1	-	-
rel. sdv [%]	9,1	9,1	10,1	-	-

Zumischversuche (vgl. 5.3)

1 Teil Maisstärke + 1 Teil mit 0,2% Fließregulierungsmittel beschichtete Maisstärke

Fließregulierungsmittel	AEROSIL [®] 200		AEROSIL [®] 812	
Zugspannung [Pa]	37,7		32,7	
sdv [Pa]	5,9		4,2	
rel. sdv [%]	15,7		12,8	

Einfluss der Konzentration des Fließregulierungsmittels0,1% AEROSIL[®] 200, 90 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	30	360	1440	4320
Zugspannung [Pa]	29,9	16,4	21,2	27,4	39,5
sdv [Pa]	5,4	2,6	3,4	3,5	9,6
rel. sdv [%]	18,1	15,9	16,0	12,8	24,3

1,0% AEROSIL[®] 200, 90 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	30	360	1440	4320
Zugspannung [Pa]	9,0	12,2	14,7	27,5	45,4
sdv [Pa]	3,1	2,1	2,6	4,4	6,2
rel. sdv [%]	34,4	17,2	17,7	16,0	13,7

0,1 % AEROSIL® R812, 90 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	30	360	1440	4320	7200
Zugspannung [Pa]	3,4	4,8	12,1	21,7	31,4	39,7
sdv [Pa]	1,6	1,9	2,1	2,7	7,9	6,9
rel. sdv [%]	47,1	39,6	17,4	12,4	25,2	17,4

1,0 % AEROSIL® R812, 90 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	30	360	1440	4320	7200
Zugspannung [Pa]	1,8	5,1	3,1	4,2	18,6	31,2
sdv [Pa]	1,4	1,1	1,2	2,1	4,1	2,4
rel. sdv [%]	77,8	21,6	38,7	50,0	22,0	7,7

Mischungen mit DATEM als Trägermaterial

Konzentrationsfindung: Mischzeit 10 min, 42 UpM, Turbula®-Mischer

Fließregulierungsmittel	SIPERNAT® 22S			AEROSIL® R812		
	0,2	0,5	1,0	0,2	0,5	1,0
Zugspannung [Pa]	13,7	6,8	1	18,3	8,1	1,6
sdv [Pa]	3	1,9	0,8	2,2	1,5	1,1
rel. sdv [%]	22,2	28,2	81,8	12,2	18,8	64,1

Fließregulierungsmittelvergleich : je 0,5 %, Mischzeit 10 min, 42 UpM, Turbula®-Mischer

Fließregulierungsmittel	SIPERNAT® 22S	AEROSIL® R812	AEROSIL® 200	SIPERNAT® 50S	SIPERNAT® 350	PRINTEX® G
Zugspannung [Pa]	1,6	3,5	4,5	5,6	0,9	4,7
sdv [Pa]	1,4	3,0	1,0	1,3	0,6	1,0
rel. sdv [%]	87,5	85,7	22,2	23,2	66,7	21,3

0,5 % SIPERNAT® 22S, 42 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	10	30	120	240	360
Zugspannung [Pa]	2,7	1,6	3,1	6,6	-	-
sdv [Pa]	1,1	1,4	1,0	1,2	-	-
rel. sdv [%]	40,7	87,5	32,3	18,2	-	-

0,5 % AEROSIL® R812S, 42 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	10	30	120	240	360
Zugspannung [Pa]	1,8	3,5	6,6	12,2	-	-
sdv [Pa]	1,1	3,0	2,2	6,2	-	-
rel. sdv [%]	61,1	85,7	33,3	50,8	-	-

0,5 % SIPERNAT® 350, 42 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	10	30	120	240	360
Zugspannung [Pa]	2,1	0,9	1,0	1,1	1,0	1,2
sdv [Pa]	0,9	0,6	0,6	0,8	0,8	0,7
rel. sdv [%]	42,9	66,7	60,0	72,7	80,0	58,3

8.3.2 Oberflächenbelegung

Mischungen mit Maisstärke als Trägermaterial: Turbula[®]-Mischer

0,2% AEROSIL[®] 200, 20 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	88	75	84	76	76	81	74	71	65	62	60
sdv [nm]	32	6	7	7	2	5	7	4	2	1	1
rel. sdv [%]	36,4	8,0	8,3	9,2	2,6	6,2	9,5	5,6	3,1	1,6	1,7
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	9,0	31,0	40,8	55,6	71,4	90,0	104,4	146,0	339,3	507,2	626,2
sdv [-]	2,0	7,0	7,9	10,4	10,3	15,6	28,8	28,2	132,8	144,8	58,9
rel. sdv [%]	22,2	22,3	19,4	18,7	14,4	17,3	27,6	19,3	39,1	28,5	9,4

0,2% AEROSIL[®] 200, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	92	83	86	76	74	73	69	61	57	53	49
sdv [nm]	19	4	25	7	2	3	6	4	1	2	3
rel. sdv [%]	20,7	4,8	29,1	9,2	2,7	4,1	8,7	6,6	1,2	3,8	6,1
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	16,6	34,0	35,8	55,4	100,0	111,7	148,6	181,6	365,8	602,2	597,6
sdv [-]	5,0	7,0	15,5	14,1	28,7	19,9	77,3	17,7	118,6	209,8	134,4
rel. sdv [%]	30,1	20,6	43,3	25,5	28,7	17,8	52,0	9,8	32,4	34,8	22,3

0,2% AEROSIL[®] 200, 90 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	68	73	76	72	68	73	71	66	53	38	39
sdv [nm]	24	5	4	5	5	2	3	2	2	2	2
rel. sdv [%]	35,3	6,9	5,3	6,9	7,4	2,7	4,2	3,0	3,8	5,3	5,1
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	77,0	149,8	148,2	183,4	235,8	288,5	364,0	447,4	752,6	966,3	1010
sdv [-]	12,4	16,0	22,3	17,5	49,0	30,3	52,0	64,3	258,2	240,4	91,2
rel. sdv [%]	16,1	10,7	15,1	9,5	20,8	10,5	14,3	14,4	34,3	24,9	9,0

0,2% AEROSIL[®] R812, 20 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	101	93	88	90	88	85	80	88	78	66	67
sdv [nm]	6	8	8	6	5	3	3	5	5	3	4
rel. sdv [%]	5,9	8,6	9,1	6,7	5,7	3,5	3,8	5,7	6,4	4,6	6,0
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	106,0	153,0	134,0	143,6	198,0	232,0	229,6	261,0	492,4	642,6	657,0
sdv [-]	15,0	34,9	11,5	19,5	26,3	20,2	15,2	29,7	49,5	45,5	45,3
rel. sdv [%]	14,2	22,8	8,6	13,6	13,3	8,7	6,6	11,4	10,1	7,1	6,9

0,2% AEROSIL[®] R812, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	96	102	117	91	89	88	86	79	69	57	49
sdv [nm]	4	7	8	3	2	5	4	2	3	6	4
rel. sdv [%]	4,2	6,9	6,8	3,3	2,2	5,7	4,7	2,5	4,3	10,5	8,2
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	123,0	120,4	195,0	180,4	211,4	235,2	299,4	370,6	669,8	807,0	849,0
sdv [-]	23,8	11,2	38,9	23,0	15,2	22,9	27,5	24,2	27,5	74,2	47,5
rel. sdv [%]	19,4	9,3	20,0	12,8	7,2	9,7	9,2	6,5	4,1	9,2	5,6

0,2% AEROSIL® R812, 90 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	73	68	71	78	72	73	73	72	60	-	-
sdv [nm]	3	4	3	2	4	3	4	3	7	-	-
rel. sdv [%]	4,1	5,9	4,2	2,6	5,6	4,1	5,5	4,2	11,7	-	-
Adsorbatanzahl/16 µm² [-]	298,8	396,8	415,2	459,0	542,8	571,6	598,0	593,8	795,0	-	-
sdv [-]	23,0	30,0	25,0	22,7	44,4	29,3	62,8	39,5	195,1	-	-
rel. sdv [%]	7,7	7,6	6,0	5,0	8,2	5,1	10,5	6,7	24,5	-	-

0,2% PRINTEX® G, 20 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	316	330	205	246	244	159	179	151	167	155	150
sdv [nm]	75	182	68	111	108	34	23	31	28	15	12
rel. sdv [%]	23,7	55,2	33,2	45,1	44,3	21,4	12,9	20,5	16,8	9,7	8,0
Adsorbatanzahl/16 µm² [-]	1,4	1,6	2,4	2,8	3,4	6,0	5,8	9,6	11,0	21,8	25,6
sdv [-]	0,5	0,5	0,9	0,8	1,7	2,2	1,3	1,5	2,8	2,2	5,3
rel. sdv [%]	35,7	31,3	3,8	28,6	50,0	36,7	22,4	15,6	25,5	10,1	20,7

0,2% PRINTEX® G, 42 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	212	254	268	235	176	165	179	173	164	158	168
sdv [nm]	97	72	74	54	22	14	40	18	16	24	9
rel. sdv [%]	45,8	28,4	27,6	23,0	12,5	8,5	22,3	10,4	9,8	15,2	5,4
Adsorbatanzahl/16 µm² [-]	1,0	2,0	2,8	4,4	7,4	9,8	11,0	7,0	21,8	31,6	26,8
sdv [-]	0,0	0,7	1,3	0,5	1,5	3,1	3,5	1,0	5,4	10,1	4,2
rel. sdv [%]	0,0	35,0	46,4	11,4	20,3	31,6	31,8	14,3	24,8	32,0	15,7

0,2% PRINTEX® G, 90 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	30	60	120	360	1440	4320
Adsorbatdurchmesser [nm]	232	213	156	189	181	184	158	153	160	160	159
sdv [nm]	80	33	31	65	33	36	16	18	12	12	8
rel. sdv [%]	34,5	15,5	19,9	34,4	18,2	19,6	10,1	11,8	7,5	7,5	5,0
Adsorbatanzahl/16 µm² [-]	3,0	3,8	8,2	8,0	7,6	12,0	28,0	24,4	34,6	36,4	32,8
sdv [-]	0,7	1,6	3,3	4,0	4,0	7,8	7,4	7,2	4,5	6,9	7,9
rel. sdv [%]	23,3	42,1	40,2	50,0	52,6	65,0	26,4	29,5	13,0	19,0	24,1

0,2% SIPERNAT® 22S, 20 UpM, Turbula®-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	126	102	71	-	-
sdv [nm]	43	20	10	-	-
rel. sdv [%]	34,1	19,6	14,1	-	-
Adsorbatanzahl/16 µm² [-]	11,7	24,0	31,0	-	-
sdv [-]	3,9	7,4	5,3	-	-
rel. sdv [%]	33,3	30,8	17,1	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 22S, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	-	-	73	-	-
sdv [nm]	-	-	8	-	-
rel. sdv [%]	-	-	10,2	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	-	-	72,60	-	-
sdv [-]	-	-	14,43	-	-
rel. sdv [%]	-	-	19,9	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 22S, 90 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	77	72	69	-	-
sdv [nm]	5	6	4	-	-
rel. sdv [%]	6,5	8,3	5,8	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	59,8	82,3	112,3	-	-
sdv [-]	10,6	16,4	39,8	-	-
rel. sdv [%]	17,7	19,9	35,4	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	-	-	108	-	-
sdv [nm]	-	-	13	-	-
rel. sdv [%]	-	-	11,96	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	-	-	20,40	-	-
sdv [-]	-	-	5,68	-	-
rel. sdv [%]	-	-	27,86	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 350, 42 UpM, Turbula[®]-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	-	-	231	-	-
sdv [nm]	-	-	70	-	-
rel. sdv [%]	-	-	30,2	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	-	-	11,8	-	-
sdv [-]	-	-	4,5	-	-
rel. sdv [%]	-	-	0,386	-	-

Mischungen mit Maisstärke als Trägermaterial: Somakon-Mischer0,2% AEROSIL[®] 200, 200 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	86	81	83	-	-
sdv [nm]	4	5	5	-	-
rel. sdv [%]	4,7	6,2	6,0	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	62,8	84,7	160,5	-	-
sdv [-]	9,6	8,0	17,3	-	-
rel. sdv [%]	15,3	9,5	10,8	-	-

0,2% AEROSIL[®] 200, 400 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	77	78	80	-	-
sdv [nm]	7	6	5	-	-
rel. sdv [%]	9,1	7,7	6,3	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	89,0	119,2	180,0	-	-
sdv [-]	22,1	22,7	21,2	-	-
rel. sdv [%]	24,8	19,0	11,8	-	-

0,2% AEROSIL[®] 200, 800 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	76	73	65	67	82
sdv [nm]	3	4	3	3	3
rel. sdv [%]	4,0	5,5	4,6	4,5	3,7
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	130,2	166,2	319,8	415,6	375,6
sdv [-]	24,8	26,8	50,3	46,2	46,5
rel. sdv [%]	19,1	16,2	15,7	11,1	12,4

0,2% SIPERNAT[®] 22S, 800 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	78	69	65	69	61
sdv [nm]	3	4	3	2	5
rel. sdv [%]	3,9	5,8	4,6	2,9	8,2
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	68,3	98,6	160,2	211,8	248,4
sdv [-]	10,5	10,2	35,7	44,1	37,1
rel. sdv [%]	15,4	10,3	22,3	20,8	14,9

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 200 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	116	94	109	-	-
sdv [nm]	29	9	23	-	-
rel. sdv [%]	25,0	9,6	21,1	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	13,0	19,8	27,8	-	-
sdv [-]	1,8	7,7	7,5	-	-
rel. sdv [%]	13,9	38,9	27,0	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 400 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	107	113	103	-	-
sdv [nm]	10	39	12	-	-
rel. sdv [%]	9,4	34,5	11,7	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	13,2	14,5	29,5	-	-
sdv [-]	4,4	4,3	4,1	-	-
rel. sdv [%]	33,3	29,7	13,9	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 50S, 800 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	118	106	104	-	-
sdv [nm]	20	10	13	-	-
rel. sdv [%]	17,0	9,4	12,5	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	15,2	22,4	26,6	-	-
sdv [-]	3,3	4,1	4,1	-	-
rel. sdv [%]	21,7	18,3	15,4	-	-

0,2% SIPERNAT[®] 350, 800 UpM, Somakon-Mischer

Mischzeit [min]	1	2	10	30	60
Adsorbatdurchmesser [nm]	169	175	157	-	-
sdv [nm]	20	33	16	-	-
rel. sdv [%]	11,8	18,9	10,2	-	-
Adsorbatanzahl/16 μm^2 [-]	10,4	11,2	23,2	-	-
sdv [-]	3,4	2,0	5,3	-	-
rel. sdv [%]	32,3	18,3	22,7	-	-

9 Literaturverzeichnis

- [1] BAUER, K. H., F RÖMMING, K.- H., FÜHRER, C.: *Lehrbuch der Pharmazeutischen Technologie*. 7. Auflage, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 2002.
- [2] ZIMMERMANN, I.: *Pharmazeutische Technologie – Industrielle Herstellung und Entwicklung von Arzneimitteln*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [3] SCHULZE, D.: Zur Fließfähigkeit von Schüttgütern - Definition und Meßverfahren. *Chem.-Ing.-Tech.* 67 (1995), Nr.1 , S. 60-68.
- [4] M EYER, K.: *Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel*. Universität Würzburg, Dissertation, 2003.
- [5] M EYER, K., ZIMMERMANN, I.: Effect of glidants in binary powder mixtures. *Powder Technology* 139 (2004), S. 40-54.
- [6] E BER, M.: *Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln*. Universität Würzburg, Dissertation, 2004.
- [7] HERRMANN, H.J.: Die Wunderbare Welt der Schüttgüter. *Phys. Bl.* 51 (1995), S. 1083-1086.
- [8] TOMAS, J.: Zur Produktgestaltung kohäsiver Pulver – Mechanische Eigenschaften, Kompressions- und Fließverhalten. *Chem.-Ing.-Tech.* 75 (2003), S. 651-661.
- [9] JANSEN, M.: *Z. Ver. Dt. Ing.* 39 (1895), S. 1045.
- [10] MOLERUS, O.: *Schüttgutmechanik - Grundlagen und Anwendungen in der Verfahrenstechnik*. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- [11] JENIKE, A.W.: Gravity flow of bulk solids. *Engineering Experiment Station Bulletin* 108 (1961).
- [12] JENIKE, A.W.: Storage and flow of solids. *Engineering Experiment Station Bulletin* 123 (1964).
- [13] RUMPF, H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens. *Chemie-Ing.-Techn.* 46 (1974), Nr.1, S. 1-46.
- [14] LÖFFLER, F., RAASCH, J.: *Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Braunschweig: Vieweg-Verlag 1992.
- [15] LONDON, F.: Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik* 63 (1930), S. 245-279.
- [16] LONDON, F.: The general theory of molecular forces. *Trans Faraday Soc.* 33 (1937), S. 8-26.
- [17] HOLSTEIN B.R.: The van der Waals interaction. *Am. J. Phys.* 33 (2001), Nr. 4, S. 441-449.
- [18] HAMAKER, H.C.: The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* 4 (1937), Nr. 10, S. 1058-1072.
- [19] LIFSHITZ, E.M.: The theory of molecular attractive forces between solids. *Soviet Physics* 2 (1956), S. 73-83.
- [20] VISSER, J.: An Invited Review: Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidisation. *Powder Technology* 58 (1989), Nr.1, S. 1-10.
- [21] VISSER, J.: On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants. *Adv. Colloid Interface Sci.* 3 (1972), S. 331-363.
- [22] KRUPP, H.: Particle Adhesion - Theory and Experiment. *Adv. Coll. Int. Sci.* 1 (1967), S. 111-239.
- [23] SCHUBERT, H.: Grundlagen des Agglomerierens. *Chem.-Ing.-Tech.* 51 (1979), Nr. 4, S. 266-277.
- [24] STIEB, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik 1. 2. Auflage*, Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [25] ISRAELACHVILLI, J.: *Intermolecular & Surface Forces*. 2. Auflage, London: Academic Press, 1992.

- [26] SCHUBERT, H.: Kapillardruck und Zugfestigkeit von feuchten Haufwerken aus körnigen Stoffen. *Chemie-Ing.-Techn.* 45 (1973), Nr. 6, S. 396-401.
- [27] SCHUBERT, H.: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [28] SCHULZE, D.: Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Ringschergerätes. *Aufbereitungstechnik* 35 (1994), S. 524-535.
- [29] PESCHL, I.A., COLLIN, H.: New rotational shear testing technique. *Journ. of Powder and Bulk Solids Technology 1* (1977), S. 55-60.
- [30] JANSSEN, R.J.M., ZETZENER, H.: Measurements on Cohesive Powder with two Biaxial Shear Testers. *Chem. Eng. Technol.* 26 (2003), Nr.2, S. 147-151.
- [31] SCHWEDES, J.: Review on testers for measuring flow properties of bulk solids. *Granular Matter 5* (2003), S. 1-43.
- [32] SCHULZE, D.: *Pulver und Schüttgüter*. Berlin: Springer-Verlag, 2006.
- [33] *Europäisches Arzneibuch*. 5. Ausgabe, 3. Nachtrag, Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag, Amtliche deutsche Ausgabe vom 23. Mai 2006.
- [34] SCHÜSSELE, A., BAUER-BRANDL A.: Note on the measurement of flowability according to the European Pharmacopeia. *International Journal of Pharmaceutics* 257 (2003), S. 301-304.
- [35] *Europäisches Arzneibuch*. 5. Ausgabe, Grundwerk 2005, Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag, Amtliche deutsche Ausgabe vom 28. Juni 2005.
- [36] CARR, R.L.: Evaluating flow properties of solids. *Chem. Eng.* 72 (1965), S. 163-168.
- [37] HAUSNER, H.: Friction conditions in a mass of metal powder. *Int. J. Powder Metall.* 3 (1967), S. 7-13.
- [38] WALKER, D.M.: An approximate theory for pressures and arching in hoppers. *Chem. Eng. Sci.* 21 (1966), S. 975-997.
- [39] GIOIA, A.: Intrinsic flowability: a new technology for powder flowability classification. *Pharm. Tech.* 2 (1980), S. 65-68.
- [40] KRETZLER, K.: *Eine neue Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern*. Universität Würzburg, Dissertation, 2002.
- [41] ALTHAUS, G.: *Der modifizierte Auslauftrichter – Eine neue Methode zur Beurteilung der Potenz nanoskaliger Fließregulierungsmittel*. Universität Würzburg, Dissertation 2006.
- [42] CARR, R.L.: Classifying flow properties of solids. *Chem. Eng. I.* (1965), S. 69-74.
- [43] www.hosokawamicron.nl/template.asp?paid=337 – Stand: 30.10.2008.
- [44] TAYLOR, M.K., GINSBURG, J., HICKEY, A.J., GHEYAS, F.: Composite Method to Quantify Powder Flow as a Screening Method in Early Tablet or Capsule Formulation Development. *AAPS PharmSciTech 1* (2000), Nr. 3, Artikel 18.
- [45] 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* 22 (2004), S. 66-81.
- [46] PLOOF, D.A., CARSON, J.W.: Quality control tester to measure relative flowability of powders. *Bulk Solids Handling 14* (1994), Nr 1, S. 127-132.
- [47] KNIGHT, P.C., JOHNSON, S.H.: Measurement of powder cohesive strength with a penetration test. *Powder Technology 54* (1988), Nr. 4, S. 279-283.

- [48] ORBAND, J.L. R., GELDART, D.: Direct measurement of powder cohesion using a torsional device. *Powder Technology* 92 (1997), S. 25-33.
- [49] FREEMAN, R.E., COOKE, J.R., SCHNEIDER, L.C.R.: *Volumetric dosing efficiency in relation to bulk, flow and shear properties of powders*. In: PEUKERT, W., SCHREGLMANN, C. (Hrsg.): Proceedings PARTEC 2007. International Congress on Particle Technology. Nürnberg: o.V., 2007, P13_16.
- [50] SCHWEIGER, A., ZIMMERMANN, I.: A new approach for the measurement of the tensile strength of powders. *Powder Technology* 101 (1999), S. 7-15.
- [51] SCHWEIGER, A.: *Untersuchungen zum Fließverhalten feinkörniger Schüttgüter*. Universität Würzburg, Dissertation, 1998.
- [52] ANSTETT, I.: *Untersuchungen zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln auf partikulärer Ebene*. Universität Würzburg, Dissertation, 2001.
- [53] DÜNISCH, S.: *Untersuchungen der Wirkungsweise von Nanomaterialien*. Universität Würzburg, Dissertation, 2005.
- [54] FUKUZAWA, H., KIMURA, S.: Cohesion of particulate solids: I. Measuring method for cohesive forces. *Yakugaku Zasshi* 92 (1972), S. 42-50.
- [55] FUKUZAWA, H., KIMURA, S.: Cohesion of particulate solids: II. Influence of particle size. *Yakugaku Zasshi* 92 (1972), S. 1415-1422.
- [56] FUKUZAWA, H., KIMURA, S.: Cohesion of particulate solids: III. Influence of particle shape. *Yakugaku Zasshi* 94 (1974), S. 69-71.
- [57] FUKUOKA, E., KIMURA, S., YAMAZAKI, M., TANAKA, T.: Cohesion of particulate solids: IV. Improvement of apparatus and application to measurement of cohesiveness at various levels of humidity. *Chem. Pharm. Bull.* 31 (1983), S. 221-229.
- [58] SCHMIDT, P.C., WALTER, R.: Investigation of the cohesion behaviour of powders and their adhesion to a carrier by an electronic tensiometer. *Pharmazie* 49 (1994), S. 183-187.
- [59] BINNIG, G., QUATE, C.F.: Atomic force microscope. *Physical Review Letters* 56 (1986), S. 930-933.
- [60] SARID, D., RUSKELL, T.G., WORKMAN, R.K., CHEN, D.: Driven nonlinear atomic force microscopy cantilevers: From noncontact to tapping modes of operation. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 14 (1996), S. 864-867.
- [61] KÜHLE, A., SØRENSEN, A.H., BOHR, J.: Role of attractive forces in tapping tip force microscopy. *Journal of Applied Physics* 81 (1997), S. 6562-6569.
- [62] SARID, D., HUNT, J.P., WORKMAN, R.K., YAO, X., PETERSON, C.A.: The role of adhesion in tapping-mode atomic force microscopy. *Applied Physics A* 66 (1998), S. 283-286.
- [63] DUCKER, W.A., SENDEN, T.J., PASHLEY, R.M.: Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature* 353 (1991), S. 239-241.
- [64] SINDEL, U.: *Messung interpartikulärer Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie*. Universität Würzburg, Dissertation, 1999.
- [65] LEE, Y.S.L., POYNTER, R., PODCZEK, F., NEWTON, J.M.: Development of a Dual Approach to Assess Powder Flow from Avalanching Behavior. *AAPS PharmSciTech* 1 (2000), Nr. 3, Artikel 21.
- [66] THALBERG, K., LINDHOLM, D., AXELSON, A.: Comparison of different flowability tests for powders for inhalation. *Powder Technology* 146 (2004), S. 206-213.

- [67] GABAUDE, C.M.D., GAUTIER, J.C., SAUDEMON, P.: Validation of a new pertinent packing coefficient to estimate flow properties of pharmaceutical powders at a very early development stage, by comparison with mercury intrusion and classical flowability methods. *Journal of Materials Science* 36 (2001), S. 1763-1773.
- [68] XIE, H.-X.: The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles. *Powder Technology* 94 (1997), S. 99-108.
- [69] MEI, R., SHANG, H., KLAUSNER, J.F., KALLMANN, E.: A contact model for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders. *KONA* 15 (1997), S. 132-140.
- [70] RAMLAKHAN, M., WU, C.Y., WATANO, S.: Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating – Modification of surface properties and optimization of system and operating parameters. *Powder Technology* 112 (2000), S. 137-148.
- [71] KURFEB, D., HINRICHSSEN, H., ZIMMERMANN, I.: Statistical model of the powder flow regulation by nanomaterials. *Powder Technology* 159 (2005), S. 63-70.
- [72] PAHL, M.H., WICKE, R.: Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern. *Aufbereitungstechnik* 7 (1988), S. 371-380.
- [73] RABINOVICH, Y.I., ADLER, J.J., ATA, A., SINGH, R.K., MOUDGIL, B.M.: Adhesion between nanoscale rough surfaces – I. Role of asperity geometry. *J. of Colloid and Interface Science* 232 (2000). S. 10-16.
- [74] RABINOVICH, Y.I., ADLER, J.J., ATA, A., SINGH, R.K., MOUDGIL, B.M.: Adhesion between nanoscale rough surfaces – II. Measurement and comparison with theory. *J. of Colloid and Interface Science* 232 (2000). S. 17-24.
- [75] LI, Q., RUDOLPH, V., PEUKERT, W.: London-van der Waals adhesiveness of rough particles. *Powder Technology* 161 (2006), S. 248-255.
- [76] FULLER, K.N.G., TABOR, F.R.S.: The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *Proc. Roy. Soc.* 345 (1975), A, S. 327-342.
- [77] ZIMMERMANN, I., EBER, M., MEYER, K.: Nanomaterials as Flow Regulators in Dry Powders. *Z. Phys. Chem.* 218 (2004), S. 51-102.
- [78] DERJAGUIN, B.V.: Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion. *Kolloid-Zeitschrift* 69 (1934), S. 155-164.
- [79] VOIGT, R.: *Pharmazeutische Technologie – Für Studium und Beruf*. 10. Auflage, Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag, 2006.
- [80] MARTIN, A.N., LEUENBERGER, H. (Hrsg.): *Physikalische Pharmazie – Pharmazeutisch angewandte physikalisch-chemische Grundlagen*. 4. Auflage, Stuttgart: Wiss. Verl. Ges., 2002, Einheitssacht.: Physical pharmacy (dt.).
- [81] MÜLLER, A.-K.: *Untersuchungen zur fließregulierenden Eigenschaft hochdisperser Fällungskieselsäuren*. Universität Würzburg, Dissertation, 2008.
- [82] JONAT, S., HASENZAHN, S., DRECHSLER, M., ALBERS, P., WAGNER, K.G., SCHMIDT, P.C.: Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxide as glidants for pharmaceutical excipients. *Powder Technology* 141 (2004), S. 31-43.
- [83] YANG, J., ALLES, S., BANERJEE, A., DAVE, R.N., PEFFER, R.: Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. *Powder Technology* 158 (2005), S. 21-33.

- [84] RAMLAKHAN, M., WU, C.Y., WATANO, S., DAVE, R.N., PFEFFER, R.: Dry particle coating using magnetically assisted impaction coatings: modification of surface properties and optimization of system operating parameters. *Powder Technology 112* (2005), S. 137-148.
- [85] PFEFFER, R., DAVE, R.J., WEI, D., RAMLAKHAN, M.: Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. *Powder Technology 117* (2001), S. 40-67.
- [86] NAITO, M., KONDO, A., YOKOYAMA, T.: Applications of Comminution Techniques for the Surface Modification of Powder Materials. *ISIJ International Journal 33* (1993), Nr. 9, S. 915-924.
- [87] ROSEN, M.J.: Relationship of structure to properties in surfactants. II. Efficiency in surface or interfacial tension reduction. *Journal of the American Oil Chemists Society 51* (1974), S. 461-465.
- [88] ROSEN, M.J.: The relationship of structure to properties in surfactants. IV. Effectiveness in surface or interfacial tension reduction. *Journal of Colloid and Interface Science 56* (1976), S. 320-327.
- [89] RUPPEL, J.: *Vergleich unterschiedlicher Messmethoden zur Beurteilung der Potenz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel*. Universität Würzburg, Dissertation, 2007.
- [90] WEBER, A.P., BALTENSPERGER, U., GÄGGELER, H.W., SCHMIDT-OTT, A.: In situ characterization and structure modification of agglomerated aerosol particles. *Journal of Aerosol Science 27* (1996), Nr. 6, S. 915-929.
- [91] WEBER, A.P., FRIEDLANDER, S.K.: In situ determination of the activation energy for restructuring of nanometer aerosol agglomerates. *Journal of Aerosol Science 28* (1997), Nr. 2, S. 179-192.
- [92] FROESCHKE, S., KOHLER, S., WEBER, A.P., KASPER, G.: Impact fragmentation of nanoparticle agglomerates. *Journal of Aerosol Science 34* (2003), S. 275-287.
- [93] SEIPENBUSCH, M., ROTHENBACHER, S., KIRCHHOF, M.J., SCHMID, H.-J., WEBER, A.P., KASPER, G.: *Stability of Silica Nanoparticle Agglomerates*. AICHE Annual Meeting, Philadelphia, USA, 2008, Abstract 429c.
- [94] FAHRNER, W.: *Nanotechnologie und Nanoprozesse – Einführung, Bewertung*. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [95] FERCH, H.: *Pulverförmige amorphe synthetische Kieselsäure-Produkte – Herstellung und Charakterisierung*. Schriftenreihe Pigmente Nr. 32, Firmenschrift, Degussa AG, Hanau, 1989.
- [96] BRÜNNER, H., SCHUTTE, D.: *Hydrophobes AEROSIL® – Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*. Schriftenreihe Pigmente Nr. 6, Firmenschrift, Degussa AG, Rheinfelden, 1989.
- [97] *CAB-O-SIL® Pyrogene Kieselsäure – Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*. Firmenschrift, Cabot GmbH, Hanau.
- [98] FERCH, H., SEIBOLD, K.: *Zur Bedeutung und Existenz von Primärteilchen bei hochdispersen Stoffen*. Schriftenreihe Pigmente Nr. 60, Firmenschrift, Degussa AG, Hanau, 1984.
- [99] KOCH, W., FRIEDLANDER, S.K.: The Effect of Particle Coalescence on the Surface Area of a Coagulating Aerosol. *Journal of Colloid and Interface Science 140* (1990), Nr. 2, S. 419-427.
- [100] FRIEDLANDER, S.K.: *Synthesis of Nanoparticles and their Agglomerates: Aerosol Reactors*. WTEC Workshop Report on R & D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices in the United States, 1998.
- [101] NOWAK, R., SCHACHTELY, U.: *Synthetic silicas for sealants*. Technical Bulletin Pigments No. 63, Firmenschrift, Degussa AG, Hanau.

- [102] ETTLINGER, M., FERCH, H., MATHIAS, J.: *AEROSIL® als Verdickungsmittel*. Schriftenreihe Pigmente Nr. 23, Firmenschrift, Degussa AG, Hanau, 1986.
- [103] *Was ist Ruß?*. Firmenschrift, Degussa AG, Hanau, 1996.
- [104] GASSNER, G.: *Mikroskopische Untersuchungen pflanzlicher Lebensmittel*. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 1973.
- [105] WADE, A., WELLER, P. J. (Hrsg.): *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. 2. Auflage, Washington: American Pharmaceutical Association, London: The Pharmaceutical Press, 1994.
- [106] KÖHLER, P.: Untersuchungen zur Backwirksamkeit von DATEM und seinen Komponenten. *Getreide Mehl Brot* 53 (1999), S. 224-233.
- [107] Sicherheitsdatenblatt: DATEM E 472 e, 2007.
- [108] HEINDL, F., Evonik Degussa GmbH, E-Mail-Kontakt vom 23.04.2008.
- [109] FERCH, H., OELMÜLLER, R., GRISCHGL, B.: *Synthetische Kieselsäuren als Fließhilfsmittel und als Trägersubstanz*. Schriftenreihe Pigmente Nr. 31, Firmenschrift, Degussa AG, Hanau, 1995.
- [110] *Performance Silica- Füllstoffsysteme und Pigmente*. Firmenschrift, Degussa AG, Hanau
- [111] Physikalisch-chemische Kenndaten: Furnaceruße, Degussa AG, Hanau, 2000.
- [112] FERCH, H.: *AEROSIL® in Pharmazie und Kosmetik*. Schriftenreihe Pigmente Nr. 49, Firmenschrift, Degussa AG, Hanau, 1992.
- [113] AEROSIL® 200 Pharma. Ein vielseitiger Rohstoff für die pharmazeutische Industrie. Technische Information Nr. 1237, www.aerosil.com, Stand: Oktober 2003.
- [114] Produktinformation AEROSIL® R812, www.aerosil.com, Stand: Januar 2008.
- [115] Produktinformation SIPERNAT® 22S, www.degussa-fp.com, Stand: Mai 2005.
- [116] *Performance Silica, SIPERNAT®, SIDENT®*. Firmenschrift, Degussa AG, Hanau.
- [117] Produktinformation SIPERNAT® 50S; www.degussa-fp.com; Stand: Mai 2005.
- [118] MÜLLER, A.-K., RUPPEL J., DREXEL C.-P., ZIMMERMANN I.: Precipitated silica as flow regulator. *European Journal of Pharmaceutical Science* 34 (2008), S. 303-308.
- [119] Produktinformation SIPERNAT® 350; www.degussa-fp.com; Stand: Mai 2005.
- [120] *Eigenschaften von Pigmentrußen und Methoden zu ihrer Charakterisierung*. Schriftenreihe Pigmente Nr. 14, Firmenschrift, Degussa AG, Hanau, 2000.
- [121] Bedienungsanleitung COULTER® LS-Serie. Teil III Referenzhandbuch, COULTER Electronics GmbH, Krefeld, 1993.
- [122] ZIMMERMANN, I.: Möglichkeiten und Grenzen von Streulichtmeßverfahren. *Chemie Ingenieur Technik* 68 (1996), S. 422-425.
- [123] SCHATZ, P.: *Rhythmusforschung und Technik*. Stuttgart: Verlag Freies Geistesleben, 1998.
- [124] Betriebsanleitung TURBULA® T2C, Willy A. Bachofen AG, Basel, 1995.
- [125] JASER, M.: *Untersuchungen zur Wirkungsweise nanoskaliger Fließregulierungsmittel in der Tablettierung*. Universität Würzburg, Dissertation, 2006.
- [126] ALONSO, M., ALGUACIL, F.J.: Stochastic modelling of particle coating. *AIChE Journal* 47 (2001), S. 1303-1308.
- [127] ALONSO, M., SATOH, M., MIYANAMI, K.: Kinetics of fines transfer among carriers in powder coating. *Powder Technology* 59 (1998), S. 217-224.

-
- [128] BANNISTER, P., HARNBY, N.: A calorimetric technique for assessing the mixture quality of fine particle mixtures. *Powder Technology* 36 (1983), S. 275-279.
- [129] LEUTNER, D.: Universität Würzburg, Dissertation in Vorbereitung, Erscheinungsjahr voraussichtlich 2009.
- [130] *SIPERNAT[®] and AEROSIL[®] as Flow Aid and Anticaking Agent*. Technical Information T I 1351, Firmenschrift, Evonik Degussa GmbH, Hanau, 2008.