

# **Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln**

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



vorgelegt von  
Marcus Eber  
aus Oettingen i. Bay.

Würzburg 2004

eingereicht bei der Fakultät  
für Chemie und Pharmazie am:

09.03.2004

1. Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. I. Zimmermann

2. Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. F. Würthner

1. Prüfer des Promotionskolloquiums:

Prof. Dr. I. Zimmermann

2. Prüfer des Promotionskolloquiums:

Prof. Dr. F. Würthner

3. Prüfer des Promotionskolloquiums:

Prof. Dr. H. Hinrichsen

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

03.06.2004

Datum der Aushändigung der Doktorurkunde:

\_\_\_\_\_

*Meinen Eltern  
und verstorbenen Großeltern*

## Danksagung

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

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

Besonderer Dank gilt vor allem

- meinem Doktorvater, Herrn Professor Zimmermann, für seine Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit durch wertvolle Anregungen und hilfreiche Gespräche sowie für die sehr guten Arbeitsbedingungen. Sehr zu schätzen wußte ich die mir überlassene Freiheit in Planung und Durchführung der Dissertation.
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der finanziellen Sach- und Personalmittel im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Handhabung hochdisperser Pulver“ (SPP 1062).
- allen Kollegen am Lehrstuhl für das freundschaftliche Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit, insbesondere auch Herrn Dr. Walz und Herrn Dr. Zügner.
- den Firmen Cerestar Deutschland GmbH und Degussa AG, die die verwendeten Schüttgüter und Nanomaterialien freundlicherweise zur Verfügung gestellt haben.
- der Firma Krüss AG Hamburg für die Anfertigung der Kontaktwinkelmessungen.
- der Firma Beckman Coulter Krefeld, die die Durchführung von Messungen am Multisizer<sup>®</sup> 3 ermöglicht haben.
- meinen Eltern und meiner Familie für ihr Verständnis und den uneingeschränkten Rückhalt im privaten Bereich, die damit die Anfertigung dieser Dissertation erst ermöglichten.

## Publikationen

1. M. Eber und I. Zimmermann. Untersuchungen zur Effektivität von Fließregulierungsmitteln, *5. Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms "Handhabung hochdispenser Pulver" in Magdeburg*, (2002).
2. M. Eber und I. Zimmermann. Untersuchungen zur Effektivität von Fließregulierungsmitteln, *DECHEMA VDI-Fachausschuß-Tagung "Das Neue geschieht an den Grenzflächen" in Würzburg*, (2003).
3. M. Eber und I. Zimmermann. Untersuchungen zur mechanistischen Wirkungsweise hochdispenser Fließregulierungsmittel, *6. Kolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms "Handhabung hochdispenser Pulver" in Braunschweig*, (2003).
4. I. Zimmermann, M. Eber und K. Meyer. Nanomaterials as flow regulators in dry powders, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 218 (2004), 51-102.
5. M. Eber und I. Zimmermann. Effect of highly dispersed glidants on cohesive powders, *Proceedings of PARTEC 2004, International Congress for Particle Technology in Nürnberg*, (2004).



---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie und Stand der Forschung</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Fließfähigkeit von Pulvern</b>	<b>3</b>
2.1.1	Definition des Begriffs der Fließfähigkeit	3
2.1.2	Methoden zur Bestimmung der Fließfähigkeit	4
2.1.3	Verhältnis von Haftkräften zur Gravitationskraft	6
<b>2.2</b>	<b>Haftkräfte zwischen Partikeln im Haufwerk</b>	<b>7</b>
2.2.1	Van-der-Waals Kräfte	7
2.2.2	Kapillare Haftkräfte	10
2.2.3	Elektrostatische Kräfte	13
2.2.4	Vergleich der interpartikulären Kräfte zwischen Partikeln	14
<b>2.3</b>	<b>Partikuläre Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln</b>	<b>15</b>
2.3.1	Einfluß von Oberflächenrauigkeiten auf Haftkräfte	15
2.3.1.1	Rauhigkeitsmodell nach Rumpf	16
2.3.1.2	Modifiziertes Rauhigkeitsmodell nach Rumpf	17
2.3.2	Partikuläre Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln	19
2.3.3	Geometrie von Partikelkontakten in Pulvern	21
2.3.4	Drei-Punkt-Modell nach Meyer	22
<b>2.4</b>	<b>Modell der irreversiblen Adsorption von Partikeln</b>	<b>26</b>
2.4.1	Overall kinetic blocking function	27
2.4.2	Available Surface Function	28
2.4.3	Random Sequential Adsorption Modell (RSA-Modell)	29
2.4.4	Kinetik der irreversiblen Adsorption	31
<b>3</b>	<b>Arbeitshypothese</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Materialien</b>	<b>34</b>
4.1.1	Schüttgut Maisstärke Cerestar® GL 03406	34
4.1.2	Nanoskalige Fließregulierungsmittel	35
4.1.2.1	Hydrophile Aerosile®	38
4.1.2.2	Hydrophobe Aerosile®	39

4.1.2.3	Metalloxide	40
4.1.2.4	Hydrophobe Printex <sup>®</sup> -Ruße	41
<b>4.2</b>	<b>Methoden</b>	<b>43</b>
4.2.1	Charakterisierung der Materialien	43
4.2.1.1	Adsorptionsisotherme von Maisstärke und der Nanomaterialien	43
4.2.1.2	Messung von Kontaktwinkeln	45
4.2.1.3	Berechnung von Hamaker-Konstanten mittels Kontaktwinkel	46
4.2.1.4	Bestimmung des Quellungsverhaltens von Maisstärke	47
4.2.2	Herstellung der binären Mischungen	49
4.2.3	Zugspannungstester	49
4.2.3.1	Aufbau und Funktionsprinzip	49
4.2.3.2	Durchführung und Auswertung der Messungen	50
4.2.3.3	Berechnung der Zugspannungen	52
4.2.4	Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962	53
4.2.5	Rasterkraftmikroskop Nanoscope <sup>®</sup> MultiMode <sup>®</sup>	53
4.2.5.1	Aufbau und Prinzip des Rasterkraftmikroskops	54
4.2.5.2	Betriebsarten der Rasterkraftmikroskopie	57
4.2.5.2.1	Contact Mode	57
4.2.5.2.2	TappingMode <sup>®</sup>	57
4.2.5.2.3	Phase Imaging	58
4.2.5.2.4	Kraft-Abstands-Kurven	59
4.2.5.3	AFM-Cantilever und Meßspitzen	61
4.2.5.3.1	Bestimmung der Federkonstanten von AFM-Spitzen	61
4.2.5.3.2	Colloidal Probe Technique und Silanierung von AFM-Spitzen	62
4.2.5.3.3	Tip Deconvolution und Auto-Tip Qualification	64
4.2.5.4	Funktionen der Rasterkraftmikroskopie	65
4.2.5.4.1	Bestimmung von Adsorbaten mittels „Grain Size Average“	65
4.2.5.4.2	Bestimmung von Oberflächenrauigkeiten mittels „Roughness“	66
4.2.5.4.3	Bestimmung der interpartikulären Haftkräfte durch Force-Volume-Scans	67
4.2.5.4.4	Bestimmung der Wasserfilmschichtdicken auf Maisstärkepartikeln	67
4.2.5.5	Feuchtigkeitskontrolle mittels akustischem Feuchtesensor	69
<b>4.3</b>	<b>Statistische Auswertung der Meßreihen</b>	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>71</b>
<b>5.1</b>	<b>Physikochemische Charakterisierung der Materialien</b>	<b>71</b>
5.1.1	Adsorptionsisotherme von Feuchtigkeit	71
5.1.2	Kontaktwinkelmessungen gegen Wasser	73
5.1.3	Hamakerkonstanten der Materialien	73

---

<b>5.2</b>	<b>Zugspannungsergebnisse der binären Mischungen</b>	<b>74</b>
5.2.1	Hydrophile Aerosile®	75
5.2.2	Hydrophobe Aerosile®	76
5.2.3	Metalloxide	77
5.2.4	Hydrophobe Printex®-Ruße	78
<b>5.3</b>	<b>Adsorption der Nanomaterialien auf Maisstärke</b>	<b>79</b>
5.3.1	Adsorption der hydrophilen Aerosile® auf Maisstärke	80
5.3.2	Adsorption der hydrophoben Aerosile® auf Maisstärke	81
5.3.3	Adsorption der Metalloxide auf Maisstärke	82
5.3.4	Adsorption der Printex®-Ruße auf Maisstärke	83
<b>5.4</b>	<b>Oberflächenbelegung durch Nanopartikel</b>	<b>84</b>
5.4.1	Bestimmung der maximalen Oberflächenbelegung	84
5.4.2	Approximation der Oberflächenbelegung mittels RSA-Modell	85
5.4.2.1	Hydrophile Aerosile®	86
5.4.2.2	Hydrophobe Aerosile®	87
5.4.2.3	Metalloxide	88
5.4.2.4	Hydrophobe Printex®-Ruße	89
<b>5.5</b>	<b>Oberflächenrauigkeit durch Adsorption von Nanopartikeln</b>	<b>90</b>
5.5.1	Hydrophile Aerosile®	90
5.5.2	Hydrophobe Aerosile®	91
5.5.3	Metalloxide	91
5.5.4	Hydrophobe Printex®-Ruße	92
<b>5.6</b>	<b>Interpartikuläre Haftkräfte in Abhängigkeit der Umgebungsfeuchte</b>	<b>93</b>
5.6.1	Einfluß der Umgebungsfeuchte auf Schüttgutpartikel	93
5.6.1.1	Quellungsverhalten der Maisstärke (Swelling)	93
5.6.1.2	Kondensation von Wasserfilmschichten auf Maisstärke	94
5.6.2	Haftkraftmessungen in Abhängigkeit der relativen Feuchte	95
5.6.2.1	Maisstärke	95
5.6.2.2	Hydrophile Nanomaterialien: Binäre Mischungen mit Aerosil® 300	96
5.6.2.3	Hydrophobe Nanomaterialien: Binäre Mischungen mit Printex® 95	97

---

<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>98</b>
<b>6.1</b>	<b>Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von hochdispersen Fließregulierungsmitteln</b>	<b>98</b>
6.1.1	Zugspannungsverlauf der binären Mischungen	98
6.1.2	Potenz von hochdispersen Fließregulierungsmitteln	100
<b>6.2</b>	<b>Adsorption der Nanopartikel</b>	<b>102</b>
6.2.1	Zerkleinerung der Nanopartikel während des Mischvorgangs	102
6.2.2	Approximation der Oberflächenbelegung mittels RSA-Modell	105
6.2.3	Maximale Oberflächenbelegung und RSA-Regressionskonstante	107
6.2.4	Geschwindigkeit der Adsorption der Nanopartikel	108
<b>6.3</b>	<b>Oberflächenbelegung und Oberflächenrauigkeit</b>	<b>111</b>
6.3.1	Korrelation zwischen Zugspannung und Oberflächenbelegung	111
6.3.2	Korrelation zwischen Zugspannung und Oberflächenrauigkeit	113
<b>6.4</b>	<b>Einfluß der Umgebungsfeuchte auf die Potenz von Fließregulierungsmitteln</b>	<b>116</b>
6.4.1	Interpartikuläre Haftkräfte zwischen Maisstärke-Teilchen	116
6.4.2	Hydrophile Fließregulierungsmittel: Binäre Mischung mit Aerosil® 300	117
6.4.3	Hydrophobe Fließregulierungsmittel: Binäre Mischung mit Printex® 95	119
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>122</b>
<b>8</b>	<b>Summary</b>	<b>128</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>133</b>
9.1	Berechnung von Adhäsions- und Gravitationskräften der Nanopartikel-Adsorbate	133
9.2	Oberflächenbelegung am Zugspannungsminimum	134
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>135</b>

## Formelzeichen

---

$a_w$	Wasseraktivität [-]
$A$	Hamaker-Konstante [J]
$A_M$	Fläche des Meßkörpers [m <sup>2</sup> ]
$B$	Breite des Cantilevers [m]
$B_0(\Theta)$	Blocking Funktion
$c_{1,2}$	Konstanten des GAB-Modells [-]
$c_s$	Schallgeschwindigkeit [m·s <sup>-2</sup> ]
$C$	spezifische isobare Wärmekapazität [kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$d$	Dimension [-] bzw. Abstand [m]
$D$	Dicke des Cantilevers [m]
$D_0$	Gleichgewichtsabstand [m]
$e$	Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ [C]
$E$	Elastizitätsmodul [Pa]
$f_c$	Schüttgutfestigkeit [Pa]
$ff_c$	Fließfähigkeit nach Jenike [-]
$F$	Kraft [N]
$F_E$	Maximalkraft im Punkt E [N]
$F_F$	Gewichtskraft der anhaftenden Pulverschicht im Punkt F [N]
$F_G$	Gewichtskraft [N]
$F_{vdw}$	van-der-Waals-Kraft [N]
$g$	Gravitationskonstante $g = 9,81$ [m·s <sup>-2</sup> ]
$h$	Plank'sches Wirkungsquantum $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ [J·s]
$h_K$	Höhe des Schüttgutkegels [m]
$H$	Haftabstand [m]
$j$	Partikelflux
$k$	Federkonstante [N·m <sup>-1</sup> ] bzw. RSA-Regressionskonstante [-]
$L$	Länge des Cantilevers [m]
$m$	Masse [kg]
$M$	molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]
$n(\delta_a)$	Anzahl der Partikel in der Grenzschicht [-]
$n$	Anzahl [-]
$N$	Partikelkonzentration [m <sup>-2</sup> ]
$\Delta P$	Laplace-Druckdifferenz [Pa]
$p_0$	Sättigungsdampfdruck des Wassers [Pa]

---

$p_{\text{H}_2\text{O}}$	Partialdampfdruck des Wassers [Pa]
$Q$	Ladung [C]
$r\text{H}$	relative Feuchtigkeit [%]
$r$	Radius der Oberflächenrauigkeit [m]
$r_K$	Radius des Schüttkegels [m]
$r_{1,2}$	Krümmungsradien [m]
$R$	allgemeine Gaskonstante $R = 8,315 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
$R_{1,2}$	Radius des Schüttgutpartikels 1 bzw. 2 [m]
$R_q$	RMS-Rauhigkeit [nm]
$\Delta R$	Widerstandsänderung [ $\Omega$ ]
$S_g$	charakteristische Querschnittfläche eines Partikels [ $\text{m}^2$ ]
$t$	Mischdauer [min]
$t_{\text{min}}$	notwendige, erforderliche Mischdauer [min]
$t_{\text{Zunahme}}$	Mischdauer bis zum Wiederanstieg der Zugspannungen [min]
$T$	absolute Temperatur [K]
$v, V$	Volumen [ $\text{m}^3$ ]
$V_m$	Molvolumen einer Flüssigkeit [ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$W$	Wechselwirkungspotential [J]
$x_1$	halber Abstand zwischen zwei adsorbierten Oberflächenrauigkeiten [m]
$z_{1,2}$	Wertigkeit des Ions 1 bzw. 2 [-]
$\Delta z$	Auslenkung des Cantilevers [m]
$Z$	Höheninformation [m]

## Formelzeichen

---

$\alpha$	halber Innenwinkel eines gleichseitigen Dreiecks $\alpha = 30$ [°]
$\alpha_B$	Böschungswinkel [°]
$\gamma$	Grenzflächenspannung [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante im Vakuum $\epsilon_0 = 8,85\cdot 10^{-12}$ [ $\text{C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\theta$	Kontaktwinkel [°]
$\Theta$	Oberflächenbelegung [-]
$\Theta_{\max}$	maximale Oberflächenbelegung [-]
$\mu$	Dipolmoment [ $\text{C}\cdot\text{m}$ ]
$\nu$	charakteristische Frequenz [ $\text{s}^{-1}$ ]
$\pi$	Kreiszahl $\pi = 3,14..$
$\rho$	Feststoffdichte [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$\sigma$	Zugspannung [Pa]
$\sigma_1$	vertikale Verfestigungsspannung [Pa]
$\sigma_{\text{solid}}^{\text{LW}}$	Lifshitz-van-der-Waals-Komponente [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\sigma_{\min}$	Zugspannungsminimum [Pa]
$\phi$	Öffnungswinkel [°]
$\chi_i$	Massengehalte der Komponenten [g/kg]
$\omega_0$	Resonanzfrequenz [Hz]
$\hbar \varpi$	Lifshitz-van-der-Waals-Konstante [eV]



# 1 Einleitung

Die Fließeigenschaft von Pulvern hat große industrielle Bedeutung und spielt nicht zuletzt im Rahmen der pharmazeutischen Entwicklung neuer Arzneimittel eine wichtige Rolle. Im Hinblick auf die Anforderungen der internationalen Arzneibücher an die Dosiergenauigkeit von Tabletten und Kapseln muß daher eine gleichbleibend gute Verarbeitung der überwiegend kohäsiven Schüttgüter sichergestellt werden.

Um optimal fließende Pulvermischungen zu erhalten, werden seit Jahrzehnten sogenannte Fließregulierungsmittel zugesetzt wie zum Beispiel Aerosil<sup>®</sup> 200. Diese hochdispersen Nanopartikel adsorbieren an die Oberfläche der Schüttgüter und vermindern in der Folge die zwischen ihnen wirksamen Haftkräfte. Diese Wechselwirkungen zwischen Partikeln sind allgegenwärtig und aus ihrer gezielten Modifizierung ergeben sich Pulvermischungen mit neuen Eigenschaften. Dies ermöglicht unter anderem die Optimierung von Pulverinhalatoren mit gesteuerter Freisetzung des adsorbierten Wirkstoffs (z. B. Salmeterol) vom Trägermaterial Lactose [1].

Die Bedeutung der interpartikulären Haftkräfte ist allerdings nicht auf Pulveranwendungen beschränkt, sondern hat darüber hinaus große praktische Relevanz bei biotechnologischen Anwendungen und in der Natur selbst (z. B. Gecko und Lotusblüten-Effekt [2,3]). Bereits die alten Ägypter waren bemüht, die wirksamen Kräfte zwischen Körpern gedanklich zu fassen. Dies belegt eine Hieroglyphe aus dem Jahre 1200 v. Chr. (Abbildung 1).

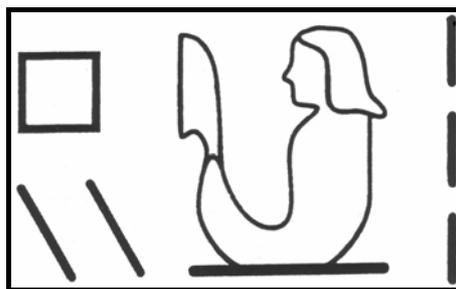


Abbildung 1.  
Altägyptische Hieroglyphe „Kraft“ [4].

Sie stellt eine Gestalt mit einem Messer dar und personifiziert damit den Begriff der „Kraft“ als göttliche Macht. Diese früheste Vorstellung von Kraft läßt sich bis zur 19. Dynastie zurückverfolgen. Anfänglich wurde „Kraft“ als eine Gottheit verehrt, später als etwas Strahlendes des Himmels, abgesandt von einer Gottheit, um die Geschicke der Erde zu

lenken. Aus diesem Begriff der „strahlenden Kraft“ entwickelte sich die Vorstellung von Kraftfeldern zwischen Körpern [4].

Obwohl man sich der fundamentalen Bedeutung der interpartikulären Haftkräfte durchaus schon lange bewußt ist, so sind dennoch keine Richtlinien zur gezielten Entwicklung optimal fließfähiger Schüttgüter etabliert. Die bisherigen Lösungsansätze zur Verbesserung der Fließeigenschaften von kohäsiven Pulvern beruhen vorwiegend auf empirischem Datenmaterial. Häufig geht dieses auf das derzeit noch immer übliche „trial and error“-Verfahren zurück.

Dies liegt darin begründet, daß zu den verwendeten Nanomaterialien selbst noch immer sehr wenige wissenschaftliche Daten vorliegen. Damit fehlt eine wichtige Voraussetzung, um ihre partikuläre Wirkungsweise als Fließregulierungsmittel zu verstehen und modellhaft beschreiben zu können.

Die vorliegende Arbeit soll deshalb dazu beitragen, weitere Erkenntnisse zum Mechanismus dieser hochdispersen Nanomaterialien zu gewinnen. Besonders Augenmerk gelegt werden soll hierbei auf ihre Zerkleinerung während des Mischvorgangs und auf ihre anschließende Adsorption auf der Oberfläche der Schüttgutpartikel. Letztlich determinieren diese beiden voneinander abhängigen Vorgänge die Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der untersuchten Nanomaterialien. Abschließend soll weiterhin die Frage beantwortet werden, wie die Fließfähigkeit von kohäsiven Schüttgütern auch bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit gewährleistet werden kann und welche Fließregulierungsmittel hierfür geeignet sind.

## 2 Theorie und Stand der Forschung

Die Darstellung des aktuellen Forschungsstands soll die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Wirkungsweise von hochdispersen Fließregulierungsmitteln zusammenfassen.

### 2.1 Fließfähigkeit von Pulvern

#### 2.1.1 Definition des Begriffs der Fließfähigkeit

Im allgemeinen wird ein Schüttgut als „gut fließfähig“ bezeichnet, wenn das Pulver ohne mechanische Förderung zum freien Fließen gebracht werden kann. Dagegen neigen „schlecht fließende“ Schüttgüter zu unregelmäßigem und abruptem Ausfließen aus Öffnungen. Des Weiteren haben sie die Tendenz, sich während Lagerung und Transport zu verfestigen („caking“) [5].

Anstelle dieser qualitativen Beschreibung führte Jenike die Kennzahl der Fließfähigkeit  $ff_c$  zur exakten Charakterisierung von Schüttgütern ein [6]. Diese ist definiert als das Verhältnis der vertikalen Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  zu der durch sie bewirkten Schüttgutfestigkeit  $f_c$  [7]:

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (2.1)$$

$ff_c$	Fließfähigkeit
$\sigma_1$	Verfestigungsspannung [Pa]
$f_c$	Schüttgutfestigkeit [Pa]

Mit Hilfe dieser Größe können Schüttgüter entsprechend ihrer Fließfähigkeit klassifiziert werden:

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

## 2.1.2 Methoden zur Bestimmung der Fließfähigkeit

Als Maß für die Fließfähigkeit von Pulvern ist vor allem im Bereich der pharmazeutischen Literatur eine Vielzahl von Methoden bekannt, von denen hier lediglich eine Auswahl wiedergegeben werden kann [7]. Sie erlauben jedoch in überwiegender Mehrzahl nur eine schnelle, qualitative Beurteilung des Fließverhaltens wie im Falle der apparativ einfachen Bestimmung des Böschungswinkels [8-11]. Der Böschungswinkel ergibt sich aus der Höhe und dem Radius eines Schüttkegels, der sich beim Auslaufen des Schüttgutes aus einem Trichter bildet (Gleichung 2.2). Je flacher dieser Schüttkegel und je kleiner der resultierende Böschungswinkel  $\alpha_B$ , desto besser fließt das Probenmaterial.

$$\tan \alpha_B = \frac{h_K}{r_K} \quad (2.2)$$

$\alpha_B$	Böschungswinkel [°]
$h_K$	Höhe des Schüttkegels [m]
$r_K$	Radius des Schüttkegels [m]

Ähnliche Verfahren wie die Bestimmung des modifizierten Abrutschwinkels („ramp-avalanching method“) nach [12] oder die Messung der Auslaufgeschwindigkeit aus einem normierten Trichter (Europäisches Arzneibuch) sind ebenso Konventionsmethoden. Sie hängen in einem hohen Maße von den Geräteparametern und Materialeigenschaften ab. Sie erlauben lediglich vergleichende Aussagen, jedoch keinerlei quantitative Rückschlüsse auf die wirksamen interpartikulären Haftkräfte im Schüttgut; nichtsdestotrotz finden sie breite Anwendung in der aktuellen Literatur [7-16].

Sehr viel empfindlichere Messungen am Partikelkollektiv erlaubt hingegen der Pulvertrichter nach Weigand [17] zur Bestimmung der ausgelaufenen Pulvermasse pro Zeit als Maß für die Fließgeschwindigkeit. Diese Methode wurde in Analogie zum Pulver-Rheometer [18] durch das Einbringen von differenzierten Röhrelementen [19] weiter modifiziert und instrumentiert. Damit erlaubt sie Rückschlüsse auf die wirksamen Brückenkräfte im Schüttgut dank der gleichzeitigen Erfassung von Drehmoment und ausgeflossener Pulvermasse.

Einen grundsätzlich anderen Ansatz beschreibt die Bestimmung von Haftkräften zwischen Partikeln und einer Platte (Kugel-Platte-Modell). Mittels der „impact-separation-method“ nach Otsuka [20-22] bzw. mittels der Zentrifugenmethode [23-25] wird diejenige mittlere Kraft bestimmt, die notwendig ist, um 50% der auf einer Oberfläche adsorbierten Partikel abzulösen. Die prinzipiell ähnliche Vibrationsmethode führt infolge der definiert schwingenden Oberfläche ebenso zur Ablösung der Partikel [26,27].

Dieses Kugel-Platte-Modell gibt jedoch die wahren Gegebenheiten in Schüttgütern nur für Ausnahmefälle (z. B. pneumatisches Fördern) exakt wieder. Die Kontakte zwischen den einzelnen Partikeln bleiben dabei unberücksichtigt. Dies gelingt erst durch den Übergang auf das Kugel-Kugel-Modell, so daß quantitative Aussagen über die interpartikulären Haftkräfte innerhalb eines Partikelkollektivs möglich werden.

Am weitesten verbreitet hierfür ist die Jenike-Scherzelle [6,7,28-33] zur Bestimmung der Fließfähigkeit  $ff_c$  (siehe Abschnitt 2.1.1). Mittels dieser Methode kann die Kohäsion eines Schüttgutes bestimmt werden, die angibt, welche Schubspannung maximal übertragen werden kann, wenn keine Normallast auf das Pulverbett wirkt. Aus dem Wert der Kohäsion kann dann die interpartikuläre Haftkraft berechnet werden, vorausgesetzt, daß alle Partikel monodispers und ideal kugelförmig sind [34,35]. Um auch Messungen bei sehr kleinen, praxisrelevanten Verfestigungsspannungen von unter 500 Pa zu ermöglichen [31], wurde die Ring-Scherzelle entwickelt [36].

Für Messungen an nahezu unverdichteten Pulvern steht der Zugspannungstester nach Schweiger und Anstett zur Verfügung [29,37]. Dieser basiert auf den Meßapparaturen nach Fukuzawa [38], Fukuoka [39] und Schmidt [40]. Hierbei wird diejenige Kraft bestimmt, die notwendig ist, um zwei Pulverschichten vertikal voneinander zu trennen, und wird auf die Fläche der Pulverschicht bezogen. Für gleichgroße kugelförmige Partikel in hexagonaler Anordnung können aus der Zugspannung die interpartikuläre Haftkräfte zwischen zwei Pulverschichten berechnet werden [37].

Erst die moderne Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) nach Binnig [37,41,42] erlaubt eine unmittelbare experimentelle Messung der interpartikulär wirksamen Haftkräfte zwischen Einzelpartikeln (siehe Abschnitt 4.2.5). Die auf Ducker [43] zurückgehende „colloidal probe technique“ bietet die Möglichkeit, Haftkräfte bis hinab zu Piconewton zwischen beliebigen Materialien zu messen [44] und so die ursächlichen physikalischen Wechselwirkungen in Pulvern zu quantifizieren.

Zum Verständnis der partikulären Wirkungsweise der fließfähigkeitsverbessernden Nanopartikel ist es daher sinnvoll, sowohl die Eigenschaften des Partikelkollektivs mit Hilfe des Zugspannungstesters zu untersuchen, als auch direkt die interpartikulären Haftkräfte am Rasterkraftmikroskop zu bestimmen.

### 2.1.3 Verhältnis von Haftkräften zur Gravitationskraft

Für die Fließfähigkeit eines Schüttgutes und dessen entsprechende Klassifizierung ist nicht die absolute Größe der Haftkräfte zwischen den Schüttpartikeln entscheidend. Vielmehr bestimmt das Verhältnis der interpartikulären Haftkräfte zu der Gewichtskraft der Partikel das Fließverhalten. Demgemäß sind Schüttgüter immer dann frei fließend, wenn die Gewichtskraft der Partikel ihre interpartikulären Haftkräfte übertrifft. Werden ideal kugelförmige Teilchen und Monodispersität vorausgesetzt, so gilt für die Gewichtskraft  $F_G$  eines Schüttgut-Teilchens:

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

$F_G$	Gewichtskraft eines Partikels [N]
$R$	Partikelradius [m]
$\rho_s$	Feststoffdichte [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$g$	Gravitationskonstante 9,81 [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ]

Während die Gewichtskraft der Partikel mit der dritten Potenz des Radius zunimmt, steigen die interpartikulären Haftkräfte nur linear zum Partikelradius an. Entsprechend nimmt das Verhältnis der Haftkräfte zur Gewichtskraft für kleiner werdende Partikel weiter zu, und es resultieren schlecht fließende, kohäsive Pulver [45,46]. Dagegen zeigen trockene, grobe Schüttgüter ab einer mittleren Korngröße von ca. 1 mm keinerlei kohäsive Eigenschaften mehr und sind frei fließend [47].

Die wirksamen Haftkräfte zwischen den Partikeln werden aber nicht allein von deren Größe bestimmt; sie hängen auch von der Oberflächenform ab. Rumpf beobachtete diesen Zusammenhang an Partikeln mit rauen Oberflächen, die besser fließen als Partikel mit glatten Oberflächen [48]. Des weiteren spielen die Kontaktgeometrie und die Packungsdichte der Teilchen eine Rolle [49,50]. Die steigende Anzahl von Kontaktpunkten erhöht die Gesamthaftkraft und wirkt sich somit nachhaltig auf die Fließfähigkeit des Pulvers aus [51]. Ferner muß jedoch auch berücksichtigt werden, daß im allgemeinen keine einheitliche, definierte Partikelgröße vorliegt, sondern eine mehr oder weniger breite Größenverteilung aus Grob- und Feingut; deren Verhältnis bestimmt das Fließverhalten des Schüttgutes entscheidend [52].

Letztlich können auch äußere Faktoren wie Luftfeuchte [30,53] und Temperaturschwankungen [54] das Fließverhalten negativ beeinflussen, wenn sich Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln bei erhöhter Feuchtigkeit ausbilden [5,15,55].

## 2.2 Haftkräfte zwischen Partikeln im Haufwerk

Im vorangehenden Abschnitt wurde bereits aufgezeigt, wie das Zusammenspiel zwischen Gravitation und interpartikulären Haftkräften die Fließfähigkeit von Pulvern determiniert. Daher soll im folgenden die unterschiedliche Natur dieser wirksamen Haftkräfte innerhalb des Partikelkollektivs differenziert dargestellt werden. Nach Krupp ist diese Haftkraft als die im Schwerpunkt eines Partikels angreifende minimale Kraft definiert, die zur Trennung der Verbindung von Partikel und Substrat erforderlich ist [56].

Insbesondere van-der-Waals-Kräfte sind stets vorhanden und bestimmen in trockenen Pulvern die Haftkräfte auch ohne direkten Kontakt zwischen Partikeln. Hinzu kommen neben formschlüssigen Bindungen gegebenenfalls elektrostatische Wechselwirkungen sowie Kapillarkräfte in Gegenwart von kondensierbaren Flüssigkeiten im Pulver [45,48,57]. Dagegen spielen die magnetische Anziehung und Valenzkräfte im Rahmen der Fließfähigkeit von Pulvern nur eine sehr untergeordnete, vernachlässigbare Rolle [1].

Wirken darüber hinaus äußere Anpreßkräfte auf das Schüttgut sein, so nehmen die interpartikulären Haftkräfte zu. Neben der zunehmenden Anzahl der Partikelkontakte kommt es zur Deformation der jeweiligen Kontaktflächen zwischen den Partikeln. Somit erhöht sich die pro Partikelkontakt resultierende Haftkraft.

### 2.2.1 Van-der-Waals Kräfte

Van-der-Waals-Kräfte gehen auf Schwankungen der Elektronendichte in Molekülen zurück und stellen eine Gruppe von Wechselwirkungen zwischen Neutalmolekülen dar. Diese Wechselwirkungen sind stets existent und unabhängig vom Aggregatzustand der Materie; sie bewirken immer eine Anziehung und sind daher immer negativ.

Das Gesamtwechselwirkungspotential zwischen zwei betrachteten Körpern ergibt sich als Summe von anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen [47]. Aufgrund der Bornschen Abstoßung [58] resultiert ein minimaler Haftabstand von 0,4 nm für kolloidale Partikel im Vakuum nach Krupp [4,56]. Für diesen minimalen Kontaktabstand erreicht die Haftkraft zwischen zwei Körpern ihren Maximalwert.

Die van-der-Waals-Kraft weist nur eine kurze Reichweite von ca. 100 nm auf und nimmt zur sechsten Potenz des Abstands  $H$  zwischen zwei betrachteten Molekülen sehr schnell ab (vgl.

Abschnitt 2.2.4). Bei Abständen von mehr als 100 nm geht das Wechselwirkungspotential der London'schen Dispersionkraft sogar auf die siebte Potenz des Molekülabstands über. Dies liegt im Retardierungseffekt auf die van-der-Waals-Kraft begründet, der auf der Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen zwischen den in Wechselwirkung stehenden Dipolen beruht [59].

Das Gesamtwechselwirkungspotential  $\beta_{11}$  setzt sich aus den Anteilen der drei verschiedenen Potentialkomponenten  $W$  der intermolekularen Wechselwirkungskraften zusammen [47]:

Potentialkomponente	Wechselwirkung zwischen	Potential $W$
<b>Keesom-Anteil</b>	frei rotierenden permanenten Dipolen	$\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot kT}$
<b>Debye-Anteil</b>	permanentem und induziertem Dipol	$\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2}$
<b>London-Anteil</b>	wechselseitig induzierten Dipolen	$\frac{3}{4} \cdot \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2}$

Tabelle 1.

Potentialkomponenten des Gesamtpotentials der van-der-Waals-Wechselwirkung.

(Wechselwirkungspotential  $W$  [ $\text{J}\cdot\text{m}^6$ ]; Polarisierbarkeit  $\alpha$  [ $\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$ ]; Dipolmoment  $\mu$  [ $\text{C}\cdot\text{m}$ ]; Kreiszahl  $\pi = 3,14\dots$ ; Dielektrizitätskonstante im Vakuum  $\epsilon_0 = 8,85\cdot 10^{-12}$  [ $\text{C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ]; Boltzmann-Konstante  $k = 1,38\cdot 10^{-23}$  [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ]; absolute Temperatur  $T$  [K]; Plank'sches Wirkungsquantum  $h = 6,63\cdot 10^{-34}$  [J·s]; charakteristische Frequenz des Materials  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ]).

Um die freien Energien der van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen makroskopischen Körpern zu berechnen, wird entweder die Theorie nach Hamaker oder der Ansatz nach Lifshitz angewandt.

Die **mikroskopische Theorie nach Hamaker**, de Boer und London [56] geht von den Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen bzw. Molekülen aus. Die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei makroskopischen Partikeln ergibt sich demnach durch Integration aller Wechselwirkungen zwischen allen Molekülen, die die Partikel aufbauen (Additivität der paarweisen Wechselwirkungen). Die makroskopischen Materialeigenschaften der beiden betrachteten Körper gehen in die sogenannte Hamaker-Konstante  $A$  ein, deren Größe zwischen  $10^{-20}$  bis  $10^{-18}$  J für Feststoffe beträgt [60,61]. Diese Hamaker-Konstante kann über das Ionisierungspotential und die Dielektrizitätskonstante des Materials [62] ermittelt werden, sowie durch Kontaktwinkelmessungen an Diiodmethan (vergleiche auch Abschnitt 5.1.3). In Abhängigkeit der verschiedenen Geometrien von makroskopischen Körpern ergeben sich für die beiden wechselwirkenden Körper unterschiedliche

Wechselwirkungspotentiale  $W$ . Durch Ableitung dieser Wechselwirkungspotentiale nach dem Haftabstand  $H$  zwischen den beiden Partikeln werden die jeweiligen van-der-Waals-Kräfte erhalten (siehe Gleichung 2.4):

$$F_{vdW} = -\frac{dW}{dH} \quad (2.4)$$

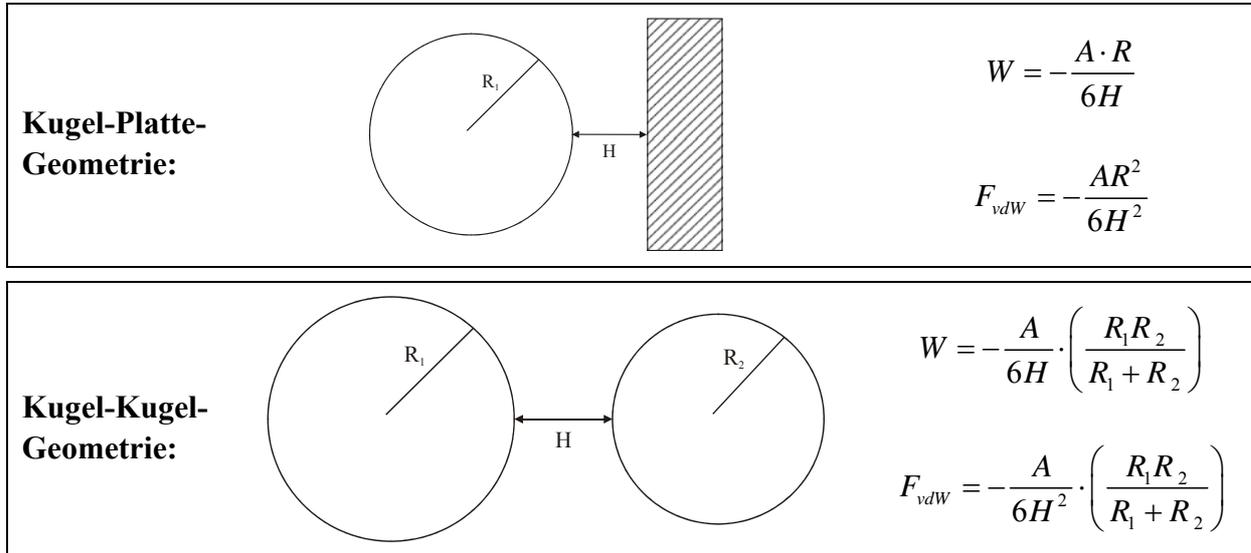


Abbildung 2.

Potentiale  $W$  der van-der-Waals-Wechselwirkungen und entsprechende van-der-Waals-Kräfte  $F_{vdW}$  für Kugel-Platte- und Kugel-Kugel-Geometrie mit den Radien  $R_1$  und  $R_2$  in Abhängigkeit des Haftabstands  $H$ .

Dagegen beschreibt der **makroskopische Ansatz nach Lifshitz** die Wechselwirkungen zwischen makroskopischen Körpern unter Zuhilfenahme von deren spektroskopischen Eigenschaften [63]. Aus dem komplexen Anteil der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante des jeweiligen Materials kann die sogenannte Lifshitz-van-der-Waals-Konstante  $\hbar\varpi$  berechnet werden. Zwischen dieser und der obigen Hamaker-Konstante besteht der in Gleichung 2.5 wiedergegebene Zusammenhang:

$$\hbar\varpi = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot A \quad (2.5)$$

$\hbar\varpi$	Lifshitz-van-der-Waals-Konstante [eV]
$\pi$	Kreiszahl 3,14...
$A$	Hamaker-Konstante [J]

Lifshitz berechnet daraus die Wechselwirkungskraft für das Modell Platte-Platte. Dieser makroskopische Ansatz wurde von Krupp auf die Kugel-Platte-Geometrie und Kugel-Kugel-Geometrie übertragen [56]. Die Anwendung des makroskopischen Ansatzes nach Lifshitz auf reale Systeme ist jedoch nur schwer übertragbar, so daß im allgemeinen der Ansatz nach Hamaker bevorzugt wird.

## 2.2.2 Kapillare Haftkräfte

Selbst in ursprünglich trockenen Pulvern kann im Kontakt mit Luft – in Abhängigkeit von der relativen Umgebungsfeuchte – Adsorption von Feuchtigkeit beobachtet werden. Allerdings ist unter normalen atmosphärischen Umgebungsbedingungen im allgemeinen davon auszugehen, daß diese adsorbierten Flüssigkeitsschichten hinreichend dünn sind. Dementsprechend sind diese adsorbierten Flüssigkeitsmoleküle noch nicht frei beweglich, so daß diese Schüttgüter dennoch als trocken betrachtet werden.

Bei erhöhtem Dampfdruck – entsprechend höherer Luftfeuchtigkeit – kommt es zu fortschreitender heterogener Nukleation von Flüssigkeit in engen Rissen oder Poren, sofern es sich um benetzende Flüssigkeiten handelt bzw. um Flüssigkeiten, die mit der Feststoffoberfläche kleine Kontaktwinkel bilden. Letztlich resultiert eine flüssige Phase auf den Schüttgutpartikeln (siehe Abbildung 3):



Abbildung 3.

Ausbildung von Flüssigkeitsmenisken zwischen zwei raunen Partikeln infolge von kapillarer Kondensation [64].

Die Kelvin-Gleichung beschreibt diese Kondensation in Kapillaren, Poren oder Partikelzwischenräumen in Abhängigkeit vom Dampfdruck. Im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts gibt sie den Zusammenhang zwischen den Krümmungsradien ( $1/r_1 + 1/r_2$ ) der Flüssigkeitsmenisken und dem relativen Dampfdruck  $p/p_{\text{sat}}$  der Flüssigkeit - im Falle von Wasser der relativen Feuchte – wieder [4,65-67]. Ihre Gültigkeit wurde für mehrere Flüssigkeiten und Krümmungsradien bis hin zu wenigen Nanometern von 3-4 nm bestätigt [65,68-72].

$$RT \cdot \ln \frac{p}{p_{\text{sat}}} = \gamma \cdot V_m \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.6)$$

$r_1, r_2$	Krümmungsradien des Flüssigkeitsmeniskus [m]
$p$	Partialdampfdruck [Pa]
$p_{\text{sat}}$	Sättigungsdampfdruck [Pa], für Wasser $p_{\text{sat}} = 3,17$ [kPa] bei 25 °C [73]
$\gamma$	Oberflächenspannung [ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ], für Wasser $\gamma = 72,0$ [ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ] bei 25 °C [73]
$V_m$	Molvolumen der Flüssigkeit [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ], für Wasser $V_m = 18$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] bei 25 °C
$R$	allgemeine Gaskonstante mit 8,315 [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
$T$	absolute Temperatur [K]

Entsprechend kann es bei sehr geringen Kontaktabständen  $H$  zwischen zwei Partikeln und bei genügend hoher Luftfeuchtigkeit zur Kondensation von Wasser im Zwischenraum der Kontaktzone kommen. Es bildet sich ein Flüssigkeitszwickel aus [74] (Abbildung 4).

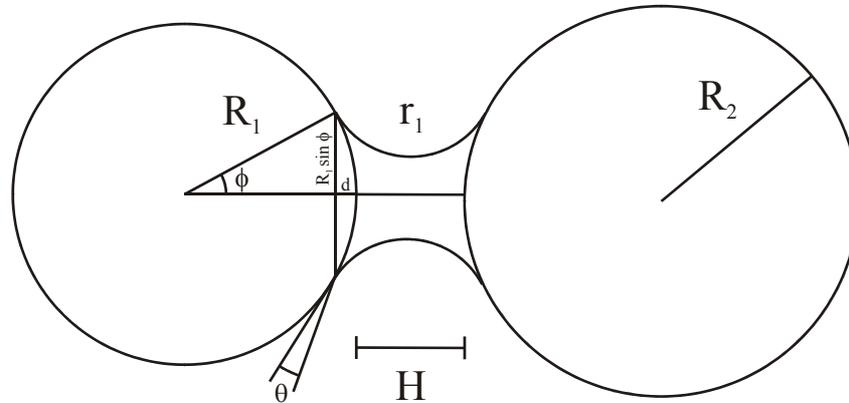


Abbildung 4.

Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei kugelförmigen Partikeln der Radien  $R_1$  und  $R_2$  mit dem Krümmungsradius  $r_1$  des Meniskus ( $r_2$  als der kleinste Durchmesser der Flüssigkeitsbrücke).

Aus der Krümmung (mit den Krümmungsradien  $1/r_1$  und  $1/r_2$ ) der beiden Menisken ergibt sich entsprechend der Young-Laplace Gleichung (Gleichung 2.7) eine negative Druckdifferenz  $\Delta P$ , so daß die beiden Partikel angezogen werden und als Konsequenz die Kapillarkraft (Meniskuskraft) resultiert. Der kapillare Unterdruck  $\Delta P$  resultiert aus der Differenz zwischen dem Druck  $P_{\text{liquid}}$  innerhalb der flüssigen Phase und dem Druck  $P_{\text{vapor}}$  innerhalb der gasförmigen Phase:

$$\Delta P = \gamma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.7)$$

$\Delta P$	Laplace-Druckdifferenz [Pa]
$\gamma$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$r_1, r_2$	Krümmungsradien [m]

Ausgehend vom Kugel-Platte-Modell nach Israelachvili [4] ergibt sich die Kapillarkraft zwischen zwei kugelförmigen Partikeln in Abhängigkeit vom Partikelabstand  $H$  aus der Änderung der gesamten freien Oberflächenenergie  $W_{\text{tot}}$ . An die Stelle des Radius  $R$  tritt hierbei der sogenannte reduzierte Radius der beiden kugelförmigen Partikel (vgl. [75]):

$$W_{\text{tot}} \approx 2\pi \cdot R^2 \cdot \sin^2 \phi \cdot (\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SV}}) + \text{konst.} + \text{geringe Beiträge} \quad \text{mit} \quad R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.8)$$

$W_{\text{tot}}$	gesamte freie Oberflächenenergie [J]
$R_1, R_2$	Radius von Partikel 1 bzw. Partikel 2 [m]
$\phi$	Öffnungswinkel [°]
$\gamma_{\text{SL}}$	Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\gamma_{\text{SV}}$	Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\theta$	Kontaktwinkel der Flüssigkeit [°]

Durch Ableitung der gesamten freien Oberfläche nach dem Partikelabstand  $H$  wird die wirksame Kapillarkraft  $F$  erhalten:

$$F = -\frac{dW_{tot}}{dH} = 4\pi \cdot \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 \cdot \phi \cdot \gamma_{VL} \cdot \cos \theta \left( \frac{d\phi}{dH} \right) \quad (2.9)$$

Das Volumen  $V$  des Flüssigkeitszwickels betrage nach Gleichung (2.10) näherungsweise,

$$V \approx \pi \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 \cdot \sin^2 \phi \cdot (H + d) - \left( \frac{\pi}{3} \cdot \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^3 \right) \cdot (1 - \cos \phi)^2 \cdot (2 + \cos \phi) \quad (2.10)$$

so daß sich für kleine Winkel  $\phi$  und für konstantes Zwickelvolumen  $V$  durch Lösen der in  $\phi$  biquadratischen Gleichung und anschließendes Ableiten nach dem Partikelabstand  $H$  ergibt

$$\frac{d\phi}{dH} = -\frac{(R_1 + R_2)\phi}{R_1 R_2 \cdot \phi^2 + 2H \cdot (R_1 + R_2)} \quad (2.11)$$

Die durch die Laplace-Druckdifferenz bewirkte kapillare Anziehungskraft  $F$  (Gleichung 2.12) erreicht ihren Maximalwert für den minimalen Partikelabstand mit  $H = 0$  (Gleichung 2.13):

$$F = \frac{4\pi \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{(R_1 + R_2) \cdot \left( 1 + \frac{H}{d} \right)} \quad (2.12) \quad \text{bzw.} \quad F_{\max} = \frac{4\pi \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{R_1 + R_2} \quad (2.13)$$

Es überrascht zunächst, daß die Kapillarkraft weder vom tatsächlichen Krümmungsradius der Flüssigkeitsgrenzfläche noch von der relativen Feuchte abhängt. Jedoch nimmt mit abnehmender relativer Feuchte auch der Krümmungsradius ab (siehe Gleichung 2.6) und gleichzeitig steigt der Laplace-Druck um denselben Betrag an.

In der Realität ist die Kapillarkraft oft geringer als der theoretisch berechnete Wert aufgrund von Rauigkeiten auf der Partikeloberfläche, so daß die Kontaktfläche nur aus wenigen Berührungspunkten besteht. Nur an diesen Stellen findet kapillare Kondensation statt (siehe Abbildung 3). Die Brücken aus freibeweglicher Flüssigkeit sind definitionsgemäß leicht verformbar und können nach einer Trennung bei erneutem Kontakt der Partikel wiederholt aufgebaut werden.

Neben der Bindungskraft infolge des kapillaren Unterdrucks leistet auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit selbst einen weiteren Beitrag zur anziehenden Kraft durch die Grenzenflächenkraft an der Berührungslinie fest-flüssig-gas. Dieser Beitrag ist im allgemeinen jedoch gering.

### 2.2.3 Elektrostatische Kräfte

Im Gegensatz zu van-der-Waals-Kräften können elektrostatische Wechselwirkungen abstoßende oder anziehende Wirkung haben, je nachdem ob die betrachteten Körper gleich- oder gegensinnig geladen sind. Obwohl Pulverpartikel im allgemeinen aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung nicht ionisch geladen sind, so können doch elektrostatische Kräfte infolge von triboelektrischer Aufladung durch Partikelreibung an Wänden, durch Zerkleinerung oder durch Adsorption von Ladungsträgern resultieren. Entsprechend der Regel von Cohen lädt sich bei diesem Kontakt dasjenige Material mit der höheren Dielektrizitätskonstante positiv auf [76], vgl. Aeroxide<sup>®</sup> Alu C (Abschnitt 4.1.2.3).

Die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen zwei kugelförmigen Partikeln geht von den Gesamtladungen  $Q_1$  bzw.  $Q_2$  der beiden Partikel aus. Diese Ladung berechnet sich aus dem Produkt der Flächenladungsdichte  $\sigma$  und der Kugeloberfläche; der Maximalwert dieser Ladungsdichte übersteigt 100 Elementarladungen je  $\mu\text{m}^2$  nicht.

Zur Integration aller paarweisen Wechselwirkung zwischen den beiden Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$  auf den kugelförmigen Partikeln werden diese auf ihren punktförmigen Mittelpunkt reduziert. Der Partikelabstand  $H$  zwischen den Ladungen entspricht der Summe der beiden Partikelradien  $R_1$  und  $R_2$  und dem Abstand zwischen den Partikeln.

Die freie Energie der ionischen Wechselwirkung  $W(H)$  zwischen zwei punktförmigen Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$  in Abhängigkeit des Abstands  $H$  ergibt sich nach dem Coulomb-Gesetz zu Gleichung 2.14 [76]. Die beiden Ladungen  $Q_1$  bzw.  $Q_2$  ergeben sich aus dem Produkt der jeweiligen Wertigkeit  $z_1$  bzw.  $z_2$  und der Elementarladung  $e$ :

$$W(H) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} \quad (2.14)$$

$Q_{1,2}$	Ladung 1 bzw. Ladung 2 [C]
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante des Mediums
$\varepsilon_0$	Influenzkonstante des Vakuums $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ [C·V <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> ]
$H$	Abstand zwischen beiden Ladungen $Q_1$ und $Q_2$ [m]
$e$	Elementarladung von $1,602 \cdot 10^{-19}$ [C]
$z_{1,2}$	Wertigkeiten des jeweiligen Ions

Durch Ableitung der freien Energie der Wechselwirkung nach dem Abstand  $H$  wird die Coulomb-Kraft  $F$  erhalten (Gleichung 2.15):

$$F = -\frac{dW(H)}{dH} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H^2} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H^2} \quad (2.15)$$

## 2.2.4 Vergleich der interpartikulären Kräfte zwischen Partikeln

Um die Reichweite und das Ausmaß der zuvor beschriebenen interpartikulären Haftkräfte zwischen zwei wechselwirkenden kugelförmigen Partikeln zu vergleichen, werden diese in Abhängigkeit vom Partikelabstand  $H$  dargestellt (Abbildung 5).

Die Reichweite der van-der-Waals-Kräfte ist deutlich geringer verglichen mit der von Coulomb-Kräften oder Kapillarkräften. Jedoch innerhalb von Pulverkollektiven mit sehr kleinen interpartikulären Partikelabständen  $H < 10^{-8}$  m nehmen die van-der-Waals-Kräfte entscheidenden Einfluß auf das Pulververhalten. Sie dominieren in diesem Bereich über die elektrostatischen Wechselwirkungen. Die sehr weitreichenden Coulomb-Kräfte [48] sind selbst im Nahbereich bei sehr kleinen Partikelabständen  $H$  um zwei Zehnerpotenzen geringer als die korrespondierenden van-der-Waals-Kräfte.

Da aber in trockenen Pulvern unterhalb der kritischen Luftfeuchte keine Kapillarkräfte zugegen sind, wird das Fließverhalten das Fließverhalten von trockenen Pulvern im überwiegenden Maße von den van-der-Waals-Kräften bestimmt.

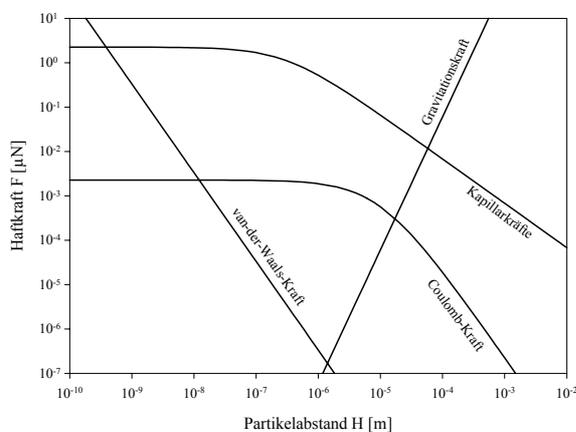


Abbildung 5.

Reichweite der verschiedenen interpartikulären Haftkräfte zwischen kugelförmigen Partikeln mit identischem Radius.

(Partikelradius  $R_1 = R_2 = 5$  [ $\mu\text{m}$ ]; Hamaker-Konstante  $A = 8 \cdot 10^{-19}$  [J]; Oberflächenladungsdichte  $\sigma = 100$  [ $\text{e} \cdot \mu^{-2}$ ]; spezifische Dichte  $\rho = 1,48$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] und Oberflächenspannung von Wasser  $\gamma = 72,0$  [ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ]).

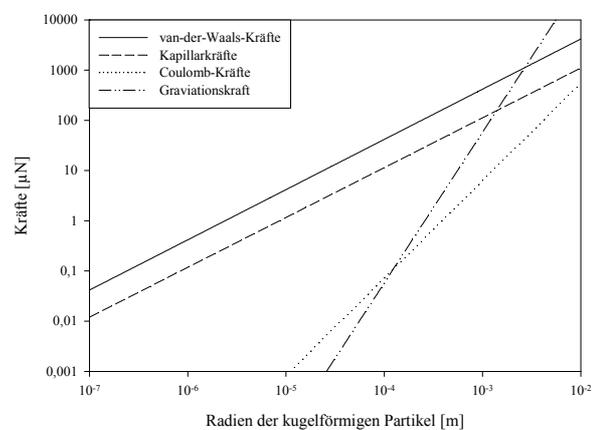


Abbildung 6.

Haftkräfte zwischen zwei kugelförmigen Partikeln in Abhängigkeit vom Partikelradius  $R_1 = R_2$  bei konstantem Partikelabstand  $H = 4 \cdot 10^{-10}$  [m].

(Hamaker-Konstante  $A = 8 \cdot 10^{-19}$  [J]; Oberflächenladungsdichte  $\sigma = 100$  [ $\text{e} \cdot \mu^{-2}$ ]; spezifische Dichte  $\rho = 1,48$  [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]; Oberflächenspannung von Wasser  $\gamma = 72,0$  [ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ]; Kontaktwinkel gegen Wasser  $\theta = 5$  [ $^\circ$ ] und Öffnungswinkel  $\phi = 20$  [ $^\circ$ ]).

In Abbildung 6 sind die verschiedenen Haftkräfte in Abhängigkeit vom Radius der kugelförmigen Partikel ( $R_1 = R_2$ ) bei konstantem Partikelabstand  $H$  erläutert. Es stellt sich heraus, daß die van-der-Waals-Kräfte für alle Partikelradien die stärksten Wechselwirkungen

in Schüttgütern darstellen, gefolgt von den Kapillarkräften und Coulomb-Kräften. Erst bei hohen statischen Aufladungen mit Ladungsdichten von  $\sigma > 10^7$  [ $e \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ] dominieren die elektrostatischen Kräfte über die van-der-Waals-Kräfte. Es wird jedoch im allgemeinen davon ausgegangen, daß die Oberflächenladungsdichte selbst bei extrem geringer Luftfeuchte 100 [ $e \cdot \mu\text{m}^{-2}$ ] nicht übersteigt.

Wird wie in Abbildung eine spezifische Dichte der beiden kugelförmigen Teilchen von  $\rho = 1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  angenommen, so entspricht die Schwerkraft dieser Kugel erst dann der wirksamen van-der-Waals-Kraft, wenn sie einen Teilchenradius von  $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  aufweisen. Diese theoretische Modellrechnung steht jedoch im Widerspruch zur allgemeinen Erfahrung. Im folgenden soll eine Einflußgröße aufgezeigt werden, die diese Haftkraftverminderung erklärt – die Rauigkeiten auf der Oberfläche.

## 2.3 Partikuläre Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln

Bisher begründen sich Dosierung und Verwendung von hochdispersen Fließregulierungsmitteln wie Aerosil<sup>®</sup> 200 ausschließlich auf empirischen Empfehlungen, da die entsprechende Literatur zur partikulären Wirkungsweise von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln nur unvollständig ist [8,16]. Zuweilen findet sich sogar ein postulierter Kugellager-Effekt der Nanomaterialien wieder.

Durch die bisherigen Überlegungen wurden die van-der-Waals-Kräfte als entscheidende Haftkräfte in Pulvern identifiziert. Im weiteren soll nun erläutert werden, welchen Einfluß Fließregulierungsmittel auf ebendiese Haftkräfte haben und wie die partikuläre Wirkungsweise der Fließregulierung mit ihrer Hilfe modellhaft beschrieben werden kann.

### 2.3.1 Einfluß von Oberflächenrauigkeiten auf Haftkräfte

Nach Kono können hochdisperse Fließregulierungsmittel an der Oberfläche von kohäsiven Schüttgutpartikeln adsorbiert werden und ersetzen dadurch die Kontaktpunkte zwischen den Schüttgutpartikeln; sie entsprechen damit Fließregulierungsmitteln des Typs  $\alpha$  [32].

Die adsorbierten hochdispersen Partikel nehmen damit die Funktion von Rauigkeiten auf der Oberfläche der sehr viel größeren Schüttgutpartikeln ein. Es ist bekannt, daß nanoskalige

Oberflächenrauigkeiten die Adhäsion zwischen Oberflächen bzw. Partikeln dramatisch zu reduzieren vermögen, da sie die tatsächliche Kontaktfläche verkleinern. Gleichzeitig erhöht sich durch sie der Abstand zwischen den Oberflächen bzw. Partikeln [56,77-80]. Diese adsorbierten Oberflächenrauigkeiten sind demnach die Ursache für die verminderten interpartikulären Haftkräfte (vgl. Abschnitt 2.2.4). Um die erreichte Haftkraftverminderung quantitativ beschreiben zu können, müssen diese Oberflächenrauigkeiten modellhaft erfaßt werden.

Die Literatur weist verschiedenste Ansätze zum Verständnis und zur allgemeinen Beschreibung von Oberflächenrauigkeiten aus: darunter die Modellansätze von Greenwood [81], von Czarnecki [82,83], von Xie [84] und von Rabinovich [85,86]. Im allgemeinen beschränken sich alle Modelle auf die Betrachtung von einzelnen Rauigkeiten, die mittig in der Kontaktfläche der größeren Partikel bzw. Oberflächen angeordnet sind. In realen Systemen hingegen dominieren multiple Rauigkeiten wie sie von Fuller und Tabor [87] und von Pahl und Wicke [28,59] dargestellt werden.

Um die besondere Geometrie der kugelförmigen Oberflächenrauigkeiten infolge der adsorbierten Fließregulierungsmittel wiederzugeben, wird das Modell nach Rumpf [34,48,51,88,89] herangezogen und entsprechend den Bedingungen im Partikelkollektiv modifiziert.

### **2.3.1.1 Rauigkeitsmodell nach Rumpf**

Rumpf beobachtete, daß die experimentell bestimmten Haftkräfte in Schüttgütern immer erheblich geringer sind als die von ihm berechneten Haftkräfte ausgehend von idealen Geometrien mit glatten Oberflächen [48]. Diese Diskrepanz führte Rumpf auf die vorhandenen Oberflächenrauigkeiten auf realen Schüttgutpartikeln zurück, z. B. durch unregelmäßige Oberflächenstrukturen oder durch anhaftenden Feinanteil. Durch diese Rauigkeiten wird der Abstand zwischen den beiden wechselwirkenden Partikeln bzw. Oberflächen vergrößert sowie deren Kontaktfläche verringert [48,59]. Aufgrund der begrenzten Reichweite der van-der-Waals-Kräfte ist der Einfluß der Oberflächenrauigkeit hier am deutlichsten ausgeprägt.

Das Modell nach Rumpf ist eines der am häufigsten angewandten Modelle zur Beschreibung von nanoskaligen Oberflächenrauigkeiten und wurde von verschiedenen Autoren experimentell belegt [84,90].

Rumpf geht von einer einzelnen halbkugelförmigen Rauigkeit aus, die sich im Zentrum der betrachteten Oberfläche befindet, und betrachtet die Wechselwirkung mit einem sehr viel größeren Partikel entlang einer gedachten Verbindungslinie im Sinne eines Kugel-Platte-Modells (siehe Abbildung 7).

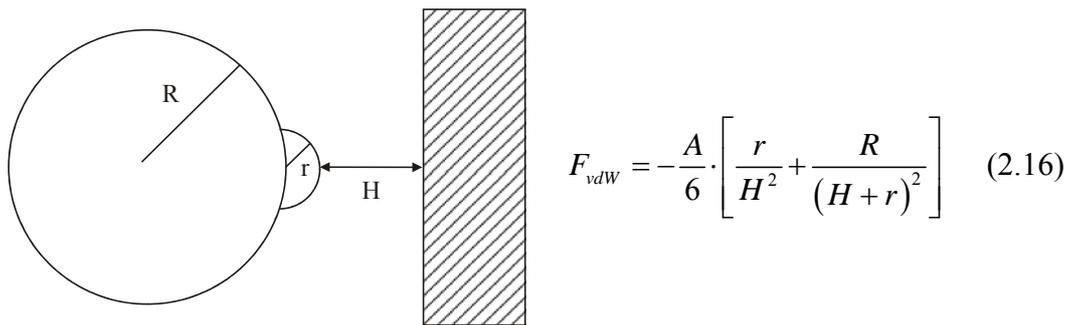


Abbildung 7.

Modell nach Rumpf zur Beschreibung des Einflusses einer halbkugelförmigen Rauigkeit auf die wirksame van-der-Waals-Kraft für die Kugel-Platte-Geometrie.

Die gesamte van-der-Waals-Wechselwirkung  $F_{vdW}$  setzt sich zusammen aus der Wechselwirkung zwischen der Platte und der halbkugelförmigen Rauigkeit sowie aus der anziehenden Kraft zwischen Partikel und Platte. Entsprechend ergibt sich für diese Konfiguration mittels der Näherung nach Derjaguin [91] die wirksame van-der-Waals-Kraft nach Gleichung 2.16.

### 2.3.1.2 Modifiziertes Rauigkeitsmodell nach Rumpf

Für die betrachtete Adsorption von angenähert kugelförmigen nanoskaligen Fließregulierungsmitteln auf der Oberfläche der Schüttgutpartikel wird das Modell nach Rumpf verändert. Die ursprünglich halbkugelförmigen Oberflächenrauigkeiten werden hierfür durch kleine kugelförmige Teilchen des Radius  $r$  ersetzt (siehe Abbildung 8). Hierdurch wird der für die van-der-Waals-Wechselwirkung relevante Abstand zwischen Schüttgutpartikel und Wand um den Durchmesser der kugelförmigen Oberflächenrauigkeit zu  $H + 2r$  vergrößert, so daß sich für die van-der-Waals-Kraft Gleichung 2.17 ergibt.

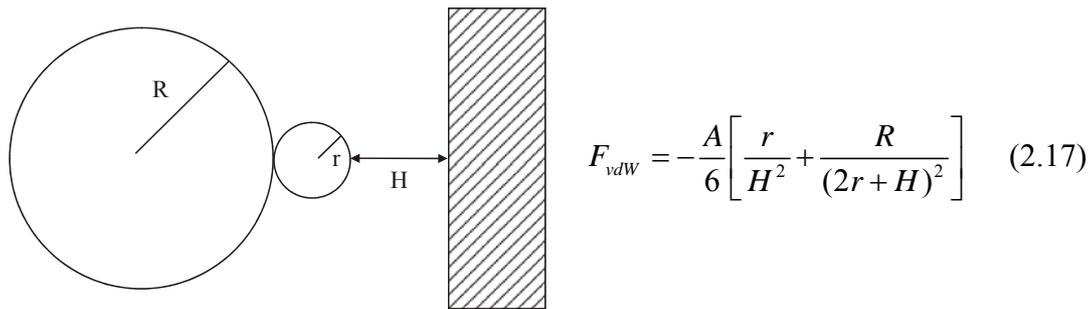


Abbildung 8.

Modifiziertes Modell nach Rumpf zur Beschreibung des Einflusses von kugelförmigen Oberflächenrauigkeiten für Kugel-Platte-Geometrie.

Mit zunehmendem Radius  $r$  der kugelförmigen Rauigkeit verringert sich die van-der-Waals-Wechselwirkung infolge der Abstandsvergrößerung bis eine minimale Haftkraft erreicht wird (Abbildung 9). Für diesen Rauigkeitsradius ist die Wechselwirkung zwischen Platte und der kugelförmigen Rauigkeit genauso groß wie die durch die Rauigkeit verringerte Wechselwirkung zwischen Schüttgutpartikel und Platte. Nimmt der Rauigkeitsradius  $r$  darüber hinaus noch weiter zu, so dominiert die Wechselwirkung zwischen Rauigkeit und Platte über der verringerte Wechselwirkung zwischen Kugel und Platte; die Gesamthaftkraft steigt wieder an.

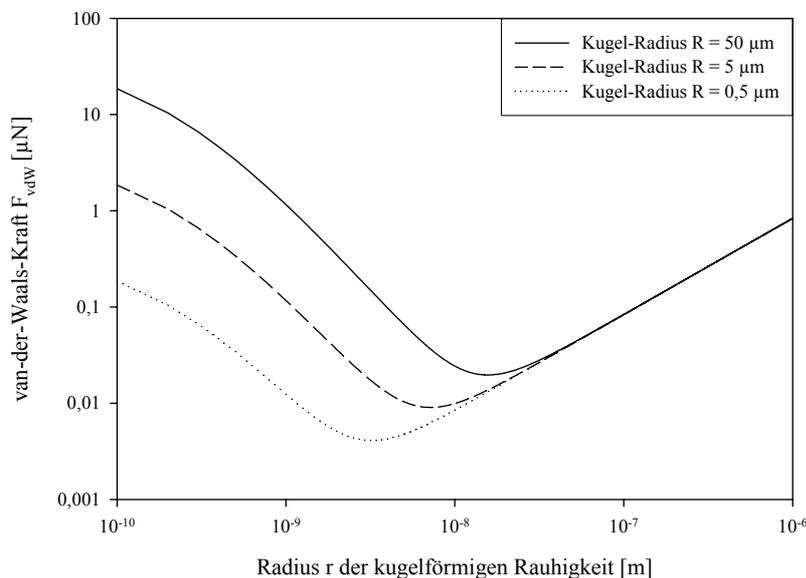


Abbildung 9.

Van-der-Waals-Kräfte  $F_{vdW}$  in Abhängigkeit vom Radius  $r$  der kugelförmigen Oberflächenrauigkeit für das modifizierte Kugel-Platte-Modell nach Rumpf. (Hamaker-Konstante  $A = 8 \cdot 10^{-19}$  [J] und Haftabstand  $H = 4 \cdot 10^{-10}$  [m]).

### 2.3.2 Partikuläre Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln

In den Arbeiten von Meyer [92,93] konnte anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM-Aufnahmen) bereits gezeigt werden, daß die zugesetzten nanoskaligen Fließregulierungsmittel auf der Oberfläche der sehr viel größeren Maisstärkepartikel adsorbiert werden. Diese adsorbierten Aggregate üben die Funktion von Oberflächenrauigkeiten aus auf der im übrigen glatten Maisstärkeoberfläche. Mit steigender Mischzeit nimmt die Belegung der Oberfläche durch die Nanopartikel sukzessive zu bis sie nach sehr langen Mischdauern nahezu vollständig belegt erscheint (Abbildungen 10-15 aus [93]). Nach 4320 Minuten ist ein kontinuierlicher, geschlossener Film aus Nanopartikeln etabliert.

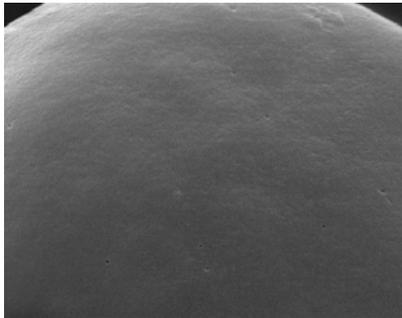


Abbildung 10.  
Maisstärke Cerestar® ohne Zusatz  
von Aerosil® 200

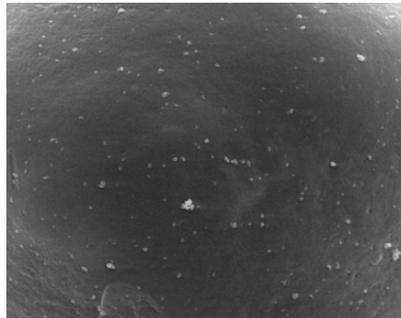


Abbildung 11.  
Aerosil® 200-Agglomerate auf  
Maisstärke nach 2 Minuten  
Mischzeit.

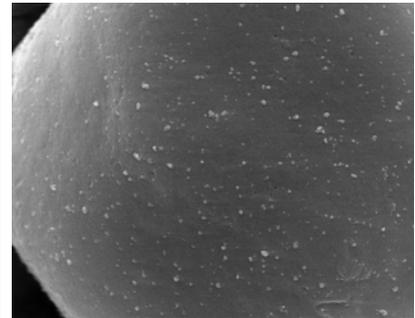


Abbildung 12.  
Aerosil® 200-Agglomerate auf  
Maisstärke nach 10 Minuten  
Mischzeit.

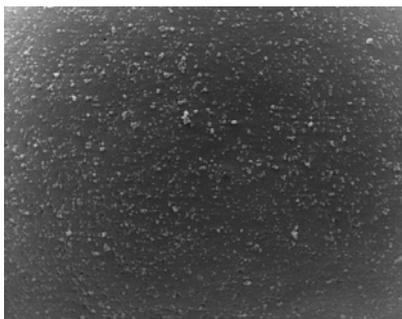


Abbildung 13.  
Aerosil® 200-Agglomerate auf  
Maisstärke nach 120 Minuten  
Mischzeit.

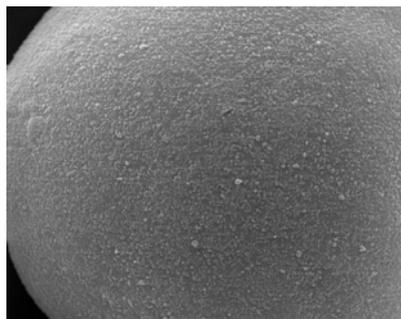


Abbildung 14.  
Aerosil® 200-Agglomerate auf  
Maisstärke nach 720 Minuten  
Mischzeit.

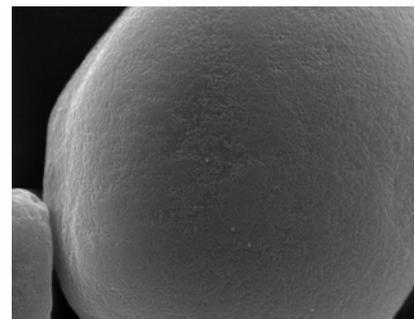


Abbildung 15.  
Aerosil® 200-Agglomerate auf  
Maisstärke nach 4320 Minuten  
Mischzeit.

Gleichzeitig nehmen die gemessenen Zugspannungen mit zunehmender Mischzeit und zunehmendem Bedeckungsgrad ab bis zum Erreichen einer Plateauphase (siehe Abbildung 16). Diese Beobachtung geht einher mit einer verbesserten makroskopischen Fließfähigkeit.

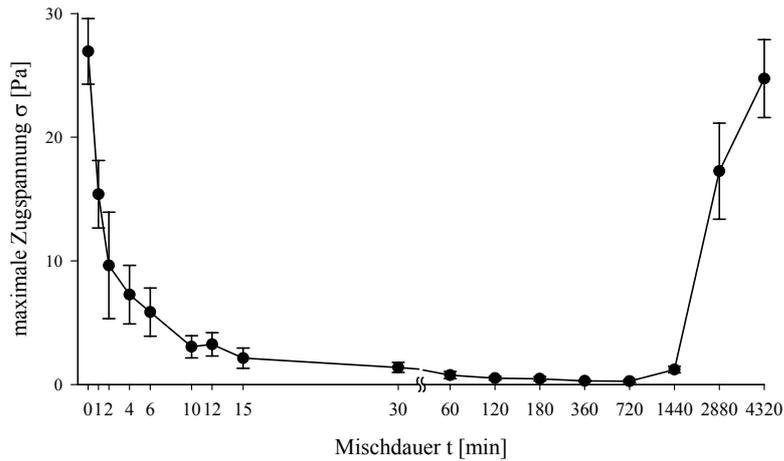


Abbildung 16.  
Zugspannungsverlauf für 0,2% (m/m) Aerosil® 200 in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischdauer  $t$ . (Die verbindende Linie soll die visuelle Orientierung erleichtern).

Die korrespondierende Oberflächenbelegung verringert die Kontaktfläche zwischen den Maisstärkepartikeln und äußert sich in verminderten interpartikulären Haftkräften.

Steigt die Belegungsdichte mit fortschreitender Mischzeit weiter an, so steigen auch die Zugspannungswerte wieder an und die zuvor verbesserte Fließfähigkeit wird wieder eingebüßt. Nach 4320 Minuten ist nahezu der Ausgangswert reiner Maisstärke wieder erreicht. Zu diesem Zeitpunkt ist die Maisstärke mit einem geschlossenen Film aus Nanoteilchen überzogen. Der Radius des ursprünglichen Trägerpartikels ist nun um die Dicke der Schicht aus Nanopartikeln vergrößert (Abbildung 17). Gleichzeitig haben die Nanopartikel ihre Funktion als Oberflächenrauigkeiten verloren und die interpartikulären Haftkräfte nehmen wieder zu.



Abbildung 17.  
Schematische Darstellung der fortschreitenden Adsorption von Nanopartikeln mit zunehmender Mischdauer, bis sich letztlich ein geschlossener Film auf der Oberfläche des Schüttgutpartikels gebildet hat.

### 2.3.3 Geometrie von Partikelkontakten in Pulvern

Durch das modifizierte Modell nach Rumpf kann die haftkraftverminderte Wirkung der Fließregulierungsmittel sehr gut beschrieben werden. Diese gängige Darstellung geht dabei von einer zentralen Rauigkeit im Kontaktbereich eines Kugel-Platte-Systems aus. Um zu Aussagen über die partikuläre Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln in kohäsiven Pulvern zu gelangen, muß dieses Modell auf die Kugel-Kugel-Konfiguration zweier größerer Schüttgutpartikel übertragen werden anstelle des Kugel-Platte-Modells. Diese Betrachtung führt zum Modell von zentralen Ein-Partikel-Kontakten [93,94].

Pahl und Wicke [28,59] hingegen betrachten eine Vielzahl von möglichen Rauigkeitsgeometrien und den daraus resultierenden Kontaktzonen, um den Einfluß von Rauigkeiten realer Systeme zu erfassen. Sie berechnen die wirksamen van-der-Waals-Kräfte zwischen den beiden größeren Schüttgutpartikeln unter Berücksichtigung der multiplen Rauigkeiten und addieren hierzu die Wechselwirkung jeder Rauigkeit mit dem berührenden Schüttgutpartikel auf.

Bedingt durch die Annahme von zentralen Rauigkeiten findet bisher der Einfluß der Belegungsdichte mit nanoskaligen Rauigkeiten keine Berücksichtigung in diesen Modellen. Die Korrelation der rasterelektronischen Aufnahmen und der Zugspannungsergebnisse mit steigender Mischzeit von Meyer [93] identifiziert jedoch die fortschreitende Oberflächenbelegung – und entsprechend den zunehmenden Belegungsgrad – als einen entscheidenden Parameter, um die fließfähigkeitsverbessernde Wirkung der Nanomaterialien zu verstehen.

Folglich muß die dynamische Geometrie der Partikelkontakte für multiple Oberflächenrauigkeiten erfaßt werden. Diese ist geprägt vom Übergang von reinen Kontakten zwischen zwei einzelnen Schüttgutpartikeln auf Kontakte zwischen Schüttgutpartikeln mit adsorbierten Nanopartikeln. Die voranschreitende Oberflächenbelegung äußert sich in verringerten Abständen zwischen den einzelnen adsorbierten Aggregaten und ergibt sich aus der Anzahl der Adsorbate und deren Größe.

Das 3-Rauigkeits-Modell nach Meyer [93] nimmt diese Parameter auf und formuliert die wirksamen van-der-Waals-Haftkräfte zwischen zwei Schüttgutpartikeln in Abhängigkeit vom Kontaktabstand, von der Oberflächenbelegung und vom Radius der drei adsorbierten Oberflächenrauigkeiten.

### 2.3.4 Drei-Punkt-Modell nach Meyer

Im Verlauf der zunehmenden Mischzeit nimmt die Anzahl der adsorbierten Fließregulierungsmittelteilchen und damit der Bedeckungsgrad der Schüttgutoberfläche zu. Dies bedingt eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, daß sich die Kontaktzone zwischen zwei Schüttgutpartikeln aus mehr als nur einem Fließregulierungsmittelteilchen zusammensetzt.

Meyer [93] beschreibt deshalb eine Kontaktzone, in der sich mindestens drei Teilchen des Fließregulierungsmittels befinden. Aus Gründen der mechanischen Stabilität werden innerhalb des Partikelkollektivs überwiegend Drei- oder Mehrfach-Kontakte vorliegen, daneben aber auch 1- und 2-Punkt-Kontakte.

Die drei adsorbierten kugelförmigen Teilchen des Fließregulierungsmittels definieren die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks nach Abbildung 18:

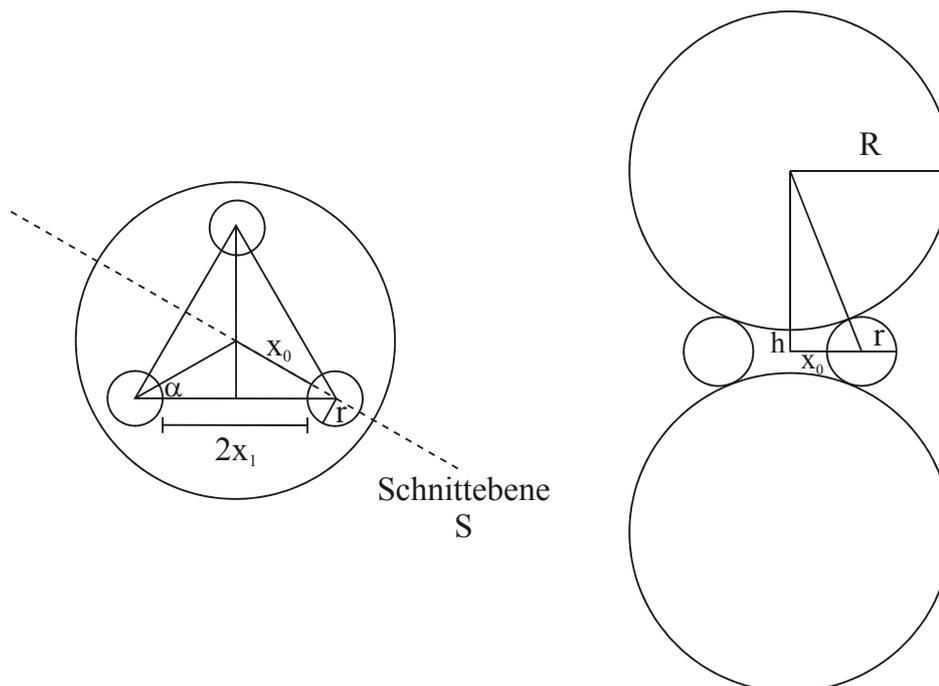


Abbildung 18.

Geometrien zum 3-Punkt-Modell nach Meyer.

(a) Aufsicht des unteren Maisstärke-Partikels, und

(b) Schnitt durch zwei Maisstärkepartikel im 3-Punkte-Kontakt entlang der Schnittebene S.

$r$	Radius einer Rauigkeit [m]
$R$	Radius eines Schüttgutpartikels [m]
$2x_1$	Abstand zwischen zwei Rauigkeiten [m]
$2h$	Abstand zwischen zwei Maisstärke-Partikeln [m]
$\alpha$	halber Innenwinkel des gleichseitigen Dreiecks [°]
$x_0 + r$	Strecke der Seitenhalbierenden bis zum Schnittpunkt aller Seitenhalbierenden

Der Abstand zwischen den Teilchen des Fließregulierungsmittels beträgt  $2x_1$  und der Abstand der beiden Schüttgutpartikel wird durch die Strecke  $2h$  wiedergegeben. Entsprechend ergibt sich die Strecke der Seitenhalbierenden vom Eckpunkt des Dreiecks bis zum Schnittpunkt der drei Seitenhalbierenden zu  $x_0 + r$ . Die durch das gleichseitige Dreieck aufgespannte Ebene teilt diesen Abstand  $2h$  zwischen den beiden Maisstärkekörnern. In Abbildung 18b wird das rechtwinklige Dreieck mit den Seitenlängen  $(R + r)$ ,  $(r + x_0)$  und  $(R + h)$  betrachtet, das senkrecht auf dieser Ebene steht. Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen:

$$h = \sqrt{(R+r)^2 + (r+x_0)^2} - R \quad \text{mit} \quad x_0 = \frac{x_1+r}{\cos \alpha} - r \quad (2.18)$$

für  $\alpha = 30^\circ$  folgt:

$$h = \sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3}(x_1+r)^2} - R \quad (2.19) \quad x_1 = \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot \sqrt{(R+r)^2 - (R+h)^2} - r \quad (2.20)$$

Aus Gleichung 2.19 leitet sich ab, daß der Abstand  $2h$  zwischen zwei Schüttgutpartikeln zum einen vom Abstand  $2x_1$  zwischen den adsorbierten Partikeln des Fließregulierungsmittels – entsprechend dem Bedeckungsgrad der Schüttgutpartikel – abhängt, als auch vom Radius  $r$  dieser Rauigkeiten.

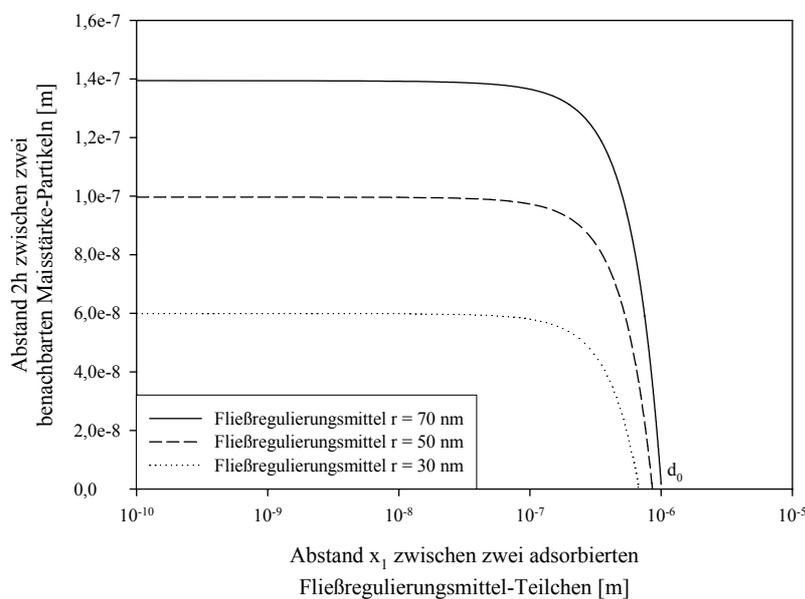


Abbildung 19.  
Abhängigkeit des Trennungsabstands  $2h$  zweier Maisstärkepartikel ( $R_1=R_2=11 \mu\text{m}$ ) von dem Abstand  $2x_1$  zwischen zwei Fließregulierungsmittel-Teilchen verschiedener Radien  $r$ . Die Schnittpunkte der Kurven mit der Abszisse bestimmen die Werte  $d_0$ .

Aus Abbildung 19 ist ersichtlich, daß die Abstände  $h$  zwischen zwei Schüttgutpartikeln praktisch nicht mehr vom Abstand  $x_1$  zwischen zwei Teilchen des Fließregulierungsmitteln abhängen, wenn der Abstand  $x_1$  weniger als  $2 \cdot 10^{-7}$  m beträgt. Für diesen Wert ist der Abstand  $2h$  zwischen zwei Maisstärkepartikeln praktisch unabhängig von ihrem Bedeckungsgrad,

hängt jedoch noch vom Radius  $r$  der Oberflächenrauigkeiten ab. Der Schnittpunkt  $d_0$  der Kurven mit Abszisse ergibt sich als Nullstelle von Gleichung 2.19:

$$d_0 = -r + \frac{1}{2}\sqrt{3r^2 + 6rR} \quad (2.21)$$

Mit größer werdendem Abstand  $2x_1$  zwischen den Oberflächenrauigkeiten nimmt der Partikelabstand  $2h$  zwischen den beiden Schüttgutpartikeln ab, bis sich die beiden Schüttgutpartikel für  $d_0$  unmittelbar berühren.

Die zwischen ihnen wirksamen Haftkräfte nehmen zu mit größer werdendem Abstand  $x_1$  und kleinerem Bedeckungsgrad nach Gleichung 2.22 (siehe Abbildung 20):

$$F_{vdW} = -\frac{A}{6} \cdot \left[ \frac{R_1 \cdot r}{D^2 (R_1 + r)} + \frac{R_1 \cdot R_2}{(2h)^2 \cdot (R_1 + R_2)} \right] \quad (2.22)$$

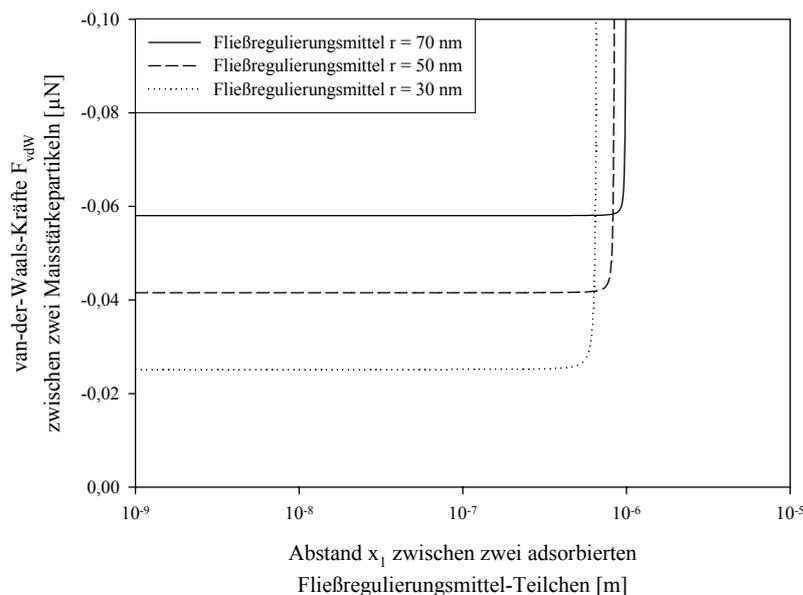


Abbildung 20.  
Abhängigkeit der van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei Maisstärkepartikeln ( $R_1=R_2=11\ \mu\text{m}$ ) vom Abstand  $x_1$  zwischen zwei adsorbierten Fließregulierungsmittel-Teilchen verschiedener Größe.  
(Hamaker-Konstante  $A = 8 \cdot 10^{-9}$  [J] und Trennungsabstand  $D = 4 \cdot 10^{-9}$  [m]).

Für kleine Abstände  $x_1$  zwischen den Rauigkeiten und damit hoher Belegungsgrade der Schüttgutpartikel sind die van-der-Waals-Kraft sehr klein; sie sind über einen weiten Bereich der Abstände  $x_1$  praktisch konstant. Werden andererseits die Abstände  $x_1$  aber so groß, daß sich die Abstände  $h$  zwischen den beiden Schüttgutpartikeln verringern, so steigt die van-der-Waals-Wechselwirkung sprunghaft stark an.

Aus Gleichung 2.22 ergibt sich, daß die wirksamen van-der-Waals-Kräfte im 3-Punkte-Modell neben dem Grad der Oberflächenbelegung – ausgedrückt durch den Abstand  $x_1$  der Teilchen des Fließregulierungsmittels – auch vom Radius  $r$  dieser Oberflächenrauigkeiten bestimmt werden.

Durch die Anwesenheit der Fließregulierungsmittel in der Kontaktzone erfahren die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Schüttgutpartikeln eine zum Radius  $r$  der Teilchen der Fließregulierungsmittel umgekehrt proportionale Verringerung. Abbildung 21 stellt den stärkeren Einfluß des Rauigkeitsradius  $r$  auf größere Schüttgutpartikel als auf kleine Schüttgutradien heraus. Betragen die Radien  $r$  der Oberflächenrauigkeiten jedoch weniger als  $2 \cdot 10^{-8}$  m, so gehen die van-der-Waals-Kräfte – unabhängig vom Radius des Schüttgutes – in die gleiche, sehr niedrige Haftkraft über. Für die betrachteten Schüttgutpartikel mit Radien zwischen 0,5 bis 50  $\mu\text{m}$  führen die Fließregulierungsmittelteilchen mit Radien zwischen 1 und 100 nm zu jeweils praktischen gleichen van-der-Waals-Wechselwirkungen. Dies steht im Gegensatz zum Kugel-Platte-Modell nach Rumpf, das für eine charakteristische Rauigkeitsgröße ein Haftkraftminimum ausweist.

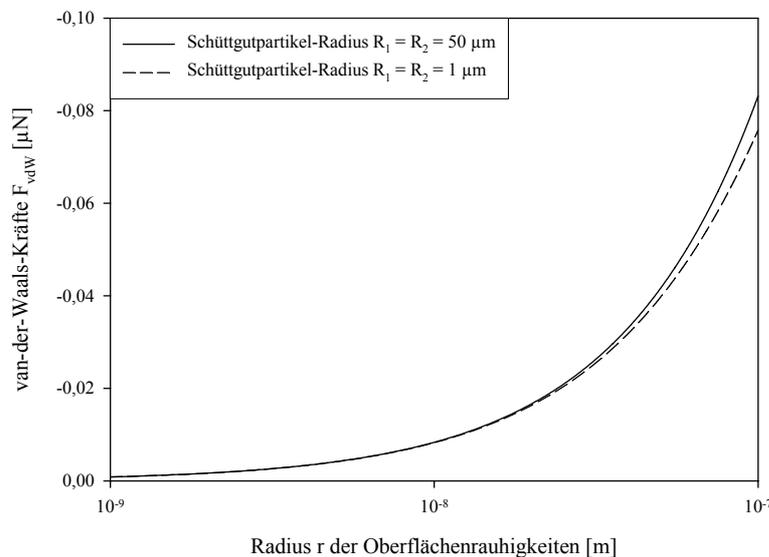


Abbildung 21.  
Einfluß des Radius  $r$  der Oberflächenrauigkeiten auf die wirksamen van-der-Waals-Kräfte  $F_{vdw}$  für verschiedene Schüttgutpartikel-Radien bei konstantem Abstand zwischen zwei Fließregulierungsmittel-Teilchen mit  $x_1 = 10^{-7}$  m. (Hamaker-Konstante  $A = 8 \cdot 10^{-9}$  [J] und Trennungsabstand  $D = 4 \cdot 10^{-9}$  [m]).

Zusammenfassend folgt aus den Abbildungen 20 und 21, daß das Ausmaß der Oberflächenbelegung bzw. die Abstände  $x_1$  zwischen den Adsorbaten den Einfluß der Rauigkeitsradien  $r$  relativiert. Anders ausgedrückt sind die Haftkräfte zwischen den beiden Schüttgutpartikeln gegenüber schwankenden Rauigkeitsgrößen unempfindlich, denn selbst unterschiedlichste Rauigkeitsradien von 1-100 nm führen bei identischer Oberflächenbelegung und verschieden großen Schüttgüterpartikel zu praktisch gleichen Haftkräften. Die Oberflächenbelegung sollte demnach eine determinierende Größe der interpartikulären Haftkräfte sein.

## 2.4 Modell der irreversiblen Adsorption von Partikeln

Das 3-Kontakt-Modell nach Meyer hat bereits die Oberflächenbelegung der Schüttgutpartikel als einen determinierenden Parameter bezüglich der Haftkraftminimierung bzw. Fließfähigkeitsverbesserung aufgezeigt. Diese zunehmende Adsorption der Nanopartikel auf der Oberfläche der Schüttgutkörner konnte anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen optisch verfolgt werden [92-94].

Durch den Begriff der Adsorption wird im allgemeinen eine zunehmende Partikelkonzentration in einer dünnen Schicht auf einer Grenzfläche beschrieben, z. B. für flüssig-feste bzw. flüssig-gasförmige Systeme. Die „treibenden Kräfte“ dieser Adsorption sind hierbei die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierbaren Partikeln und der Oberfläche. Im Gegensatz dazu wird die Anhäufung von Partikeln aufgrund von Gravitation bzw. Sedimentation nicht unter dem Begriff der Adsorption aufgeführt. Durch die quantitative Analyse der Partikeladsorption werden wichtige Informationen über die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Partikel und Grenzfläche erhalten, um Mechanismus und Kinetik der Adsorption zu verstehen.

Übliche Adsorptionsmodelle, zum Beispiel nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) oder nach Langmuir, sind im vorliegenden Fall nicht geeignet, da diese reversible molekulare Adsorptionsvorgänge beschreiben. Bei allen Ähnlichkeiten zwischen reversibler und irreversibler Adsorption, liegen der irreversiblen kolloidalen Adsorption von Partikeln weitaus kompliziertere Mechanismen zugrunde. Der Partikeltransport vom Partikelkollektiv hin zur Grenzfläche wird durch eine Vielzahl von Wechselwirkungen beeinflusst. Sie unterscheiden sich stark hinsichtlich ihrer Größenordnung und Reichweite (vergleiche Abschnitt 2.2.4).

Im vorliegenden Fall des aktiven Mischens von kohäsiven Schüttgütern mit nanoskaligen Fließregulierungsmitteln ist die erzwungene Konvektion der dominierende Transportmechanismus [95-97]. Diffusionsvorgänge spielen dagegen nur eine untergeordnete Rolle [97-100]. Der Partikelflux zur Grenzfläche ist dabei spezifischen Wechselwirkungen unterworfen, u. a. van-der-Waals-Wechselwirkungen, polaren und elektrostatischen Wechselwirkungen. Nachdem die potentiellen Adsorbate in Kontakt mit der Grenzfläche gekommen sind, finden post-adsorptive Vorgänge statt, die sich in Oberflächendehformationen, Rekonformationsvorgängen und spezifische chemische Wechselwirkungen (z. B. Sinterung, Wasserstoffbrücken) unterteilen lassen. Die Gesamtheit

dieser Vorgänge führt letztlich zur örtlich lokalisierten Adsorption und zur teilweise bzw. vollständig irreversiblen Immobilisierung der adsorbierten Partikel.

Aus dieser irreversiblen Adsorption von Partikeln resultiert, daß bereits adsorbierte Partikel die Adsorption von weiteren Partikeln stören infolge von lokalen hydrodynamischen und elektrostatischen Feldern bzw. mit diesen interagieren [96,101,102]. Hieraus ergeben sich sogenannte oberflächenblockierende Effekte (Volumenausschlußeffekte). Diese hängen nicht nur vom Belegungsgrad der Grenzfläche mit bereits adsorbierten Partikeln ab, sondern unter anderem auch von der Form und Größe der Partikel, ihren Oberflächeneigenschaften und vom Transportmechanismus des Partikelflux. Als direkte Folge der oberflächenblockierenden Effekte nimmt die Geschwindigkeit der Partikeladsorption mit zunehmender Meßzeit ab und führt zu einer nicht-linearen Adsorptionskinetik.

Aufgrund der Komplexizität der multiplen Einflußgrößen ist bisher eine exakte theoretische Analyse nicht möglich. Jedoch existieren sehr wohl Näherungsverfahren, um die Kinetik der irreversiblen Partikeladsorption zu erfassen.

Zur quantitativen Beschreibung des Ausmaßes der Partikeladsorption wird die dimensionslose Oberflächenbelegung  $\Theta$  (Belegungsdichte, Oberflächenbelegung) als Parameter herangezogen. Diese ergibt sich aus der experimentell zugänglichen Partikelkonzentration  $N$  auf der Oberfläche und der charakteristischen Querschnittsfläche  $S_g$  für kugelförmige Partikel mit dem Radius  $a$ :

$$\Theta = N \cdot S_g \quad (2.23)$$

$\Theta$	Oberflächenbelegung [-]
$N$	Partikelkonzentration auf der Oberfläche [ $m^{-2}$ ]
$S_g$	charakteristische Querschnittsfläche [ $m^2$ ] mit $S_g = \pi \cdot a^2$

### 2.4.1 Overall kinetic blocking function

Die allgemeine Beschreibung der Adsorption von Partikeln nach Adamczyk [101] basiert auf der Definition der kinetischen Gesamt-Blockingfunktion  $\tilde{B}(\Theta)$  (engl. overall kinetic blocking function):

$$\tilde{B}(\Theta) = \frac{j(\Theta)}{j_0} \quad (2.24)$$

$j(\Theta)$	Partikelflux an eine Oberfläche mit dem Belegungsgrad $\Theta$
$j_0$	maximaler, stationärer Grenz-Partikelflux

Diese ist experimentell leicht zugänglich durch Messung der Geschwindigkeit der Partikeladsorption in Abhängigkeit von der Meßzeit. Jedoch ist diese allgemeingültige Gesamt-Blockingfunktion nicht geeignet, zwischen reversiblen und irreversiblen Adsorptionsvorgängen zu differenzieren. Es ergibt sich vielmehr die Notwendigkeit, zwischen reversiblen Effekten und irreversiblen blockierenden Effekten mittels geometrischer Faktoren zu unterscheiden, um ein mathematisches Modell für die irreversible Adsorption von Partikeln zu finden. Die „Available Surface Function“ nach Widom [103,104] stellt eine Möglichkeit dar, die oberflächenblockierenden Effekte zu analysieren.

## 2.4.2 Available Surface Function

Die Funktion der verfügbaren Oberfläche (engl. available surface function, ASF) ist definiert als der mittlere Boltzmann-Faktor eines Partikels, der sich innerhalb eines zweidimensionalen, statischen Systems von Partikeln bewegt. Sie entspricht damit der Wahrscheinlichkeit eines Partikels, auf der Oberfläche adsorbiert zu werden.

Für nicht wechselwirkende Partikel kann die Available-Surface-Funktion, auch Blocking-Funktion  $B_0(\Theta)$  genannt, als die dem freien Partikel zur Verfügung stehende Oberfläche interpretiert werden, siehe Abbildung 22 [101,102].

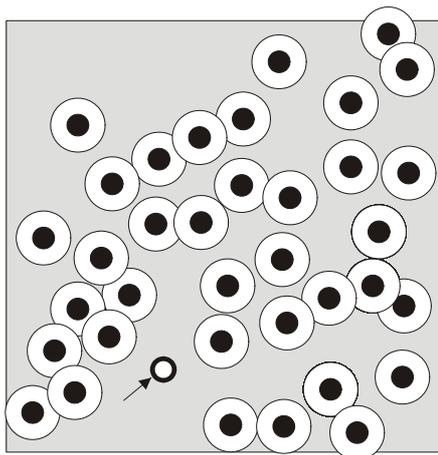


Abbildung 22.  
Statisches System von bereits adsorbierten Partikeln (schwarze Kreise, ●) auf einer Oberfläche. Die weißen kreisförmigen Vorhöfe (○) stehen für die Ausschlussflächen, während die schattierte Fläche die verfügbare Oberfläche für den freien, beweglichen Partikel (siehe Pfeil) darstellt [105].

Die analytische Auswertung der Available-Surface-Funktion ist nur für exakt definierte Partikelkollektive möglich und stößt besonders im Fall von hohen Oberflächenbelegungen an ihre Grenzen [106-109]. Jedoch kann die Available-Surface-Funktion mit Hilfe von numerischen Simulationen für verschiedene Modelle approximiert werden [108,110]. Eines

der hierfür am häufigsten angewandten Modelle ist das sog. „random sequential adsorption model (RSA)“. Mit Hilfe dieses Modelles können irreversibel adsorbierte Partikelkollektive erfaßt und die zugrundeliegende Blocking-Funktion bestimmt werden.

### 2.4.3 Random Sequential Adsorption Modell (RSA-Modell)

Das Modell der „Random Sequential Adsorption“ (RSA) beruht auf den vier nachfolgenden Grundannahmen:

1. Die Partikel sind zufällig über die homogene Oberfläche bzw. Grenzfläche verteilt, wobei jede Position mit gleich großer Wahrscheinlichkeit zugänglich ist.
2. Überlappt ein potentiell adsorbierbarer Partikel mit einem bereits adsorbierten Partikel, so wird er nicht erfolgreich adsorbiert und ein erneuter Adsorptionsversuch wird durchlaufen.
3. Im anderen Falle erfolgt die Adsorption des Partikels mit gleichbleibender Wahrscheinlichkeit entsprechend der Boltzmann-Verteilung. Sobald der Partikel erfolgreich adsorbiert wurde, ist dessen Position auf Dauer fixiert (Postulat der ortsgebundenen Adsorption).
4. Der Adsorptionsprozeß schreitet solange voran, bis die gesamte Oberfläche bzw. Grenzfläche vollständig belegt ist und die maximale Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  erreicht ist.

Zur Abschätzung der Blocking-Funktion  $B_0(\Theta)$  anhand von RSA-Berechnungen wird für eine gegebene Oberflächenbelegung  $\Theta$  eine sehr große Anzahl von virtuellen Adsorptionsversuchen  $N_{\text{attempted}}$  durchlaufen. Von diesen ist jedoch nur eine geringe Anzahl  $N_{\text{successful}}$  auch tatsächlich erfolgreich:

$$B_0(\Theta) = \frac{N_{\text{successful}}}{N_{\text{attempted}}} \quad \text{für} \quad N_{\text{attempted}} \rightarrow \infty \quad (2.25)$$

Schaaf und Talbot konnten zeigen, daß diese Blocking-Funktion  $B_0(\Theta)$  durch das nachfolgende Polynom approximiert werden kann und sämtliche Oberflächenbelegungen  $\Theta$  beschreibt:

$$B_0(\Theta) = \left[ 1 + 0,812 \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} + 0,426 \left( \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} \right)^2 + 0,0716 \left( \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} \right)^3 \right] \cdot \left( 1 - \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} \right)^3 \quad (2.26)$$

$\Theta$  Oberflächenbelegung [-]  
 $\Theta_{\max}$  maximale Oberflächenbelegung, für ideal-kugelförmige Partikel  $\Theta_{\max} = 0,547$  [108,110].

Obige Blocking-Funktion  $B_0(\Theta)$  unterscheidet sich damit fundamental von der des Langmuir-Modells (Gleichung 2.27), da im RSA-Modell die oberflächenblockierenden Effekte eine sehr viel stärkere Gewichtung erfahren. Aufgrund der oberflächenblockierenden Einschränkungen kann nur ein kleiner Anteil der noch freien Oberfläche  $1 - \Theta$  überhaupt zur Adsorption zur Verfügung stehen.

$$B_0(\Theta) = 1 - \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} \quad (2.27)$$

Für RSA-Partikelsysteme konnten Feder [110,111], Pomeau [112] und Swendson [113] aufzeigen, daß sich die Oberflächenbelegung  $\Theta$  mit zunehmender Meßzeit  $t$  der maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  asymptotisch annähert gemäß dem Exponentialgesetz nach Gleichung 2.28:

$$\Theta(\infty) - \Theta(t) \sim t^{-\frac{1}{d}} \quad (2.28)$$

Die Dimension  $d$  des betrachteten Systems ist abhängig von dessen Freiheitsgraden ( $d = 2$  für Grenzfläche), von der Monodispersität ( $d = 2$ ) bzw. Polydispersität der Partikel ( $d = 3$ ) sowie von der Anisotropie der Adsorbate ( $d = 2$  für kugelförmige Adsorbate). Aus der Uneinheitlichkeit der experimentellen Systeme ergeben sich im allgemeinen Dimensionswerte von  $d \approx 2$  bzw.  $d \approx 3$  [114].

Aus der graphischen Darstellung der Oberflächenbelegung  $\Theta$  gegen die transformierte Meßzeit  $t^{-\frac{1}{d}}$  resultiert eine nahezu lineare Abhängigkeit. Durch anschließende Extrapolation des linearen Astes dieser Funktion auf die Ordinate für  $t \rightarrow \infty$  ist die maximale Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  experimentell zugänglich.

Diese Zeitabhängigkeit  $t^{-\frac{1}{d}}$  ist jedoch nur dann streng gültig, sofern eine konstante Transportgeschwindigkeit der Partikel vom Partikelbulk zur Grenzfläche gewährleistet ist wie im Falle der erzwungenen Konvektion (z. B. gerührte Suspensionen) [111]. Für kurze Meßzeiten ist dieses Kriterium jedoch nicht erfüllt, da im Falle der untersuchten binären

Pulvermischungen noch keine homogene Mischung der Schüttgutpartikel und der Nanopartikel erzielt werden kann. Für längere Adsorptionszeiten ist die Oberflächenbelegung hingegen sehr viel weiter vorangeschritten, so daß die Adsorptionsvorgänge in einem sehr viel größerem Ausmaß durch blockierende Effekte bestimmt werden als durch reine Diffusionserscheinungen [99].

#### 2.4.4 Kinetik der irreversiblen Adsorption

Der Partikelflux  $j$  an die Grenzfläche infolge erzwungener Konvektion und Diffusion ergibt sich aus der Partikelanzahl pro Zeit und pro Fläche. Für quasi-stationäre Bedingungen resultiert dieser Partikelflux  $j$  aus der Differenz von Adsorption und Desorption von Partikeln an der Grenzfläche [105]:

$$-j = k_a \cdot n(\delta_a) \cdot B_0(\Theta) - k_d \cdot \frac{1}{S_g} \cdot \frac{B_0(\Theta)}{\bar{B}(\Theta)} \cdot \Theta \quad (2.29)$$

$j$	Partikelflux
$k_a$	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante
$k_d$	Desorptionsgeschwindigkeitskonstante
$n(\delta_a)$	Teilchenanzahl in der Grenzschicht
$B_0(\Theta)$	Blocking-Funktion
$\bar{B}(\Theta)$	verallgemeinerte Blocking-Funktion
$S_g$	charakteristische Querschnittsfläche eines Partikels
$\Theta$	Oberflächenbelegung

Die verallgemeinerte Blocking-Funktion  $\bar{B}(\Theta)$  beschreibt hierbei den „Widerstand“ der adsorbierten Partikelschicht gegen die Desorption von bereits adsorbierten Partikeln.

Bei der irreversiblen Adsorption von Partikeln ist definitionsgemäß die Desorption von Partikeln ausgeschlossen, d. h. die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante beträgt  $k_d = 0$ , und der Partikelflux  $j$  ergibt sich nur aus dem ersten Term von Gleichung 2.29. Die kinetische Gleichung für irreversible Adsorptionsvorgänge ergibt sich somit zu [105]:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a \cdot n(\delta_a) \cdot B_0(\Theta) \quad (2.30)$$

### 3 Arbeitshypothese

Frühere Arbeiten von Anstett [37] und Meyer [92-94] konnten bereits aufzeigen, daß sich nanoskalige Partikel wie Aerosile<sup>®</sup>, Metalloxide und Printex<sup>®</sup>-Ruße prinzipiell alle zur Verbesserung der Fließeigenschaften von kohäsiven Schüttgütern eignen. Diese Fähigkeit ist nicht von der chemischen Natur dieser Fließregulierungsmittel abhängig. Mit Hilfe von Zugspannungs- und Rasterkraftmessungen konnte der Nachweis erbracht werden, daß die interpartikulären Haftkräfte durch den Zusatz von Fließregulierungsmitteln mit steigender Mischdauer signifikant reduziert werden können. Erstmals wurden von Meyer Versuche mit sehr langen Mischzeiten am einzelnen Beispiel des hydrophilen Aerosil<sup>®</sup> 200 durchgeführt. Auch hier zeigte sich eine anfängliche Verbesserung der Fließeigenschaften der binären Pulvermischung. Überraschenderweise verschlechterten sich die makroskopischen Fließeigenschaften nach sehr langen Mischzeiten von 2 bis 3 Tagen wieder.

Ausgehend von dieser Beobachtung soll die Frage beantwortet werden, ob auch alle übrigen Nanomaterialien mit zunehmender Mischdauer zunächst eine Verbesserung und danach wieder eine Verschlechterung der Fließfähigkeit zeigen. Solche Langzeitmischungen von bis zu 3 Tagen sollten Aufschluß darüber geben, ob alle Nanomaterialien diesen Wiederanstieg zeigen und ob dessen Ausmaß und Zeitpunkt von den physikochemischen Parametern der Fließregulierungsmittel abhängen.

Die bisherigen Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß nicht alle Nanomaterialien in gleicher Weise geeignet sind, um mit ihrer Hilfe frei fließende Pulver zu entwickeln. Deshalb soll eine mögliche Klassifizierung der chemisch sehr heterogenen, hochdispersen Materialien hinsichtlich ihrer Effektivität entwickelt werden. Diese soll im weitem erlauben, eine optimierte Auswahl der Fließregulierungsmittel, ihrer Konzentration und der notwendigen Mischparameter treffen zu können.

Die Ursache für diese unterschiedliche Effektivität der Nanomaterialien sollte in der partikulären Wirkungsweise der Fließregulierungsmittel begründet sein. So ist der eigentliche Vorgang des Mischens der binären Pulvermischungen bei genauerer Betrachtung als ein Mahlvorgang aufzufassen. Durch ihn sollten größere Agglomerate der Nanomaterialien durch die mehr als 100mal größeren Schüttgutpartikel sukzessive zerkleinert werden. Größe und die Stabilität dieser Nanopartikel sollten ihrer Bruchfestigkeit und ihrer inneren Kohäsion entsprechen.

Die daran anschließende Adsorption der Nanopartikel erlaubt Rückschlüsse über das Ausmaß der Oberflächenbelegung und die Bildung von Oberflächenrauigkeiten. Durch deren modellhafte Beschreibung sollte es möglich sein, entscheidende Kriterien, die die Effektivität der Fließregulierungsmittel determinieren, zu identifizieren. Bisherige Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop konnten diese Adsorptionsvorgänge nur qualitativ beschreiben und erlaubten keine Bestimmung der zugrundeliegenden Adsorptionskinetik.

Die theoretischen Berechnungen am 3-Punkt-Modell nach Meyer haben ferner gezeigt, daß alle Nanopartikel mit Radien bis 100 nm die wirksamen interpartikulären Haftkräfte gleichermaßen verringern. Die chemische Natur der jeweiligen Nanomaterialien dürfte dabei eine nur untergeordnete Rolle spielen. Unabhängig vom Fließregulierungsmittel sollte deren Adsorption und Oberflächenbelegung mit steigender Mischzeit ansteigen. Da angenommen wird, daß diese Adsorbate die Funktion von Nanorauigkeiten innehaben, sollten gleichzeitig die Wechselwirkungen zwischen den Schüttgutpartikeln verringert werden, bis sie ihren Minimalwert erreichen. Die interpartikulären Haftkräfte sollten folglich unmittelbar von der Oberflächenbelegung mit Nanoadsorbaten und deren Funktion als Oberflächenrauigkeiten abhängen.

Bei der einleitenden Darstellung der wirksamen Haftkräfte zwischen Partikeln wurde festgehalten, daß die Eigenschaften von trockenen Pulvern vorwiegend durch van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt werden. Bei erhöhten Luftfeuchtigkeiten sollte diese Aussage nicht mehr zutreffen, da die Kapillarkräfte mit zunehmender relativer Feuchte die vergleichsweise schwachen van-der-Waals-Kräfte um ein Vielfaches dominieren. Aufgrund der unterschiedlich hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der hochdispersen Fließregulierungsmittel, dürfte ihre physikochemische Natur das Ausmaß und Bedeutung der Kapillarkräfte modifizieren.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit soll unter anderem darin bestehen, entscheidende Kriterien und Parameter zu identifizieren, um eine gezielte Entwicklung von effektiven Fließregulierungsmitteln mit bestmöglichen Eigenschaften zu ermöglichen.

## 4 Materialien und Methoden

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Schüttgut Maisstärke Cerestar® GL 03406

Pharmazeutische Zubereitungen weisen häufig Hilfsstoffanteile von über 90% auf, z. B. bei niedrigst dosierten oralen Kontrazeptiva. Entsprechend bestimmt dieser verhältnismäßig hohe Hilfsstoffanteil maßgeblich die Fließeigenschaften von Tablettiermischungen.

Als Modellschüttgut wurde im Rahmen dieser Arbeit Maisstärke Cerestar® GL 03406 (Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld, Chargen-Bezeichnung SJ9152) als ein Vertreter dieser Hilfsstoffe ausgewählt. Die Einzelpartikel der Maisstärke besitzen in der Mehrzahl eine weitestgehend runde Form und eine sehr glatte Oberfläche; daneben sind vereinzelt auch kantige Maisstärkepartikel aus dem Hornendosperm der Maiskörner mikroskopisch zu beobachten [115]. Diese Maisstärketeilchen liegen in einer sehr engen Partikelverteilung ohne Feinanteil vor mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 22  $\mu\text{m}$  (siehe Tabelle 2):

Schüttgut	Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Porosität [%]	Feststoffdichte [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
Maisstärke Cerestar®	22	66,3	1,478	0,422

Tabelle 2. Kenndaten der Maisstärke Cerestar® GL 03406 [93,116].

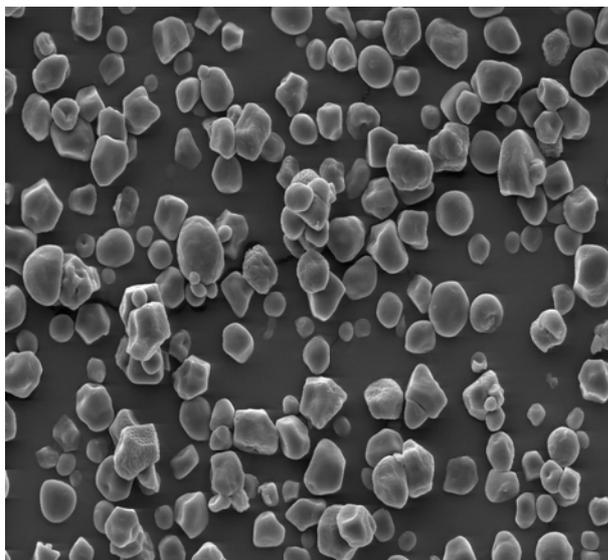


Abbildung 23.  
REM-Aufnahme von Maisstärke Cerestar® GL 03406  
(500fache Vergrößerung).

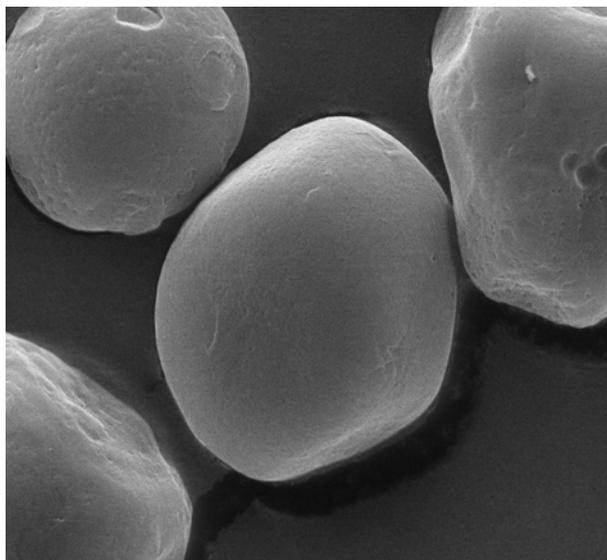


Abbildung 24.  
REM-Aufnahme von Maisstärke Cerestar® GL 03406  
(5000fache Vergrößerung).

Maisstärke ist bekannt für die sehr ausgeprägten kohäsiven Eigenschaften, die deren Verarbeitung im Rahmen der pharmazeutischen Entwicklung und Produktion erschwert. Bedingt durch den mittleren Partikeldurchmesser von 22  $\mu\text{m}$  dominieren hier die interpartikulären van-der-Waals Kräfte über die Gewichtskraft der Einzelpartikel [48]. Aufgrund der ausgesprochenen Hydrophilie der Maisstärke werden diese kohäsiven Eigenschaften bei erhöhter Luftfeuchte infolge fortschreitender Adsorption von Wasser weiter verstärkt [15,54,117]. Infolgedessen eignet sich Maisstärke besonders gut, um den fließfähigkeitsverbessernden Einfluß der verschiedenen Nanomaterialien über einen sehr großen Bereich hinweg differenziert zu untersuchen. Maisstärke dient in der vorliegenden Arbeit als Hauptkomponente der untersuchten binären Mischungen, die durch Zusatz von 0,2% (m/m) der jeweiligen hochdispersen Fließregulierungsmittel hergestellt werden.

#### **4.1.2 Nanoskalige Fließregulierungsmittel**

Zur Herstellung der binären Mischungen wurden nachfolgende Nanomaterialien (alle Degussa AG, Hanau) als hochdisperse Fließregulierungsmittel ausgewählt.

Zur Untersuchung der fließfähigkeitsverbessernden Eigenschaften der Nanomaterialien wurde eine Konzentration von 0,2% (m/m) in den binären Mischungen gewählt, entgegen den überwiegend empirisch basierten Literaturempfehlungen von 0,5 bis 1% [15,118]. Durch diese geringere Nanopartikelkonzentration kann nur eine monopartikuläre Belegung der Maisstärke durch die Nanopartikel realisiert werden, bei einem angenommenen Minimalprimärpartikelradius von 7 nm [93]. Diese geringeren Oberflächenbelegungen erlauben jedoch erst eine detaillierte mechanistische Untersuchung der Adsorptionsphänomene und Veränderungen an der Maisstärkeoberfläche, da Polyadsorbatschichten somit ausgeschlossen werden können.

Die Auswahl der verwendeten Nanomaterialien erfolgte unter der Zielsetzung einer möglichst großen chemisch-physikalischen Variabilität. Die einzelnen Nanopartikel unterscheiden sich neben ihrer chemischen Natur vor allem hinsichtlich ihrer Primärpartikelgröße, ihrer spezifischen Oberfläche und ihrer Hydrophile und Hydrophobie. Des weiteren ergeben sich Unterschiede aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit und ihres Agglomerationsverhaltens, aber auch hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur elektrostatischen Aufladbarkeit. Entsprechend ihrer

Merkmale können die untersuchten hochdispersen Partikel in vier Hauptgruppen unterteilt werden:

<b>Hydrophile Aerosile<sup>®</sup></b>	Aerosil <sup>®</sup> 200 Aerosil <sup>®</sup> 300 Aerosil <sup>®</sup> OX 50
<b>Hydrophobe Aerosile<sup>®</sup></b>	Aerosil <sup>®</sup> R 805 Aerosil <sup>®</sup> R 812 Aerosil <sup>®</sup> R 972
<b>Metalloxide</b>	Aeroxide <sup>®</sup> Alu C Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25 Aerosil <sup>®</sup> T 805
<b>Hydrophobe Printex<sup>®</sup>-Ruße</b>	Printex <sup>®</sup> 25 Printex <sup>®</sup> 95 Printex <sup>®</sup> G

Tabelle 3.  
Übersicht der verwendeten Nanomaterialien.

Mit Ausnahme der Printex<sup>®</sup>-Ruße werden alle verwendeten Nanomaterialien durch die Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid bzw. der entsprechenden Analoga hergestellt (Aerosil<sup>®</sup>-Verfahren) [119]. Durch Variation der Prozeßparameter wie Konzentration der Edukte, der Flammentemperatur und der Verweilzeit der Kieselsäuren im Verbrennungsraum können Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, spezifische Oberfläche sowie die Oberflächenbeschaffenheit der Produkte über weite Bereiche hinweg gesteuert werden.

Zur Herstellung von strukturell unterschiedlichen Rußprodukten wird vor allem das Furnaceruß-Verfahren angewandt. Mittels unvollständiger Verbrennung oder thermischer Zersetzung von aromatischen Ölen oder anderen flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen in einer aus Erdgas und erhitzter Luft erzeugten Flamme können Produkte im unteren Nanometerbereich gewonnen werden [120].

Unabhängig kommt es bei beiden Verfahren zur unmittelbaren Agglomeration und Aggregation der primär erzeugten nanoskaligen Partikel. Im Endprodukt des Handels spielen diese Primärpartikel jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Gleichwohl beziehen sich die Herstellerangaben im Rahmen der Charakterisierung auf diese Primärpartikelgrößen. Prinzipiell legen diese Angaben jedoch falsche Schlüsse nahe hinsichtlich der Struktur der

Nanoprodukte, da Primärteilchen nur in Ausnahmefällen frei und isoliert vorliegen. Zur Bestimmung der Größenverteilung der Primärteilchen werden deshalb transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM) optisch ausgewertet.

Wie bereits dargestellt bilden die einzelnen Primärpartikel (Abbildung 25a) nicht weiter abbaubare Aggregate (Abbildung 25b). Diese Aggregate wiederum lagern sich ihrerseits zu komplexeren Agglomeraten (Abbildung 25c) zusammen.

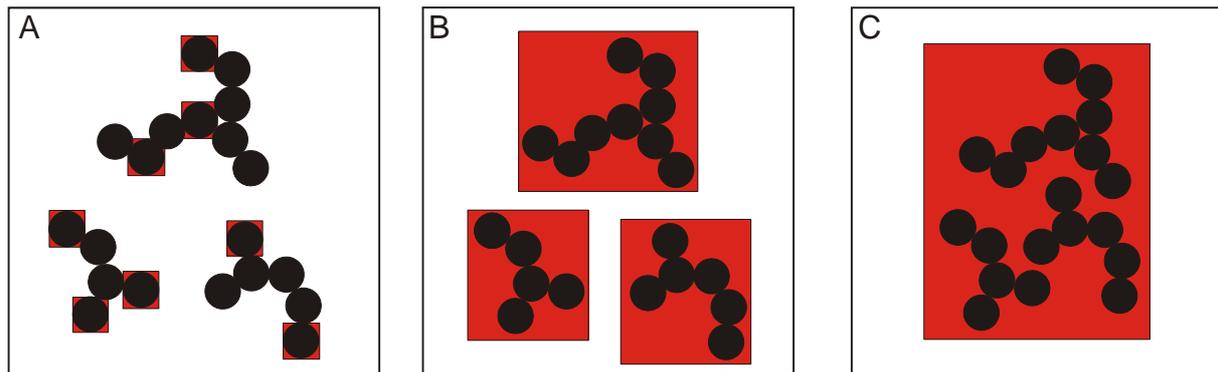


Abbildung 25.  
Schematische Darstellung von Primärpartikeln (A), Aggregaten (B) und Agglomeraten (C), jeweils rot hinterlegt.

Nach DIN 53 206 (Stand August 1972) werden Aggregate demnach als ein festverwachsener Verband von Primärpartikeln verstanden, die über Sinterbrücken miteinander verbunden sind [121] und die im allgemeinen durch bloßes Dispergieren nicht zerstört werden [122], siehe Abbildung 25b. Nach Singhal werden sie als „Sekundärpartikel“ bezeichnet [123].

Hingegen stellen die zu bis mehreren Mikrometern großen Agglomerate (siehe Abbildung 25c) eine lockere Zusammenballung von Aggregaten und/oder einzelnen freien Primärpartikeln infolge von Kohäsion dar. Diese können jedoch im Unterschied zu Aggregaten durch Dispergieren (z. B. Ultraschallbehandlung) zerteilt werden [122].

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildungen 26 bis 37, alle aus [93]) erlauben es im nachfolgenden, die bäumchenartige Struktur der verwendeten Nanomaterialien im einzelnen darzustellen. Hierbei treten vor allem die im allgemeinen kugelförmigen Primärpartikel hervor, mit Ausnahme der kantigen Formen von Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P 25 und Aerosil<sup>®</sup> T 805. Ihnen allen gemeinsam ist jedoch die deutliche Dominanz von Agglomeraten und Aggregaten, wobei nur vereinzelt freie Primärpartikel in den Produkten zu erkennen sind (vgl. Aerosil<sup>®</sup> OX 50, Aerosil<sup>®</sup> R 805, Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P 25 und Aerosil<sup>®</sup> T 805, sowie Printex<sup>®</sup> 25). Eine exakte Differenzierung zwischen Aggregaten und Agglomeraten erlauben diese TEM-Aufnahmen hingegen nicht.

#### 4.1.2.1 Hydrophile Aerosile®

Die hochdispersen Siliciumdioxide Aerosil® 200, Aerosil® 300 und Aerosil® OX 50 sind chemisch identisch und unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer Primärpartikelgröße und ihrer spezifischen Oberfläche (Tabelle 4). Infolge des Herstellungsverfahrens weisen sie eine glatte und porenlose Oberfläche auf [124]. Alle drei Nanoprodukte werden als ausgesprochen hydrophil charakterisiert. Gleichwohl fehlen detaillierte und vollständige Adsorptionsisotherme für Wasser bei erhöhter Umgebungsfeuchte in der Literatur [119,125].

Nanomaterial	Primärpartikel- durchmesser [nm]	Feststoffdichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Kontroll- Nummer
Aerosil® 200	12	2,2	200 ± 25	0467
Aerosil® 300	7	2,2	300 ± 30	1968
Aerosil® OX 50	40	2,2	50 ± 15	1953

Tabelle 4.

Physikalische Stoffdaten der verwendeten hydrophilen Aerosile® [126,127].

Die jeweiligen Primärpartikel von Aerosil® 200 und Aerosil® 300 neigen infolge ihrer Aggregation zur Bildung von bäumchenartigen Strukturen (Abbildung 26 und 27), daneben sind jedoch keine einzelnen, freien Primärpartikel vorhanden. Im direkten Vergleich dazu fällt die deutlich geringere Aggregationsneigung von Aerosil® OX 50 mit den sehr viel größeren Primärpartikeln auf [128].

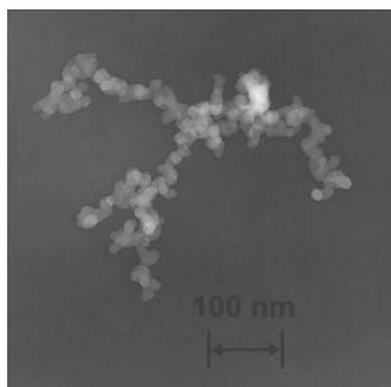


Abbildung 26.  
TEM-Aufnahme Aerosil® 200  
(100000fache Vergrößerung).

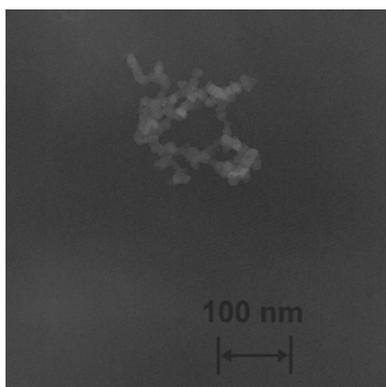


Abbildung 27.  
TEM-Aufnahme Aerosil® 300  
(100000fache Vergrößerung).

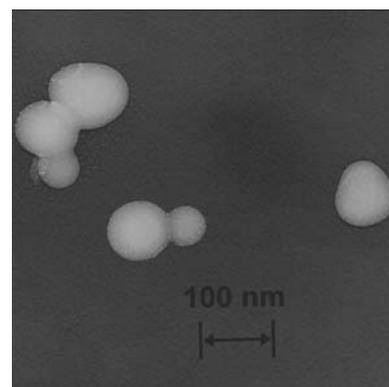


Abbildung 28.  
TEM-Aufnahme Aerosil® OX 50  
(100000fache Vergrößerung).

Von der Gruppe der hydrophilen Aerosile® wird alleinig das Aerosil® 200 zur Fließregulierung von pharmazeutischen Pulvern seit Jahrzehnten auf empirischer Basis eingesetzt; darüber hinaus finden sie Verwendung bei Lacken und Farben [124].

#### 4.1.2.2 Hydrophobe Aerosile®

Der Namenszusatz „R“ (engl. repellent = wasserabstoßend) [119] verweist auf die ausgesprochen hydrophoben Eigenschaften der Aerosile® R 805, R 812 und R 972 (Tabelle 5).

Nanomaterial	Primärpartikel- durchmesser [nm]	Feststoffdichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Kontroll- Nummer
Aerosil® R 805	12	2,0	150 ± 25	1997
Aerosil® R 812	7	2,0	260 ± 30	1987
Aerosil® R 972	16	2,0	110 ± 20	2197

Tabelle 5.

Physikalische Stoffdaten der verwendeten hydrophoben Aerosile® [126,129-133].

Ihre Herstellung geht von den entsprechenden hydrophilen Aerosilen® aus und erfolgt durch Umsetzung der Silanolgruppen mit ausgewählten Silanen (Tabelle 6). Folglich weisen diese hydrophoben Aerosile® die identischen Primärpartikelgrößen ihrer nanoskaligen Edukte auf.

Nanomaterial	Herstellung	Anwendungsbeispiel	Literatur
Aerosil® R 805	Aerosil® 200 + Trimethoxyoctylsilan	Erhöhung der Korrosions- schutzwirkung von Lacken	[134-136]
Aerosil® R 812	Aerosil® 300 + Hexamethyldisilazan	Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Siliconkautschuk	[119,134,135]
Aerosil® R 972	Aerosil® 130 + Dimethyldichlorsilan	Verbesserung der Hydrophobie und Rheologie von Offsetfarben	[119,134]

Tabelle 6.

Herstellung der hydrophoben Aerosile® und deren Anwendung.

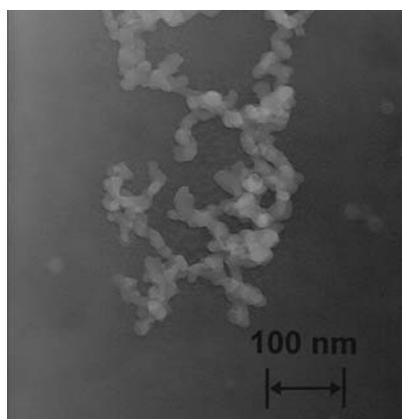


Abbildung 29.  
TEM-Aufnahme Aerosil® R 805  
(100000fache Vergrößerung).

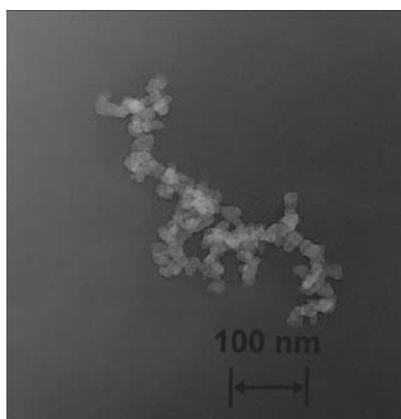


Abbildung 30.  
TEM-Aufnahme Aerosil® R 812  
(100000fache Vergrößerung).

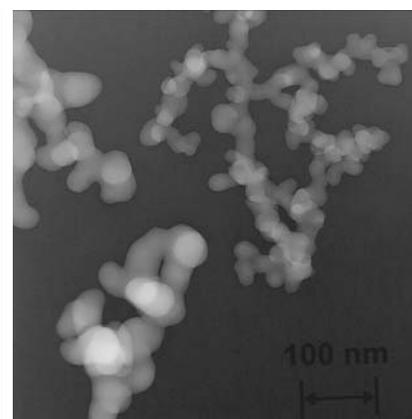


Abbildung 31.  
TEM-Aufnahme Aerosil® R 972  
(100000fache Vergrößerung).

Die TEM-Aufnahmen (Abbildungen 29-31) lassen auch bei den hydrophobisierten Aerosilen<sup>®</sup> keine genaue Unterscheidung zwischen Aggregaten und Agglomeraten zu; auffällig ist jedoch der starke Verzweigungsgrad und die deutlich größeren Primärpartikel von Aerosil<sup>®</sup> R 972.

#### 4.1.2.3 Metalloxide

Die beiden hydrophilen Metalloxide Aeroxide<sup>®</sup> Alu C und Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P 25 werden analog zu den Aerosilen<sup>®</sup> im Flammenhydrolyse-Verfahren erzeugt. Die nachfolgende Hydrophobisierung von Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25 durch Umsetzung der oberflächenständigen Hydroxylgruppen mit Trialkoxyoctylsilanen führt zum hydrophoben Aerosil<sup>®</sup> T 805 [137,138].

Nanomaterial	Primärpartikel-durchmesser [nm]	Feststoffdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Kontroll-Nummer
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	13	2,9	100 ± 15	1982
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	21	3,8	50 ± 15	2001
Aerosil <sup>®</sup> T 805	21	3,5	45 ± 15	2046

Tabelle 7.

Physikalische Stoffdaten der verwendeten Metalloxide [126,137,139,140].

In TEM-Aufnahmen fallen die hochdispersen Titandioxide durch ihre kantigen Primärpartikel auf, die auch vereinzelt isoliert im Produkt vorkommen. Des weiteren erscheinen die größeren Aggregate des Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P 25 höher verzweigt zu sein als die des hydrophoben Analogons [127].

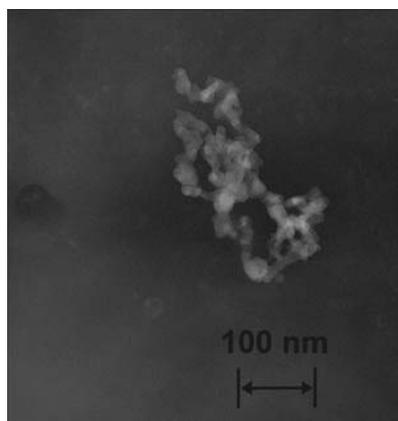


Abbildung 32.  
TEM-Aufnahme Aeroxide<sup>®</sup> Alu C  
(100000fache Vergrößerung).

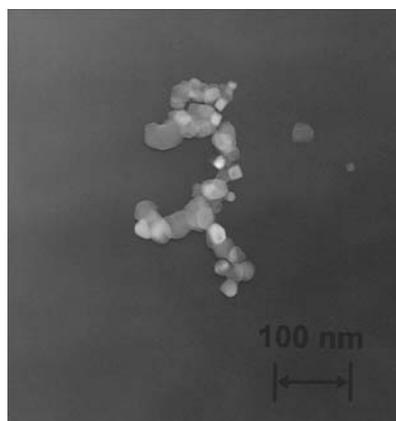


Abbildung 33.  
TEM-Aufnahme Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub>  
P 25 (100000fache Vergrößerung).

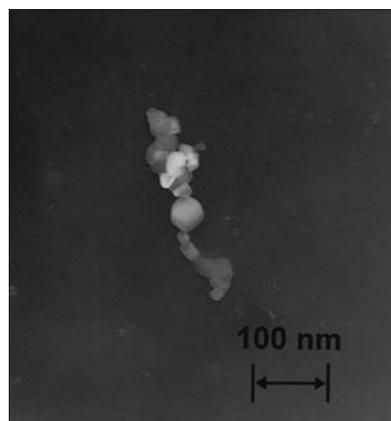


Abbildung 34.  
TEM-Aufnahme Aerosil<sup>®</sup> T 805  
(100000fache Vergrößerung).

Das hochdisperse Aluminiumoxid (Aeroxide<sup>®</sup> Alu C) findet breite Anwendung in Leuchtstoffmischungen, wo es zur Fließregulierung dient [141] und zugleich eine gleichmäßigere Lichtausbeute gewährleistet. Neben der Verwendung zur Erhöhung der elektrostatischen Aufladung in Pulverlacken [142,143] werden große Mengen für Ink-Jet-Pulverbeschichtungen verwendet, um einen hohen Glanz bei gleichzeitiger Farbstärke und Brillanz der Druckerzeugnisse zu erzielen.

Beide nanoskaligen Titandioxide besitzen sehr gute UV-Streuungseigenschaften und im Falle des hydrophoben Aerosil<sup>®</sup> T 805 zusätzlich eine besonders leichte Dispergierbarkeit. Daher stellen beide Produkte eine ideale Ergänzung zu den organischen UV-Filtern in Sonnenschutzmitteln dar [137]. Daneben finden sie Verwendung als aktive Komponenten für photokatalysierten Reaktionen und zur Hitzestabilisierung von Siliconvulkanisaten.

#### 4.1.2.4 Hydrophobe Printex<sup>®</sup>-Ruße

Alle Pigment-Ruße bestehen zu einem erheblichen Anteil aus Kohlenstoff (ca. 70-99%), unterscheiden sich jedoch stark hinsichtlich ihrer Struktur bei gleichzeitig großer Variationsbreite der Primärpartikelgröße von 15 bis 56 nm.

Nanomaterial	Primärpartikel-durchmesser [nm]	Feststoffdichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	Kontroll-Nummer
Printex <sup>®</sup> 25	56	1,8	45	98040201
Printex <sup>®</sup> 95	15	1,8	250	1203121
Printex <sup>®</sup> G	51	1,8	30	98071601

Tabelle 8.

Physikalische Stoffdaten der verwendeten hydrophoben Printex<sup>®</sup>-Ruße [144-147].

Printex<sup>®</sup> 25 wird durch seine sehr kompakte Struktur mit geringem Verzweigungsgrad charakterisiert. Seine einzelnen Primärpartikel sind miteinander verwachsen, so daß einzelne Primärteilchen kaum mehr voneinander abzugrenzen sind. Einen sehr ähnlichen strukturellen Aufbau zeigt auch Printex<sup>®</sup> 95 ohne freie Primärteilchen. Die kompakten runden Agglomerate bestehen aus mindestens 5 Primärpartikeln. Diese unverzweigten Strukturen des Printex<sup>®</sup> 25 und Printex<sup>®</sup> 95 werden auch als „niedrige Struktur“ zusammengefaßt [144,148]. Demgegenüber steht die sehr stark verzweigte, sogenannte „hohe Struktur“ des Printex<sup>®</sup> G ohne freie Primärpartikel.

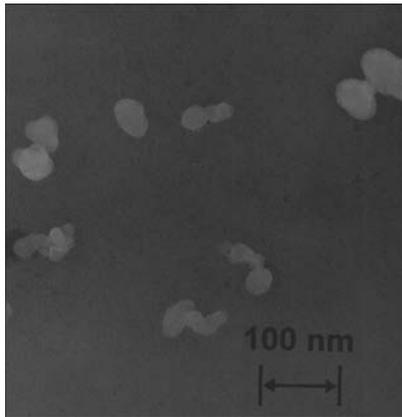


Abbildung 35.  
TEM-Aufnahme Printex<sup>®</sup> 25  
(100000fache Vergrößerung).

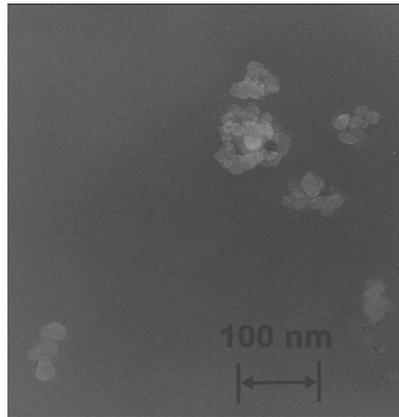


Abbildung 36.  
TEM-Aufnahme Printex<sup>®</sup> 95  
(100000fache Vergrößerung).

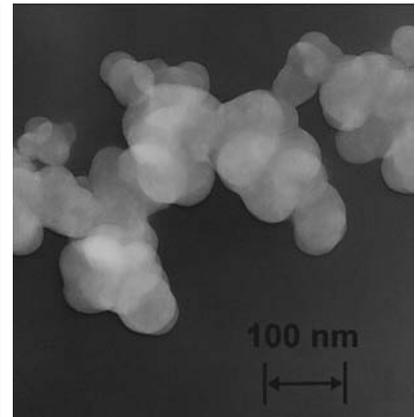


Abbildung 37.  
TEM-Aufnahme Printex<sup>®</sup> G  
(100000fache Vergrößerung).

Industriell werden die Pigment-Ruße vorwiegend zur Abtönung von Lacken und Druckfarben verwendet, ebenso wie zum Tiefschwarzfärben von Kunststoffen, z. B. in der Reifenherstellung [149,150]. Einem breiten pharmazeutischen Einsatz stehen bisweilen geringe Spuren von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen entgegen mit nicht auszuschließendem cancerogenen Potential [148,151].

## 4.2 Methoden

### 4.2.1 Charakterisierung der Materialien

#### 4.2.1.1 Adsorptionsisotherme von Maisstärke und der Nanomaterialien

In der Literatur sind zu den untersuchten Materialien nur vereinzelte Angaben über deren Adsorptionsverhalten von Wasser zu finden. Um jedoch deren hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften zu beurteilen, sind vollständige Adsorptionsisotherme von Maisstärke und den Nanomaterialien unerlässlich. Zu diesem Zweck werden deren Gleichgewichts-Feuchtigkeitsgehalte nach Lagerung in Exsikatoren bei sieben definierten Wasseraktivitäten gravimetrisch bestimmt. Nach Greenspan [152] eignen sich gesättigte Salzlösungen sehr gut, um genau definierte und konstante Dampfdrücke bei konstanter Temperatur zu gewährleisten. Hierfür werden nachstehende Salze über deren Löslichkeit hinaus mit destilliertem Wasser versetzt, um die gewünschten Wasseraktivitäten  $a_w$  zu erhalten (Tabelle 9).

gesättigte Salzlösung	Wasseraktivität $a_w$
Natriumhydroxid, p. a.	0,089 ± 0,024
Kaliumacetat, p. a.	0,231 ± 0,003
Magnesiumchlorid, p. a.	0,331 ± 0,002
Natriumiodid, p. a.	0,397 ± 0,006
Magnesiumnitrat Hexahydrat p. a.	0,544 ± 0,002
Natriumchlorid, p. a.	0,755 ± 0,001
Kaliumsulfat, p. a.	0,976 ± 0,005

Tabelle 9.  
Wasseraktivitäten der gesättigten Salzlösungen bei 20 °C [152-154].

Die Wasseraktivität  $a_w$  und relative Feuchtigkeit  $rH$  ergeben sich aus dem Verhältnis des Partialdampfdrucks zum Sättigungsdampfdruck des Wassers nach Gleichungen 4.1 und 4.2:

$$a_w = \frac{p_{H_2O}}{p_0} \quad (4.1)$$

$$rH = \frac{p_{H_2O}}{p_0} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

$a_w$	Wasseraktivität [-]
$p_{H_2O}$	Partialdampfdruck des Wassers [Pa]
$p_0$	Sättigungsdampfdruck des Wassers [Pa]
$rH$	relative Feuchtigkeit [%]

Absolute Adsorptionsisotherme sind jedoch nur schwer zu bestimmen, da sich die Gesamtmenge des adsorbierten Wassers sowohl aus reversibel als auch irreversibel gebundenem Wasser zusammensetzt. Im Falle von Aluminiumoxid sind hierfür Temperaturen von über 350 °C (bei Atmosphärendruck) notwendig, um adsorbiertes Wasser quantitativ zu entfernen [153]. Gleichzeitig jedoch neigen hydrophile Oberflächen zu Dehydroxylierungen und chemischen Sinterprozessen bei Temperaturen oberhalb von 300 °C [155]. Aus diesen Grund werden die untersuchten Nanomaterialien im Vakuumtrockenschrank (Heraeus, Deutschland) bei 50° C und 25 mbar bis zur Massenkonstanz getrocknet und die sich daraus ergebenden geringen Fehler toleriert.

Für eine Dreifachbestimmung werden jeweils 4-5 Gramm der Substanzen in verschleißbare Polypropylen-Wägegläschen (VWR International) überführt und in vorbereiteten Exsikatoren bei kontrolliertem Feuchtigkeitsgehalt und konstanter Temperatur von 20 °C gelagert. Nach einer Äquilibrierungszeit von 21 Tagen wird die adsorbierte Wassermenge gravimetrisch an der Analysenwaage Mettler-Toledo AT 21 (Maximallast 22 g, Reproduzierbarkeit 2 µg) bestimmt. Es kann davon ausgegangen werden, daß nach 21 Tagen die Gleichgewichtseinstellung zu über 99% abgeschlossen ist [154] und daß die verwendeten Polypropylen-Wägegläschen eine vernachlässigbare Wasseraufnahme von unter 0,01% aufzeigen (Produktinformation VWR).

In der Literatur sind weit über 70 Gleichungen zur Beschreibung von Feuchtigkeitsadsorptionsisothermen [154] bekannt. Als Ergebnis des “International Symposium on the Properties of Water” (ISOPOW) wurde festgehalten, daß der Ansatz nach Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) hierfür am geeignetsten ist, da dieses Modell den gesamten Wasseraktivitätsbereich von  $0 < a_w < 0,9$  mit hoher Genauigkeit wiedergibt [156].

$$m = \frac{c_1 \cdot c_2 \cdot m_0 \cdot a_w}{(1 - c_2 \cdot a_w) \cdot (1 - c_2 \cdot a_w + c_1 \cdot c_2 \cdot a_w)} \quad (4.3)$$

$a_w$	Wasseraktivität
$c_1, c_2$	Parameter des GAB-Modells
$m$	relative Feuchtigkeitsaufnahme bezogen auf getrocknete Substanz
$m_0$	relativer Feuchtigkeitsgehalt bei vollständiger, monomolekularer Belegung

Zur Berechnung der Variablen  $m$ ,  $m_0$  sowie der Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  wird die Software „Water Analyzer Series“ (Version 97.4) von WebbTech (Wodonga, Australien) verwendet. Mit Hilfe von Gleichung (4.3) läßt hieraus die erforderliche Wasseraktivität berechnen, die notwendig ist, um eine geschlossene Wassermonoschicht auf der Partikeloberfläche zu bilden.

### 4.2.1.2 Messung von Kontaktwinkeln

Anhand des Betrages des Benetzungswinkels lassen sich Aussagen über die hydrophoben bzw. hydrophilen Eigenschaften der verwendeten Materialien treffen. Als Methode wird hierfür die optische Kontaktwinkelmessung am Tropfenkonturanalysesystem Krüss DSA10 mit Multidosiersystem G14 ausgewählt [157]. Hierbei werden die Tropfenkonturen mit einer Bildfrequenz von bis zu 240 Bildern pro Sekunde aufgenommen und statische Kontaktwinkelmessungen mit der sessile-drop-Methode (Methode des „sitzenden Tropfens“) durchgeführt. Es kann im allgemeinen davon ausgegangen werden, daß diese Methode mit einem Meßfehler von maximal  $\pm 2^\circ$  behaftet ist [158].

Die 13 Pulverproben werden jeweils auf einem Objektträger mit einer Schichtdicke von 3 mm präpariert. Auf dieser makroskopisch planen Oberfläche wird die statische Kontaktwinkelmessung bei Raumtemperatur für Wasser und Diiodmethan durchgeführt (Tropfenvolumen von 4  $\mu\text{L}$ /Minute). Aus jeweils 3 bis 6 automatisch aufgezeichneten Einzelmeßwerten werden die Kontaktwinkel berechnet (Drop-Shape-Analysis-Software, Release DSAI V1.80).

Die Kontur eines Flüssigkeitstropfens wird nur durch seine Schwerkraft und seine Oberflächenspannung bestimmt, falls seine rheologischen Eigenschaften vernachlässigt werden. Sofern die Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeitstropfen und Festkörper größer sind als die Kohäsionskräfte innerhalb der Flüssigkeit, so kommt es zur Spreitung der Flüssigkeit. Die Spreitung kommt dann zum Stillstand, sobald ein Gleichgewicht zwischen den an den Grenzflächen auftretenden Grenzflächenspannungen etabliert ist [47]:

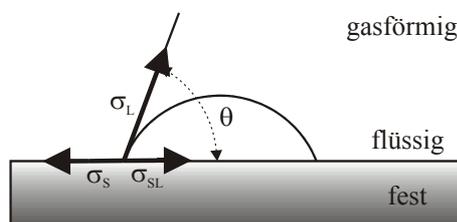


Abbildung 38.  
Kontaktwinkel nach Young-Dupré.

Dieses Gleichgewicht wird durch die Gleichung nach Young-Dupré beschrieben:

$$\sigma_L \cdot \cos \theta = \sigma_S - \sigma_{SL} \quad (4.4)$$

$\sigma_L$	Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\sigma_S$	Grenzflächenspannung zwischen fester und gasförmiger Phase [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\sigma_{SL}$	Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\theta$	Benetzungswinkel [ $^\circ$ ]

### 4.2.1.3 Berechnung von Hamaker-Konstanten mittels Kontaktwinkeln

Nach der Theorie von Fowkes setzt sich die freie spezifische Oberflächenenergie bzw. die Oberflächenspannung  $\sigma$  aus verschiedenen Komponenten zusammen [159,160]. Diese einzelnen Beiträge ergeben sich aus polaren Wechselwirkungen ( $\sigma^p$ ), Wasserstoffbrücken-Bindungen ( $\sigma^h$ ) und London-Dispersionskräften ( $\sigma^d$ ):

$$\sigma = \sigma^p + \sigma^h + \sigma^d \quad (4.5)$$

$\sigma$	freie spezifische Oberflächenenergie [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\sigma^p$	Anteil durch polare Wechselwirkungen [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\sigma^h$	Anteil durch Wasserstoffbrücken-Bindungen [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]
$\sigma^d$	Anteil durch Dispersionskräfte [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]

In kondensierten Phasen sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ( $\sigma^p$ ) vernachlässigbar gegenüber Lewis Säure-Base-Wechselwirkungen ( $\sigma^{ab}$ ) und Dispersionskräften ( $\sigma^d$ ) [160]:

$$\sigma = \sigma^{ab} + \sigma^d \quad (4.6)$$

Nach Chaudhury müssen alle drei Arten der elektrodynamischen Wechselwirkungen, d. h. London-, Keesom- und Debye-Anteile, im Term der Dispersionskräfte ( $\sigma^d$ ) berücksichtigt werden [161,162]. Hieraus ergibt sich die Lifshitz-van-der-Waals-Komponente ( $\sigma^{LW}$ ), die nahezu vollständig von den London-Dispersionskräften bestimmt wird [163].

Die Komponente der Dispersions-Wechselwirkung ( $\sigma^d$ ) kann experimentell durch Kontaktwinkelmessungen mittels Diiodmethan ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) an der entsprechenden Testoberfläche bestimmt werden. Das völlig apolare Diiodmethan weist keine Eigenassoziation auf, so daß dessen Oberflächenspannung ( $\sigma_{\text{CH}_2\text{I}_2} = 50,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) nur auf die dispersen Anteile zurückgeht:

$$\sigma_{\text{CH}_2\text{I}_2} = \sigma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^d = \sigma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^{LW} \quad (4.7)$$

Unter Verwendung der modifizierten Young-Gleichung [70] nach Good [164,165] und Fowkes [166] ergibt sich die Lifshitz-van-der-Waals-Komponente der Feststoffoberfläche aus dem Kontaktwinkel des Diiodmethans nach [162,167]:

$$\sigma_{\text{solid}}^{LW} = \frac{\sigma_{\text{CH}_2\text{I}_2} (1 + \cos \theta)^2}{4} \quad (4.8)$$

$\theta$	Gleichgewichts-Kontaktwinkel [158] von Diiodmethan gegen Testoberfläche [ $^\circ$ ]
$\sigma_{\text{solid}}^{LW}$	Lifshitz-van-der-Waals-Komponente der Testoberfläche [ $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ]

Der Lifshitz-van-der-Waals-Beitrag zur Grenzflächenspannung ( $\sigma^{LW}$ ) kann dem Lifshitz-van-der-Waals-Beitrag an der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei planen Oberflächen des identischen Mediums gleichgesetzt werden [4,162,167]:

$$2\sigma_{solid}^{LW} = \frac{A}{12\pi D_0^2} \quad (4.9)$$

A            Hamaker-Konstante [J]  
D<sub>0</sub>        Gleichgewichtsabstand  $0,16 \cdot 10^{-9}$  [m] nach [4]

Mittels dieser Gleichung kann durch Kontaktwinkelbestimmung mit Diiodmethan die Hamaker-Konstante eines gegebenen Materials bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.2.1.2). Ein Vergleich der Hamaker-Konstanten [168], die mittels Diiodmethan-Kontaktwinkeln berechnet wurden [169] mit denen einer exakten numerischen Lösung [170,171] zeigt den hohen Grad der Übereinstimmung beider Methoden.

#### 4.2.1.4 Bestimmung des Quellungsverhaltens von Maisstärke

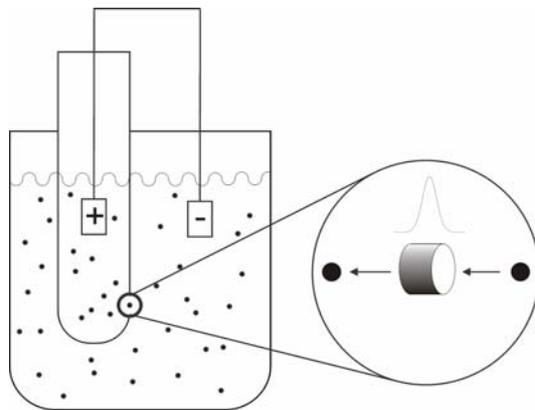
Bereits von vielen Autoren wurde das Quellungsverhalten und die damit verbundene Volumenzunahme unterschiedlichster Stärkeprodukte in Gegenwart von Wasser beschrieben [172-176]. Der Umfang des Quellungsverhaltens hängt in erster Linie ab von den Herstellungsbedingungen des Produkts, daneben von dessen Partikelgröße, Art der Probenbehandlung (z. B. vorheriger Wasserentzug) und der Meßtemperatur. Entsprechend setzten sich die berichteten Ergebnisse sehr heterogen zusammen und reichen von nahezu vernachlässigbarer Quellung [175] über eine Volumenzunahme von 48-59% einer nicht spezifizierten Maisstärke [172], bis hin zur maximalen Verdoppelung der Partikelgröße im Falle von Melojel<sup>®</sup> bei erhöhter Temperatur von 80-90 °C [174].

Zur Bestimmung des Quellungsverhaltens werden die bis zur Massenkonstanz getrockneten Proben der Maisstärke Cerestar<sup>®</sup> bei ausgewählten Wasseraktivitäten von 0,544, 0,755 und 0,976 über 14 Tage hinweg bei Raumtemperatur gelagert (siehe Abschnitt 4.2.1.1). Im Anschluß werden die Partikelgrößen der unterschiedlich konditionierten Maisstärkeproben am Multisizer<sup>®</sup> 3 Coulter Counter<sup>®</sup> (Beckman Coulter, Krefeld) bestimmt und mit der Partikelgröße der vollständig getrockneten Probe verglichen.

Das Standardverfahren der Laserbeugung als Kollektivmeßverfahren liefert für diese Anwendung nicht die erforderliche Auflösung. Die klassische Laserbeugung (ISO 13320-1)

analysiert ein Beugungsspektrum, daß durch Beugung von Licht an einem Partikelkollektiv resultiert. Dieses Beugungsspektrum wird in sehr kurzen Abständen von wenigen Mikrosekunden detektiert und über die gesamte Meßzeit aufsummiert. Hierdurch werden exakte Aussagen über die zugrundeliegende Partikelverteilung erhalten und über die prozentualen Anteile [177]. Jedoch ist es mit diesem Verfahren unmöglich, eine Aussage zu einzelnen Partikeln bzw. zu einem bestimmten Größenbereich zu treffen [172,178].

Im Gegensatz dazu wird bei der Einzelpartikelanalyse am Multisizer<sup>®</sup> 3 Coulter Counter<sup>®</sup> die Widerstandsänderung eines jeden einzelnen Partikels beim Durchgang durch ein elektrisches Feld detektiert [179], siehe Gleichung 4.10. Das von Wallace Coulter entwickelte Impedanzverfahren (ISO 13319) erlaubt dabei eine deutlich höhere Auflösung des gemessenen Partikelgrößenspektrums (US Patent 2,656,508).



$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{v}{V} \quad (4.10)$$

- $\Delta R$  Widerstandsänderung [ $\Omega$ ]
- $R$  Widerstand der reinen Elektrolytlösung [ $\Omega$ ]
- $v$  Volumen des in der Meßöffnung befindlichen Partikels [ $m^3$ ]
- $V$  Volumen der mit reiner Elektrolytlösung gefüllten Meßöffnung [ $m^3$ ]

Abbildung 39.  
Einzelpartikelanalyse am Multisizer<sup>®</sup> 3  
Coulter Counter<sup>®</sup>.

Die zu bestimmenden Proben werden in einer schwachen Elektrolytlösung aus 5% Ammoniumthiocyanat in Cyclohexan zwischen zwei Elektroden gegeben, die durch eine Öffnung definierter Größe (100  $\mu m$ ) voneinander getrennt sind (Abbildung 39). Die suspendierten Partikel treten durch die Meßöffnung hindurch und verdrängen dabei ein äquivalentes Volumen der leitenden Elektrolytlösung. Hierdurch kommt es zu einer kurzen Widerstandsänderung in der Lösung durch das Partikelvolumen und es resultiert ein geringer, jedoch proportionaler Stromfluß. Aufgrund des Coulter Prinzips [177] ist dessen Amplitude direkt proportional zum Volumen des detektierten Partikels [47].

Pro Messung werden jeweils 300000 Partikel gezählt und 300 Detektionsklassen des Mehrkanalanalysators zwischen 2-60  $\mu m$  zugeordnet (Multisizer<sup>®</sup>-Software, Version 3.51).

## 4.2.2 Herstellung der binären Mischungen

Zur Herstellung der binären Mischungen werden 0,2% (m/m) des jeweiligen nanoskaligen Fließregulierungsmittels in einem verschließbaren 500 ml Weithalsglas vorgelegt und anschließend zu 100,0 g mit Maisstärke Cerestar® GL 03406 auf der Waage Mettler Toledo PB3002 DeltaRange® (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee) ergänzt. Zum homogenen Mischen der Zubereitungen wird ein Turbula-Mischer des Typs T2C (W. A. Bachofen Maschinenfabrik, Basel, Schweiz) mit einer Drehzahl von  $42 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$  und einer effektiven Fallhöhe von 13 cm verwendet. Die resultierende Pulvermischung weist einem Füllgrad von ca. 0,4 auf und entspricht somit der Vorgabe des Mixers von maximal 0,8 [10]. Die Mischzeiten variieren zwischen einer Minute bis zu 4320 Minuten entsprechend 3 Tagen.

Aufgrund der teilweise sehr stark ausgeprägten Hydrophilie der verwendeten Materialien und der damit verbundenen Adsorption von Feuchte werden die binären Mischungen in einem klimatisierten Raum von 30-35% relativer Feuchte gehandhabt [30,53]. Um darüber hinaus den Einfluß von Temperaturschwankungen auf die kohäsiven Eigenschaften der Pulver [54] zu eliminieren, wird eine konstante Umgebungstemperatur von  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gewählt.

## 4.2.3 Zugspannungstester

### 4.2.3.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Der von Schweiger [29,180] entwickelte und nach Anstett [37] modifizierte Zugspannungstester ermöglicht, kohäsive Haftkräfte in nahezu nichtkompaktierten Schüttgütern zu bestimmen. Zur Eliminierung von Vibrationen und Schwingungen wird der Zugspannungstester erschütterungsfrei durch eine frei schwebende Deckenaufhängung vom Gebäude entkoppelt. Der beschriebene Zugspannungstester setzt sich aus den nachfolgenden Einzelkomponenten zusammen.

Ein Linearpositionierer M-410.21 (Physik Instrumente GmbH & Co., Waldhorn) bewegt einen Probentisch zusammen mit einem Probengefäß auf- und abwärts. Dessen Steuerung erfolgt durch einen seriellen Controller C-832.00, der über die zugehörige Software ProMove® 2.20 mit Hilfe eines Personal Computers angesprochen wird [181]. Hierdurch können vertikale Geschwindigkeiten von  $17 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  bis zu  $3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  vorgegeben werden.

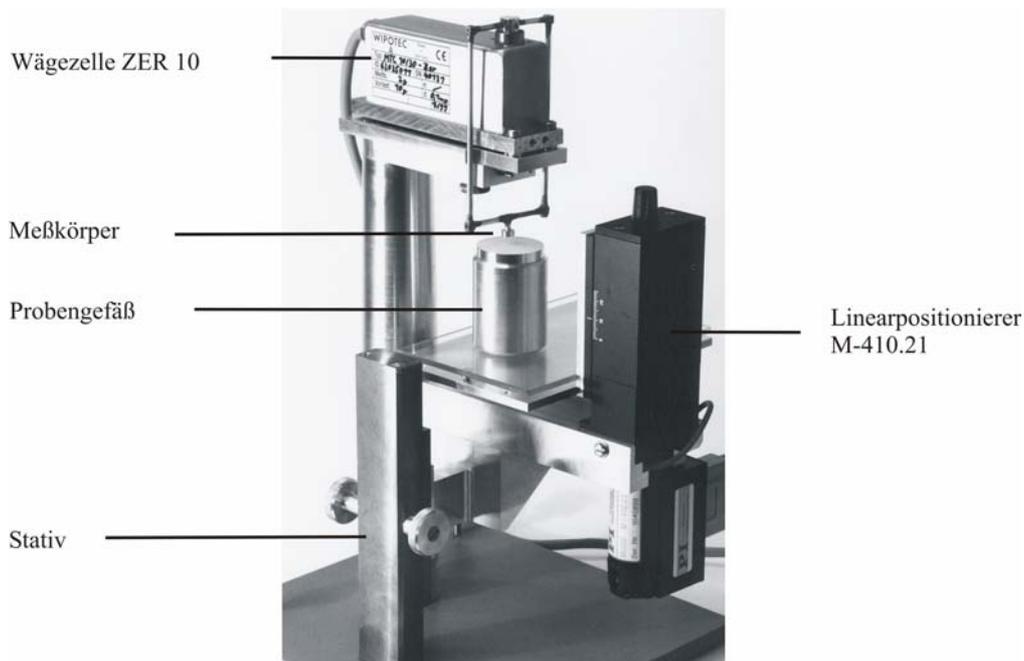


Abbildung 40.  
Zugspannungstester nach Schweiger [29] und modifiziert nach Anstett [37] aus [93].

Ein Stativ dient zur Verbindung des Linearpositionierers mit einer Wägezelle ZER 10 (Wipotech GmbH, Kaiserslautern) [182]. Der Wägebereich der Meßzelle beträgt 2 g und ihre maximale Vorlast 10 g bei einer Meßgenauigkeit von 0,1 mg. Die von der Wägezelle ermittelten Meßwerte werden von der PC-Software Wipotec-Terminal 3.78 mit einer Auflösung von 3 Einzelwerten pro Sekunde aufgezeichnet und dargestellt. Zur Umrechnung werden diese primären Massensignale der Wägezelle mit der Gravitationskonstanten  $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$  multipliziert, um die angreifenden Kräfte zu erhalten.

Als Meßkörper dient ein flacher Aluminiumzylinder mit einem Durchmesser von 0,7 cm und einer Auflagefläche von  $0,385 \text{ cm}^2$ . Dieser Meßkörper liegt über einen starren, fixierten Aluminiumrahmen auf der Wägezelle auf. Vor einer jeden Messung wird die glatte Unterseite des Meßkörpers mit einer Adhäsivlösung besprüht, bestehend aus 5% (m/m) weißer Vaseline in Petrolether. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine dünne Vaselineschicht auf dem Meßkörper zurück, die als Adhäsiv dient.

#### 4.2.3.2 Durchführung und Auswertung der Messungen

Zur Vorbereitung wird das Probenmaterial durch ein Sieb der Maschenweite  $315 \mu\text{m}$  in das Probengefäß eingefüllt, um größere Agglomerate im Sieb zurückzuhalten. Das verwendete

zylinderförmige Probengefäß aus Aluminium hat ein Fassungsvermögen von  $4,83 \text{ cm}^3$  bei einem Durchmesser von  $3,44 \text{ cm}$  und einer Höhe von  $0,52 \text{ cm}$ . Anschließend wird das befüllte Probengefäß sanft auf einem weichen Untergrund aufgeklopft, um eine homogene Füllung des Probengefäßes sicherzustellen. Noch überstehendes Pulver wird ohne Druckanwendung mit einer Klinge abgestreift, so daß eine glatte homogene Pulverfläche resultiert. Das gefüllte Probengefäß wird mittig auf dem planen Proben­tisch ausgerichtet und der zuvor mit Vaseline-Petrolether präparierte Meßkörper wird an der Wägezelle eingehängt. Der Proben­tisch zusammen mit dem Probengefäß wird zunächst durch den Grobantrieb bis auf wenige Millimeter nach oben an den Meßkörper herangefahren. Im Anschluß bewegt der Linearpositionierer das Probengefäß mit einer Geschwindigkeit von  $3,4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  weiter an den Meßkörper vertikal nach oben.

Sobald der Meßkörper auf dem Pulverbett aufliegt und die definierte Vorlast von  $153 \text{ Pa}$  (entsprechend einem negativen Auflagegewicht von  $0,6 \text{ g}$  der Wägezelle) erreicht ist, wird die Aufwärtsbewegung gestoppt. Hieraus resultiert zwar eine geringere Verdichtung des Pulverbetts, entspricht aber weitestgehend einem unverdichteten Schüttgut für praxisorientierte Fragestellungen. Darüber hinaus wird dadurch sichergestellt, daß der Meßkörper nicht zu tief in die Pulverprobe eintaucht und Pulver nicht an den Rändern des Stempels anhaftet.

Nach einer Wartezeit von  $10 \text{ Sekunden}$  wird die Pulverprobe mit einer reduzierten Geschwindigkeit von  $1,7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  wieder nach unten gefahren. Hierbei verbleibt die oberste Pulverschicht an der mit Vaseline präparierten Oberfläche des Meßkörpers und wird vom unmittelbar darunterliegenden Pulverbett getrennt. In Analogie zu den Arbeiten von Anstett und Meyer wird die Meßgeschwindigkeit von  $1,7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  beibehalten, um eine dynamische Gleichgewichtseinstellung während der Trennung der beiden Pulverschichten zu ermöglichen. Für weitere Messungen wird der Meßkörper mittels Kimwipes<sup>®</sup>-Tüchern "Lite 100" (Kimberly-Clark) gereinigt und erneut mit Adhäsivlösung besprüht. Das beschriebene Meßverfahren wird für jede untersuchte Probe  $20\text{mal}$  wiederholt, bestehend aus jeweils  $10$  Einzelmessungen an zwei vorbereiteten Probengefäßen.

Sowohl die Probenvorbereitung als auch die Messungen der Zugspannungen erfolgen bei konstanten Umgebungsbedingungen von  $30\text{-}35\%$  relativer Feuchte und bei einer Temperatur von konstant  $20 \text{ °C}$  in einem klimatisierten Raum.

### 4.2.3.3 Berechnung der Zugspannungen

Während des gesamten Meßvorgangs werden die ermittelten Masse- bzw. Kraftwerte am Personal Computer registriert und können schematisch in einem Kraft-Zeit-Diagramm wiedergegeben werden, siehe Abbildung 41.

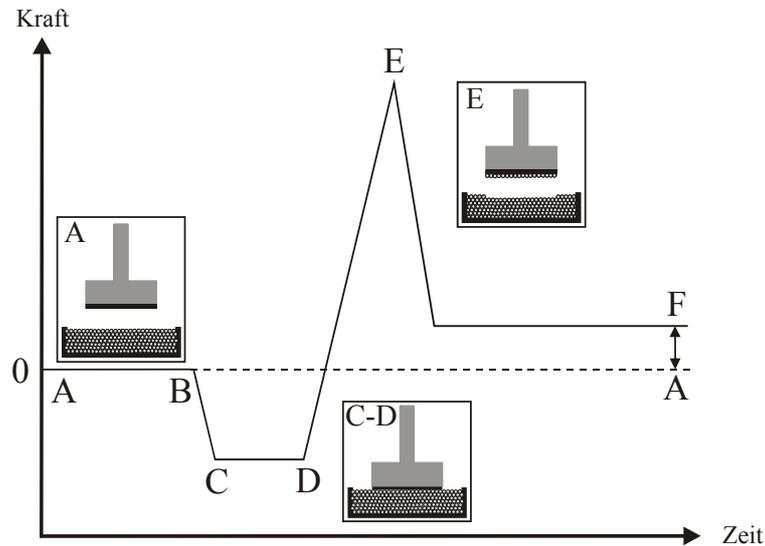


Abbildung 41.  
Schematischer Kraftverlauf einer Zugspannungsmessung.

In der tarierten Ausgangsposition (A) greifen keine Kräfte am Meßkörper an. Wird das Probengefäß durch den Linearpositionierer nach oben an den beschichteten Meßkörper angenähert, so bleibt die Gewichtskraft zunächst unverändert und verringert sich erst, wenn der Meßkörper auf dem Pulverbett aufliegt (B). Sobald eine definierte negative Vorlast erreicht ist (C), wird die Aufwärtsbewegung des Probenisches gestoppt. Während der Wartezeit von 10 Sekunden bleibt diese Vorlast unverändert (C-D). Durch die anschließende Richtungsumkehr des Probengefäßes nach unten nimmt die angreifende Kraft am Meßkörper kontinuierlich zu aufgrund der kohäsiven Haftkräfte zwischen der fixierten obersten Pulverschicht und den übrigen Partikeln im Pulverbett. Sie erreicht schließlich ihren Maximalwert (E) in dem Augenblick, wenn der Kontakt zwischen der fixierten Pulverschicht und dem Pulverbett abreißt. Die registrierte Kraft an der Wägezelle fällt mit fortschreitender Zeit weiter ab bis auf die Gewichtskraft der zurückbleibenden fixierten Pulverschicht auf dem Meßkörper.

Die notwendige Kraft zum Überwinden der kohäsiven Haftkräfte zwischen den Pulverschichten ergibt sich aus der registrierten Maximalkraft  $F_E$  im Punkt E abzüglich der

Gewichtskraft  $F_F$  der am Meßkörper anhaftenden Pulverschicht (Punkt F). Die Zugspannung  $\sigma$  ergibt sich aus dieser Kraftdifferenz bezogen auf die Auflagefläche des Meßkörpers nach:

$$\sigma = \frac{F_E - F_F}{A_M} \quad (4.11)$$

$\sigma$	Zugspannung [Pa]
$F_E$	Maximalkraft im Punkt E [N]
$F_F$	Gewichtskraft im Punkt F [N]
$A_M$	Fläche des Meßkörpers [m <sup>2</sup> ]

#### 4.2.4 Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962

Die optische Beurteilung der sich veränderten Oberflächenstrukturen des Trägermaterials Maisstärke geschieht mittels dem Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962 (Zeiss GmbH, Oberkochen). Diese rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM-Aufnahmen) wurden am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg durchgeführt bei einer maximal 10000fachen Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV.

#### 4.2.5 Rasterkraftmikroskop Nanoscope<sup>®</sup> MultiMode<sup>®</sup>

Zur Charakterisierung der Oberfläche der untersuchten Schüttgutpartikel sowie zur Bestimmung von interpartikulären Haftkräften wird die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) verwendet. Hierfür steht ein Nanoscope<sup>®</sup> MultiMode<sup>®</sup> MMAFM-2 zur Verfügung, das mit einem Nanoscope<sup>®</sup> IIIa Controller (Digital Instruments GmbH, Mannheim) gesteuert wird. Ergänzt wird dieses Rasterkraftsystem durch eine Sony CCD-Farbkamera, die eine 450fache optische Vergrößerung der zu untersuchenden Probenoberfläche erlaubt. Zur Steuerung und Erfassung der Meßdaten wurde die Software „Nanoscope<sup>®</sup>“ in ihrer aktuellen Version 5.12r3 (Digital Instruments GmbH, Mannheim) verwendet.

Um das System von störenden Vibrationen zu entkoppeln (z. B. Gebäudeschwingungen von 5-100 Hz), steht das Rasterkraftmikroskop auf einer Steinplatte und wird mit vier Gummiseilen (Durchmesser 10 mm, Pfister & Pfrang, Waldbüttelbrunn) am Deckenträger

aufgehängt [37,41,183]. Zusätzlich wird eine Schaumstoff-Schutzhaube verwendet, um Störgeräusche und Luftturbulenzen zu reduzieren. Zur Vermeidung von thermischen Schwankungen werden das Rasterkraftmikroskop und der Controller vor Meßbeginn mindestens 120 Minuten äquilibriert.

Da es sich im übrigen bei dem hier verwendeten Nanoscope<sup>®</sup> um ein mittlerweile sehr breit eingesetztes kommerzielles Rasterkraftmikroskop handelt, wird auf eine detaillierte Beschreibung des Meßsystems verzichtet und auf die publizierte Literatur verwiesen. Daher soll im folgenden lediglich auf die wesentlichen Komponenten und Betriebsarten des AFM eingegangen werden, sowie auf dessen verwendeten Funktionen.

#### 4.2.5.1 Aufbau und Prinzip des Rasterkraftmikroskops

Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie nach Binnig und Quate [42] beruht auf dem Abtasten bzw. Abrastern der zu untersuchenden Probenoberfläche durch eine sehr feine Meßspitze (engl. tip). Diese Meßspitze ist am freien Ende eines Cantilevers (Federhebel) angebracht, der als Blattfeder betrachtet werden kann. Die Probe wird währenddessen durch einen piezoelektrischen Scanner in x, y, z-Richtung bewegt (siehe Abbildung 42).

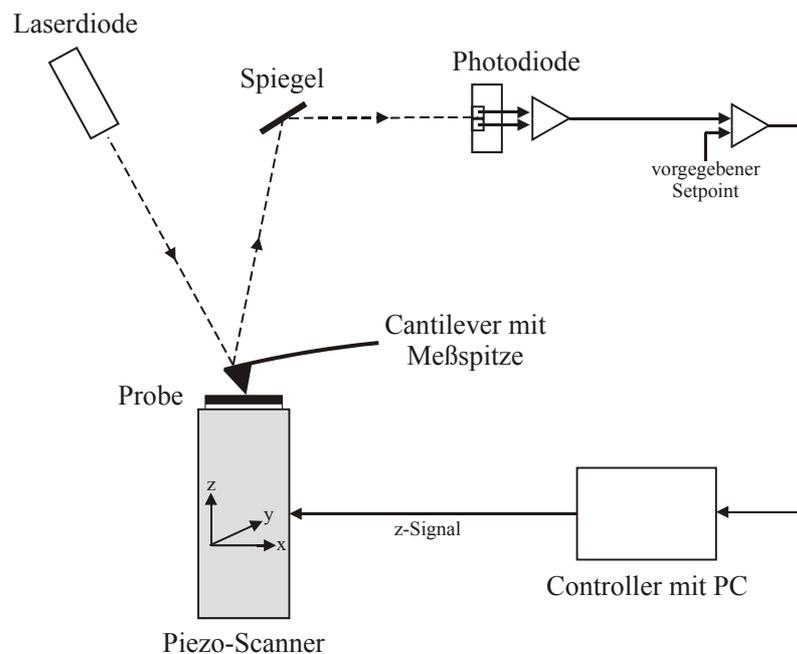


Abbildung 42.  
Aufbau und Meßprinzip des Rasterkraftmikroskops.

Die Verfolgung der Auf- und Abwärtsbewegung der Meßspitze und des Cantilevers während des Rastervorganges geschieht mittels der Lichtzeiger-Methode. Hierzu wird ein Laserstrahl über der Spitze des reflektierenden Cantilevers positioniert, so daß dieser mittig zu einer Quadranten-Photodiode zurückgeworfen wird. Während des Scanvorgangs wird der Cantilever durch anziehende bzw. abstoßende Wechselwirkungen zwischen die Meßspitze und Probenoberfläche ausgelenkt. Als Folge verändert sich die Position des Laserstrahls auf der Quadranten-Photodiode – und damit das erzeugte elektrische Signal – in Abhängigkeit von der lateralen Position der AFM-Spitze. Der elektrische Rückkopplungsschaltkreis (feedback control) gewährleistet eine konstante Auslenkung des Cantilevers durch Anpassung der z-Position der Probe. Diese Höheninformationen der Probe können dann als Höhenbild (Topographie) dargestellt werden.

Die Gegenwart und das Ausmaß von Wechselwirkungen zwischen Meßspitze und Probenoberfläche beeinflussen die Qualität der Messungen. Neben der materialspezifischen Rückstellkraft des Cantilevers kommen verschiedene Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Probenoberfläche und Meßspitze zum tragen (siehe Abbildung 43).

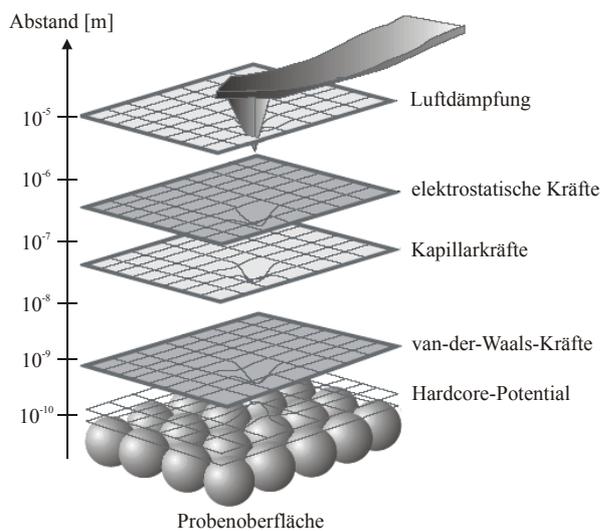


Abbildung 43. Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche in Abhängigkeit des Abstandes [184].

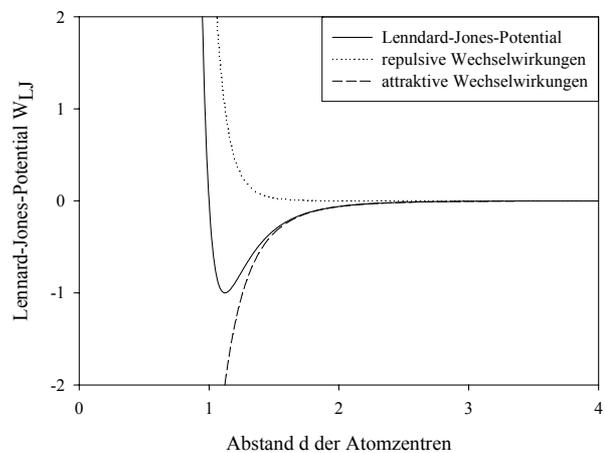


Abbildung 44. Lennard-Jones-Potential in Abhängigkeit des Abstands  $d$  der Atomzentren (Kontaktabstand  $\sigma = 1$  und Potentialtiefe  $\varepsilon = 1$ ).

Die Summe dieser anziehenden und abstoßenden Einzelkräfte wird häufig vereinfacht in Form des Lennard-Jones-Potentials  $W(d)$  dargestellt (siehe Abbildung 44). Dieses beschreibt die Überlagerung der attraktiven weitreichenden mit den repulsiven kurzreichenden Wechselwirkungen:

$$W(d) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] \quad (4.12)$$

d            Abstand der Atomzentren  
 $\sigma$         Kontaktabstand  
 $\varepsilon$         Potentialtiefe

Selbst wenn diese wirksamen Kräfte auf die Oberfläche nur wenige Nanonewton betragen, so kann der ausgeübte Druck infolge der sehr kleinen Kontaktfläche mehrere 100 MPa erreichen. Es besteht daher immer die Gefahr, daß sehr empfindliche Proben durch den Scanvorgang zerstört werden können.

Die erreichbare Auflösung des Rasterkraftmikroskops hängt nicht zuletzt von der Spitzenschärfe und deren Geometrie ab, sowie von den Spezifikationen der verwendeten Scanner zur Positionierung der Proben. Für die Messungen stehen zwei verschiedene Röhren-Piezoscanner zur Verfügung (siehe Tabelle 10), die entsprechend den Herstellerspezifikationen kalibriert wurden [185-188].

<b>Scanner-Typ</b>	<b>lateral Scanbereich</b>	<b>vertikaler Scanbereich</b>
Scanner E (AS-12V)	10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$	2,5 $\mu\text{m}$
Scanner J (AS-130V)	125 $\mu\text{m}$ x 125 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$

Tabelle 10.  
 Übersicht der verwendeten Piezoscanner.

Diese Röhrenscanner aus Blei-Zirkon-Titanat (PZT) verändern aufgrund des reziproken piezoelektrischen Effekts bei angelegter Spannung ihre Ausdehnung (Elektrostriktion). Auf diese Weise läßt sich eine sehr genaue Positionierung der Proben von bis 0,1 nm erreichen. Jedoch neigen die piezoelektrischen Keramiken zu Nichtlinearitäten, Hysterese- und Kriecheffekten und unterliegen darüber hinaus einem Alterungsprozeß, so daß Bildartefakte entstehen können.

## 4.2.5.2 Betriebsarten der Rasterkraftmikroskopie

### 4.2.5.2.1 Contact Mode

Im Kontaktmodus (Contact Mode) wird die Spitze mit konstanter Kraft auf die Probe gedrückt, so daß sich die AFM-Spitze und Probenoberfläche im ständigen mechanischen Kontakt befinden. Der Rückkopplungsmechanismus reguliert die Höhenposition der Probe ständig nach, um die Durchbiegung des Cantilevers nahezu konstant zu halten. Das Meßsignal entspricht der zur Nachregelung der Höhenposition benötigten Spannung („constant force“).

Alternativ kann bei relativ flachen Proben auch mit konstanter Höhenposition (z-Position) der Probe gearbeitet werden. Hierbei wird die AFM-Spitze während des Rastervorgangs entsprechend der Probentopographie mehr oder weniger stark gebogen. Das Meßsignal entspricht hier der von der Photodiode detektierten Auslenkung des Cantilevers („constant height“).

Der Contact Mode ist jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß die AFM-Spitze lose Partikel über die Probenoberfläche mitschleifen kann, wodurch Streifenartefakte auf den Bildern entstehen [41].

### 4.2.5.2.2 TappingMode®

Für den dynamischen Amplituden-modulierten Rasterkraftmodus wird der Cantilever durch einen zusätzlichen Piezooszillator zum Schwingen nahe seiner Resonanzfrequenz  $\omega_0$  angeregt (70-300 kHz). Bei der schrittweisen Annäherung der AFM-Spitze dämpfen die einsetzenden Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche diese Oszillation und verringern die freie Schwingungsamplitude des Cantilevers von anfangs ca. 5-100 nm (Abbildung 45). Die Spitze berührt daher nur im unteren Umkehrpunkt der Oszillation die Probenoberfläche („tapping“).

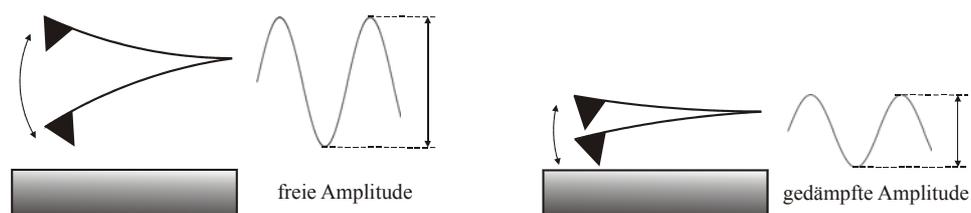


Abbildung 45.

Verringerung der Oszillationsamplitude des Cantilevers im TappingMode® während der Annäherung an die Probenoberfläche.

Diese Änderung der Schwingungsamplitude wird über den von der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahl und der Photodiode erfaßt [189-198]. In Analogie zum Contact Mode können die Messungen auch im TappingMode<sup>®</sup> bei konstanter Amplitude oder bei konstanter z-Position der Probe durchgeführt werden.

Der TappingMode<sup>®</sup> eignet sich im Gegensatz zum Contact Mode besonders dazu, ausgesprochen empfindliche Proben zu untersuchen. Da die AFM-Spitze im TappingMode<sup>®</sup> mit bis zu über hundert mal pro Bildpunkt auf die Probeoberfläche tippt, sind die Kontaktzeiten sehr kurz und es treten keine lateralen Scherkräfte auf [191,199,200].

Die Güte der Cantilever-Resonanz wird mit Hilfe des Q-Faktors beschrieben, der ein Maß für die Schärfe der Resonanz ist und sich nach Gleichung 4.13 errechnet. Möglichst hohe Q-Faktoren von 100-1000 sind typisch für Messungen in Luft und verbessern die Empfindlichkeit des Meßsystems [201].

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (4.13)$$

Q	Q-(Qualitäts-)Faktor
$f_0$	Resonanzfrequenz der Feder
$\Delta f$	Breite des Resonanzpeaks

#### 4.2.5.2.3 Phase Imaging

Der Betriebsmodus des „Phase Imaging“ in Kombination zum TappingMode<sup>®</sup> geht über die reine topographische Darstellung der Probenoberfläche hinaus. Hierbei wird gleichzeitig die Phase der Cantilever-Oszillation aufgezeichnet, um Unterschiede in der Zusammensetzung, Adhäsion, Reibung und Viskoelastizität innerhalb der Probe darzustellen [202-206].

Mit Hilfe der elektronischen Erweiterung Extender<sup>®</sup> Module (Digital Instruments GmbH, Mannheim) wird die Phase der Schwingung des Cantilevers relativ zur Phase des Piezooszillators bestimmt, der den Cantilever anregt. Die sinusförmige Schwingungskurve des in Resonanz frei schwingenden Cantilevers ist im Vergleich zur Oszillation des Piezooszillators um 90° phasenverschoben. Aus den Wechselwirkungen zwischen Meßspitze und Probe resultiert eine zusätzliche Phasenverschiebung. Da diese Phasenverschiebung  $\Delta\Phi$  um einen bestimmten Winkel materialspezifisch ist, können anhand der Phasenbilder verschiedene Komponenten der Probe identifiziert werden [196,207], siehe Abbildung 46.

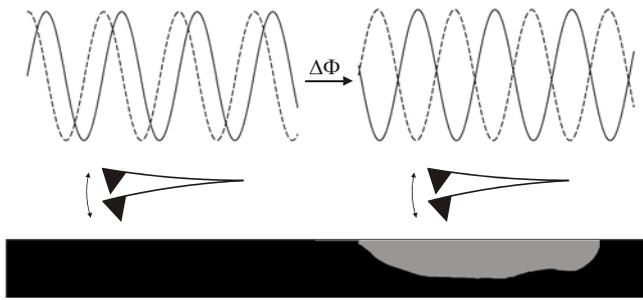


Abbildung 46.  
Phasenverschiebung  $\Delta\Phi$  der Meßspitzenoszillation infolge von lokal verschiedenen Probeneigenschaften.

Gleichzeitig wird der Kontrast der Abbildungen erhöht, was eine deutlichere Darstellung feinsten Strukturen erlaubt. Diese blieben üblicherweise im Höhenbild unbeachtet, sofern sie keine signifikanten Höhendifferenzen aufweisen [208].

#### 4.2.5.2.4 Kraft-Abstands-Kurven

Neben den abbildenden Betriebsmodi ermöglicht die Rasterkraftmikroskopie auch die Bestimmung von Kräften zwischen der AFM-Meßspitze und der Probe. Hierfür wird an definierten Punkten der Probenoberfläche die Spitze zunächst an die Oberfläche angenähert und dann wieder zurückgezogen und entfernt. Gleichzeitig wird die Auslenkung des Cantilevers in Abhängigkeit von der z-Position des Piezoscanners aufgezeichnet. Aus der primären Cantilever-Auslenkung ergibt sich bei bekannter Federkonstante die korrespondierende wirksame Wechselwirkung. Wird diese wirksame Kraft gegen die Entfernung zwischen Spitze-Probe aufgetragen, so erhält man die entsprechende Kraft-Abstands-Kurve (F-d-Kurve, engl. force-distance curve) [209].

Tatsächlich wird jedoch nicht der tatsächliche Abstand der Spitze von der Probe dargestellt, sondern die z-Position des Scanners (d). Diese entspricht jedoch demjenigen Abstand, die die Spitze von der Probe hätte, wenn sich weder der Cantilever verbiegen ( $\delta_c$ ) noch die Probe verformen ( $\delta_p$ ) würden. Der tatsächliche Abstand  $d^*$  muß daher korrigiert werden nach Gleichung [210]:

$$d^* = d - (\delta_c + \delta_p) \quad (4.14)$$

$d^*$	wirkliche Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche
d	z-Höhenposition des Piezoscanners
$\delta_c$	Verbiegung des Cantilevers
$\delta_p$	Verformung der Probe

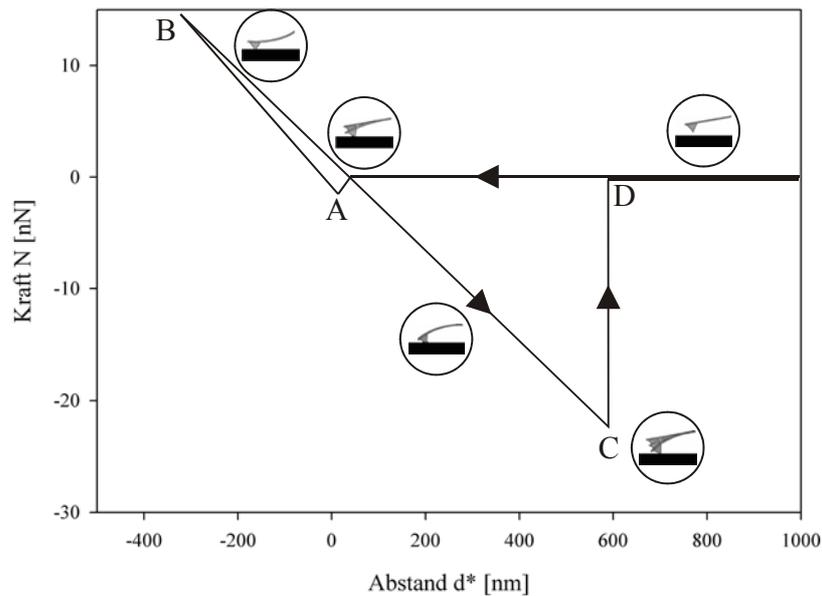


Abbildung 47.  
Schematische Darstellung einer Kraft-Abstands-Kurve als Funktion des vertikalen Abstands zwischen Meßspitze und Probenoberfläche.

Zu Beginn der Messung ist der Cantilever noch so weit von der Probe entfernt, daß er keine Krafteinwirkung erfährt und nicht ausgelenkt wird. Bei weiterer Annäherung an die Probe wird die anfangs noch schwache Anziehungskraft auf den Cantilever so groß, daß dessen Federkraft überwunden wird und der Cantilever sprunghaft ausgelenkt wird. Im Punkt (A) befindet sich die Spitze nun in mechanischem Kontakt zur Probe („jump-to-contact“).

Durch die weiter zunehmende z-Position der Probenoberfläche verbiegt sich der Cantilever durch zunehmende Auflagekraft jetzt in entgegengesetzter Richtung bis zum Umkehrpunkt des Piezoscanners in Punkt (B). Nach dem Umkehrpunkt wird die Probe wieder nach unten zurückgezogen: infolge der starken Adhäsion zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche wird der Cantilever über dessen Ruhelage hinaus nach unten ausgelenkt. Diese reverse Verbiegung des Cantilevers beim Zurückziehen der Probe ist jedoch nicht deckungsgleich zur Annäherungskurve. Die Hysterese (sog. inverse path effect) rührt von zahlreichen Abweichungen vom idealen Verhalten her, z. B. Hysterese des Piezoscanners und plastische Verformung des Cantilevers. Nach Überwindung der Adhäsionskraft (sog. pull-off force) springt der Cantilever im Abreißpunkt (C) in seine Ruhelage zurück.

Zur Berechnung der wirksamen Kräfte aus der primären Cantilever-Auslenkung bzw. aus der detektierten Spannungsänderung muß die Empfindlichkeit (engl. sensitivity) des Meßsystems bekannt sein. Diese Empfindlichkeit beschreibt den Zusammenhang zwischen der Spannungsänderung der Photodiode und der am Piezoscanner angelegten Spannung. Die experimentelle Bestimmung der Empfindlichkeit erfolgt an einer Probe (hier: Glas), die selbst

härter ist als das Material, aus dem der Cantilever besteht. In diesem Falle spiegelt die Auslenkung des Cantilevers dann exakt die z-Bewegung des Piezoscanners wieder.

Durch Anwendung des Hookeschen Gesetzes und der experimentell bestimmten Federkonstanten  $k$  (siehe Abschnitt 4.2.5.3.1) kann aus der Auslenkung  $\Delta z$  des Cantilevers die Wechselwirkung zwischen Meßspitze und Probenoberfläche letztlich berechnet werden:

$$F = -k \cdot \Delta z \quad (4.15)$$

F	Kraft [N]
k	Federkonstante [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\Delta z$	Auslenkung des Cantilevers [m]

### 4.2.5.3 AFM-Cantilever und Meßspitzen

#### 4.2.5.3.1 Bestimmung der Federkonstanten von AFM-Spitzen

Zur Berechnung von Wechselwirkungen zwischen Meßspitze und Probenoberfläche aus Kraft-Abstands-Kurven müssen die Federkonstanten der verwendeten Cantilever bekannt sein. Tyrrell und Cleaver [211] konnten mittels Fehlerfortpflanzung aufzeigen, daß ein Fehler der Federkonstanten die größte Unsicherheit bei der Berechnung der Haftkraft darstellt – neben Fehlern infolge der optischen Signalerfassung. Da die Hersteller die AFM-Spitzen jedoch nur unzureichend charakterisieren, muß die Federkonstante für jeden einzelnen Cantilever experimentell bestimmt werden.

In der Literatur werden hierfür verschiedene Methoden vorgeschlagen [41]. So kann die Federkonstante unter anderem aus dem thermischen Rauschen des Cantilevers mittels des Äquipartitionstheorems nach [201,212] berechnet werden. Eine zweite Methode bestimmt die Änderung der Resonanzfrequenz von Cantilevern durch das Beladen mit kleinen, bekannten Massen [213]. Sofern Cantilever mit bereits bekannter Federkonstante als Referenzproben zur Verfügung stehen, kann die Federkonstante weiterer Cantilever aus deren Auslenkung bei Gegenmessungen berechnet werden [214,215].

In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Kalibrierung der AFM-Spitzen aus deren geometrischen Abmessungen und materialspezifischen Eigenschaften [216,217]. Hierbei ergibt sich die Kraftkonstante  $k$  eines rechtwinkligen Cantilevers nach Gleichung 4.16:

$$k = \frac{E \cdot D^3 \cdot B}{4L^3} \quad (4.16)$$

E	Elastizitätsmodul [Pa]
D	Dicke des Cantilevers [m]
B	Breite des Cantilevers [m]
L	Länge des Cantilevers [m]

Aus Gleichung 4.16 folgt, daß die Dicke des Cantilevers in der dritten Potenz eingeht. Da diese Größe jedoch fertigungsbedingt mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, muß die Dicke des Cantilevers aus dessen experimentell zugänglichen Resonanzfrequenz  $\omega_0$  mittels der AFM-Funktion „Frequency Sweep“ bestimmt werden (siehe Gleichung 4.17):

$$D = \frac{\omega_0 \cdot L^2}{0,162} \sqrt{\frac{\rho}{E}} \quad (4.17)$$

$\omega_0$	Resonanzfrequenz des Cantilevers [Hz]
$\rho$	Materialdichte [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden AFM-Messungen unter anderem bei verschiedenen Umgebungsfeuchten durchgeführt. In Abhängigkeit von der Temperatur und von der Adsorption von Luftfeuchte verändert sich jedoch die Auslenkung der Cantilever signifikant [218]. In der Folge kommt es zu einer Drift der Gleichgewichtsposition des Cantilevers und zu einer Zunahme der Resonanzfrequenz durch die voranschreitende Adsorption von Wasser. Vor diesem Hintergrund wird die Kalibrierung der AFM-Spitzen jeweils bei den relevanten definierten Luftfeuchten durchgeführt.

#### 4.2.5.3.2 Colloidal Probe Technique und Silanierung von AFM-Spitzen

In der vorliegenden Arbeit werden neben kommerziellen AFM-Spitzen auch selbst modifizierte AFM-Spitzen hergestellt und verwendet. Zum Einsatz kommen hier zum einen die sog. Colloidal Probe Technique, während andere AFM-Spitzen silanieren werden.

Zur Bestimmung von interpartikulären Wechselwirkungen zwischen zwei einzelnen Partikeln wird die sog. „**Colloidal Probe Technique**“ nach Ducker angewandt [37,43,219-222], um die Cantileverspitze mit ausgewählten Partikeln zu bekleben. Hierfür wird unter dem Stereomikroskop auf die Spitze des Cantilevers ein kleinstmöglicher Tropfen des UV-Klebers Norland NOA 81 (Lubrical Dr. Franke GmbH, Baldham) mit Hilfe einer dünnen ausgezogenen Glaskapillare aufgebracht. Dieser so vorbereitete Cantilever wird in den

Cantilever-Halter des AFM-Meßkopfs eingesetzt und einzelne ausgesuchte Partikel als Probe auf dem Piezoscanner vorgelegt. Durch Veränderung der x, y-Position wird ein geeigneter Partikel angesteuert und an die Cantileverspitze herangefahren, wo der Partikel haften bleibt. Um den UV-Klebstoff auszuhärten wird er 10 Minuten lang mit UV-Licht (Wellenlänge 350 nm) bestrahlt und erreicht damit eine Festigkeit von 21 N/mm<sup>2</sup> und ein Elastizitätsmodul von 1406 N/mm<sup>2</sup> [37].

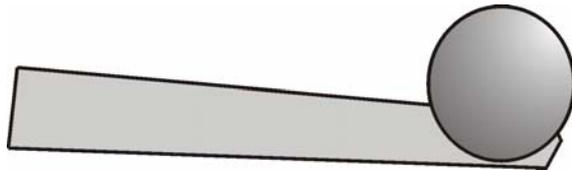
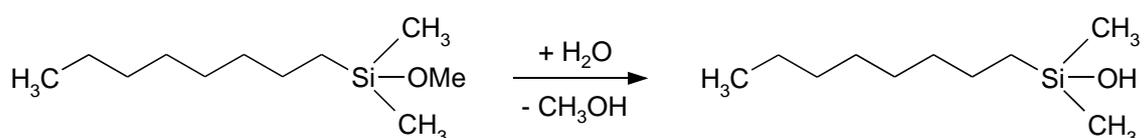


Abbildung 48.  
Colloidal Probe Technique:  
Bekleben der AFM-Spitzen mit  
Schüttgutpartikeln der binären  
Mischungen zur Bestimmung von  
interpartikulären Haftkräften.

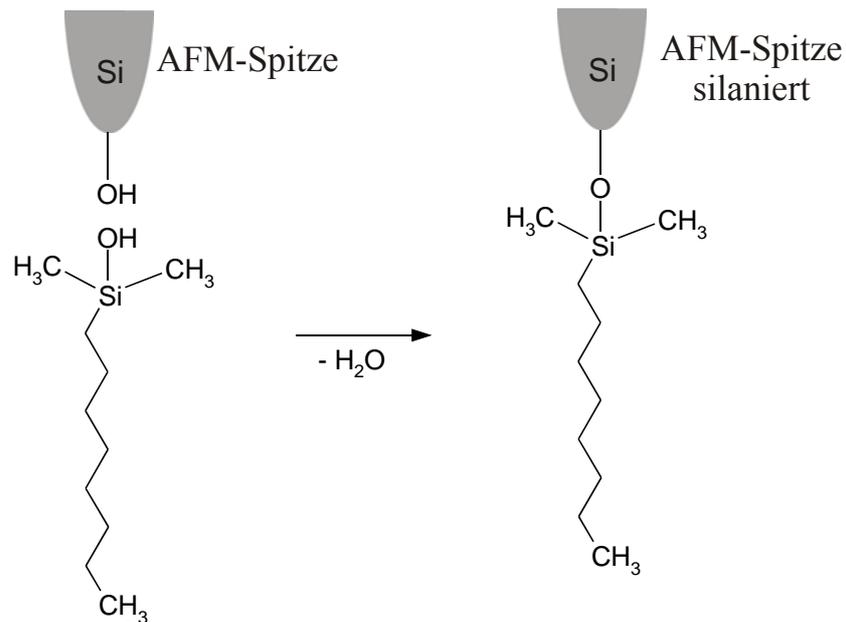
Die Bestimmung von Anzahl und Größe der adsorbierten Nanopartikel auf der Oberfläche der Maisstärkepartikel (Abschnitt 4.2.5.4.1) wird durch **Silanierung** der verwendeten AFM-Spitzen vereinfacht [99]. Infolge von Hydrolyse- und Oxidationsprozessen bilden sich auf der Oberfläche der AFM-Spitzen saure Silanolgruppen. Durch die Silanierung soll verhindert werden, daß die zu bestimmenden Adsorbate während des Scanvorgangs an der AFM-Spitze infolge von elektrostatischen und kapillaren Wechselwirkungen haften bleiben. Hierfür wird eine 5%ige (V/V) Lösung von Octyldimethylmethoxysilan (ABCR<sup>®</sup> Dr. Braunagel GmbH & Co. KG, Karlsruhe) in 95%igem (V/V) Ethanol verwendet. Die AFM-Spitzen werden zunächst mit reinem Lösungsmittel gespült, um dann 15 Minuten lang in die Silanlösung eingetaucht zu werden. Abschließend werden sie nochmals mit Lösungsmittel gespült und vollständig bei Raumtemperatur getrocknet.

Im ersten Schritt der Reaktion wird das Octyldimethylmethoxysilan zum entsprechenden Silanol hydrolysiert. Dieses kondensiert dann im zweiten Schritt mit den freien Silanol-Gruppen der AFM-Spitzen. Daneben kann es auch in geringem Umfang zur Bildung von Disiloxanen durch Kondensation von zwei hydrolysierten Silanolen kommen:

### 1. Schritt: Hydrolyse des Silans:



## 2. Schritt: Kupplung unter Kondensation



Es kann davon ausgegangen werden, daß die modifizierte Spitze deutlich hydrophober ist als die unbehandelte AFM-Spitze, so daß starke Kapillarkräfte zwischen Spitze und Probe zurückgedrängt werden. In der Folge können die adsorbierten Nanopartikel deutlich abgebildet werden ohne störende Artefakte.

### 4.2.5.3.3 Tip Deconvolution und Auto-Tip Qualification

Die laterale Auflösung des AFM wird unter anderem durch den Krümmungsradius der Meßspitzen bestimmt; folglich stellt ein Oberflächenscan immer eine Kombination aus Spitzenform und Probenmorphologie dar. Um das Ausmaß der Spitzenverbreiterung zu quantifizieren, muß die Spitzenform bekannt sein, so daß in einem zweiten Schritt, die wahre Probenoberfläche rekonstruiert werden kann.

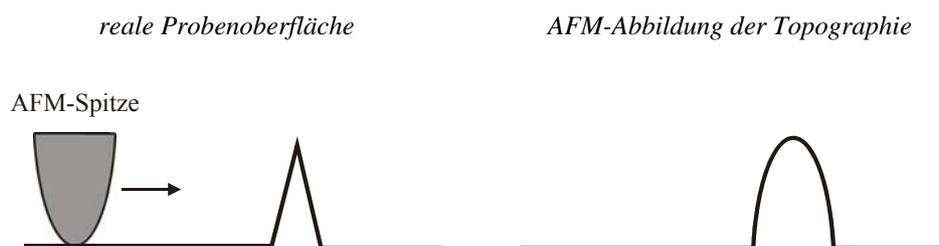


Abbildung 49.  
Oberflächenscan der realen Probeoberfläche (links) und Abbildung der Spitzengeometrie an einer steilen Rauhigkeitsspitze (rechts).

Hierfür können zum einen REM- bzw. TEM-Aufnahmen der Meßspitzen [223] oder definierte Standards mit exakt bekannter Topographie verwendet werden, z. B. Latexkugeln oder zertifizierte Kalibriergitter [224-226].

Eine weitere Möglichkeit bietet die „blinde Rekonstruktion“ der Spitzenform ohne dabei die genaue Oberflächentopographie kennen zu müssen. Das Prinzip beruht darauf, daß die AFM-Meßspitze keine Strukturen abbilden kann, die spitzer sind als sie selbst (siehe Abbildung 49). Entsprechend muß die verwendete Probe sehr stark zerklüftet sein und sehr steile Rauigkeiten aufweisen. An solch steilen Flanken wird die Form der AFM-Spitze im Oberflächenscan selbst abgebildet. Hierfür wird als Probe die Titanium Roughness Sample “TipCheck<sup>®</sup>” (Aurora NanoDevices, Canada) verwendet [227,228]. Durch das in der Software integrierte Modul „Auto Tip Qualification“ werden die Höhenbilder dem blinden Algorithmus nach Villarubia unterzogen. Diese Routine sucht in der Topographie nach der steilsten Rauigkeit und rekonstruiert daran die Spitzenform und Spitzenradius [229-233].

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Größenbestimmung von adsorbierten Partikeln deren Höhe auch direkt bestimmt werden kann, da nur die Breite der Adsorbate durch die Spitzengeometrie beeinflußt wird.

#### **4.2.5.4 Funktionen der Rasterkraftmikroskopie**

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten Funktionen und Software-Module des Rasterkraftmikroskops vorgestellt werden, die zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften und zur Bestimmung der interpartikulären Haftkräfte verwendet werden.

##### **4.2.5.4.1 Bestimmung von Adsorbaten mittels „Grain Size Average“**

Um die Oberflächenbelegung von Maisstärke mit adsorbierten Nanopartikeln mit zunehmender Mischzeit zu berechnen, werden Anzahl und Größe der Adsorbate ermittelt. Die Funktion „Grain Size Average“ legt in einem ersten Schritt die Umgrenzung der Adsorbate auf der Maisstärkeoberfläche fest. Diese basiert auf den Pixelhöhendaten eines zuvor

durchgeführten Oberflächenscans und definiert die Adsorbate als verbundene Pixel ober- bzw. unterhalb einer vorgegebenen Schwellenhöhe. Hieraus errechnet die Software unter anderem die mittlere Größe und Standardabweichung sowie die Gesamtanzahl der Adsorbate im gewählten Bildausschnitt.

#### 4.2.5.4.2 Bestimmung von Oberflächenrauigkeiten mittels „Roughness“

Zur Charakterisierung der Rauigkeiten auf der Maisstärkeoberfläche infolge der adsorbierten Nanopartikel wird die Software-Routine „Roughness“ verwendet. Diese führt zunächst einen PlaneFit 1. Ordnung durch entsprechend ASME B 46.1-1995 (American Society of Mechanical Engineers) bzw. ISO 4287-1997 (International Organization of Standardization), so daß Neigungen und Wölbungen der Probenoberfläche eliminiert werden. Hierfür wird für den gesamten Oberflächenscan in XY-Richtung ein Polynom 1. Ordnung approximiert und dieses von den Bilddaten subtrahiert [185,186]. Durch diese Umorientierung der Bildpunkte resultieren insbesondere bei geneigten und gekrümmten Oberflächen veränderte Rauigkeitswerte gegenüber den Originaldaten.

Die RMS-Rauigkeit (=  $R_q$ ) ist einer der am häufigsten verwendeten Rauigkeitsparameter, der die Rauigkeit von Oberflächen in einfacher Weise wiedergibt [234]. Sie stellt das quadratische Mittel zwischen den Streuungen der Höheninformationen und der mittleren Oberflächenebene dar für den gewählten Bildausschnitt. Die Berechnung erfolgt für die zweidimensionale RMS-Rauigkeit nach Gleichung 4.18 und für dreidimensionale Rauigkeitswerte nach Gleichung 4.19 [185,234]:

$$R_{q,2D} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (4.18) \quad R_{q,3D} = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N Z^2(x_i, y_j)} \quad (4.19)$$

n	Anzahl der Datenpunkte
M, N	Anzahl der Datenpunkte in x- und y-Richtung
Z	mittlere Höhe bezogen auf die durchschnittliche Ebene der Oberfläche am Punkt (x,y)

Wie jeder Rauigkeitsparameter so ist auch der experimentell bestimmbare RMS-Rauigkeitswert maßstabsabhängig und nimmt mit zunehmender Größe des zugrundeliegenden Bildausschnitts zu, bis ein maximaler Rauigkeitswert erreicht wird [234]. Ab dieser charakteristischen Scangröße ist der ermittelte Rauigkeitsparameter wieder unabhängig vom gewählten Maßstab bzw. von der gewählten Bildausschnittgröße. Bedingt

durch die endliche Größe der untersuchten Maisstärkekörner (mittlerer Radius von 11  $\mu\text{m}$ ) kann die Scangröße jedoch nicht beliebig vergrößert werden, um den maximalen Rauigkeitswert zu bestimmen.

#### **4.2.5.4.3 Bestimmung der interpartikulären Haftkräfte durch Force-Volume-Scans**

Mit Hilfe der ortsauflösenden Kraftspektroskopie können sog. Force-Volume Scans – als Kombination von Oberflächenscan und Kraftmessung – durchgeführt werden. Hierfür wird während des Oberflächenscans an definierten x, y-Positionen jeweils eine Kraft-Abstands-Kurve (vgl. Abschnitt 4.2.5.2.4) aufgenommen. Somit erhält man die dreidimensionale Verteilung der Kräfte über einen bestimmten Scanbereich der Probenoberfläche hinweg. Aus der Force-Volume Darstellung läßt sich somit die mittlere interpartikuläre Haftkraft in Abhängigkeit von der Topographie der betrachteten Probe bestimmen [80,90,183,210,235-237]. Die Aufnahme der Force-Volume Scans wird im TappingMode<sup>®</sup> durchgeführt, um nicht die Oberfläche der Maisstärke mit den adsorbierten Aggregaten durch den Meßvorgang zu manipulieren bzw. zu zerstören. Hierbei berührt der Cantilever die Probenoberfläche nur gerade eben noch, jedoch wird kein Druck mehr ausgeübt (siehe Abschnitt 4.2.5.2.2). Unter Verwendung eines „Force Calibration Plots“ als Referenzmessung kann aus der Änderung des Oszillationsverlaufs der Cantilevers auf den Verlauf der Kraftkurve geschlossen werden und es können die Haftkräfte berechnet werden.

#### **4.2.5.4.4 Bestimmung der Wasserfilmschichtdicken auf Maisstärkepartikeln**

Adsorbierte Wasserfilme auf der Oberfläche von Maisstärkepartikeln beeinflussen in direkter Weise die kapillare Wechselwirkung zwischen Partikeln. Aus diesem Grund wird diese Filmschichtdicke in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte mittels der Rasterkraftmikroskopie-Methode nach Dey, Cleaver und Zhdan [238,239] bestimmt. Aus den Kraft-Abstands-Kurven bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten läßt sich die adsorbierte Wasserschicht abschätzen (siehe Abbildung 50).

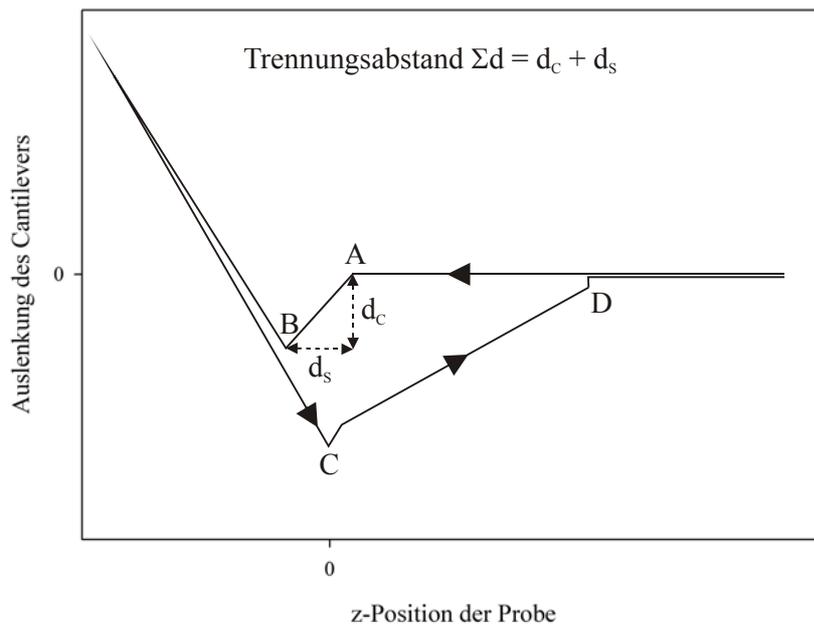


Abbildung 50.  
Schematischer Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve in Gegenwart von adsorbierten Wasserschichten.

Der Trennungsabstand  $\Sigma d$  wird als Summe der Wegstrecke  $d_c$  des Cantilevers und der Wegstrecke  $d_s$  der Probe definiert, ausgehend vom Punkt der einsetzenden Wechselwirkungen (Punkt A) bis zum mechanischen Kontakt (Punkt B). Sobald sich die beiden Flüssigkeitsfilme von Probe und AFM-Spitze berühren, werden die beiden Oberflächen infolge der Kapillarkraft zusammen gezogen. Der hieraus resultierende Abstand zwischen Spitze und Probe entspricht genau den addierten Schichtdicken der beiden Flüssigkeitsfilme.

Nach Überschreiten des Umkehrpunkts verliert die Meßspitze den direkten Kontakt mit der Probenoberfläche (Punkt C); sie wird jedoch noch weiter in der Flüssigkeitsschicht zurückgehalten. Durch das weitere Zurückziehen der Probe bildet sich ein Flüssigkeitsmeniskus, der letztlich in Punkt D abreißt, so daß der Cantilever in seine Ruheposition zurückkehrt.

Dey et al. nehmen vereinfachend an, daß sich der experimentell zugängliche Trennungsabstand  $\Sigma d$  aus der Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms auf der Meßspitze plus der auf der Probenoberfläche sowie einem kritischen Abstand zwischen beiden zusammensetzt, ab dem die beiden Flüssigkeitsfilme destabilisiert werden und sich verformen. Im allgemeinen beträgt dieser kritische Abstand ca. 44% des gesamten Trennungsabstands  $\Sigma d$  für relative Feuchten von 0,1 bis 0,7 [238].

In einem ersten Schritt wird zunächst die Wasserschichtdicke auf der verwendeten Silicium-Meßspitze mit Hilfe eines Siliciumwafers (Digital Instruments GmbH, Mannheim) als Probe in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte bestimmt. Da die Adsorption von Wasser auf

chemisch identischen Materialien in gleichem Maße erfolgt, ergeben sich die beiden gleich großen Wasserfilmdicken aus dem Trennungsabstand  $\Sigma d$  der Kraft-Abstands-Kurven.

Mittels der so ermittelten Wasseradsorptionsisotherme für Silicium-Meßspitzen kann dann in einem zweiten Schritt die Filmschicht auf einzelnen Maisstärkepartikeln in analoger Weise abgeschätzt werden.

#### 4.2.5.5 Feuchtigkeitskontrolle mittels akustischem Feuchtesensor

Zur Bestimmung des Einfluß der Umgebungsfeuchte wird das Rasterkraftmikroskop mit einer transparenten Haube (Atmospheric Hood MMAHCC, Veeco-Instruments GmbH, Unterschleißheim) aus Polycarbonat ausgerüstet (siehe Abbildung 51). Diese erlaubt den Feuchtigkeitsgehalt der Meßumgebung zu spezifizieren und zu überwachen, indem Gasgemische definierter Feuchte mit leicht erhöhtem Atmosphärendruck (100-120 kPa) in die dicht abschließende Haube eingeleitet werden.

Um eine Atmosphäre von definierter Feuchte zu erhalten, wird ein mit Wasser gesättigter Stickstoff-Gasstrom mit einem trockenem Stickstoff-Gasstrom (Stickstoff N<sub>2</sub> 5.0, Linde AG Deutschland) stufenlos in veränderlichen Anteilen vermischt und der Feuchtegehalt des resultierenden Gasgemisches experimentell ermittelt:

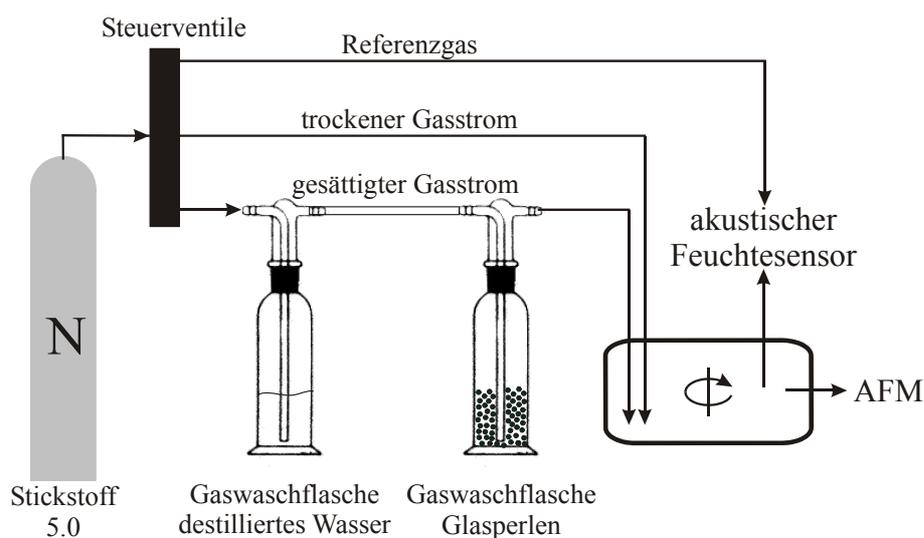


Abbildung 51.

Versuchsaufbau zur Kontrolle des Feuchtigkeitsgehalts des Gasstroms. Der Stickstoffstrom wird durch eine Gaswaschflasche mit destilliertem Wasser geleitet und über Glasperlen geführt, um Kondensation zu vermeiden. Das variable Gemisch aus gesättigtem und trockenem Gasstrom wird in den Meßraum des Rasterkraftmikroskops geleitet.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts der Meßumgebung wird der akustische Feuchtesensor verwendet, der an der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH) von Herrn Prof. Dr.-Ing. Zipser entwickelt wurde [240,241].

Das zugrundeliegende Meßprinzip beruht auf der Änderung der Schallgeschwindigkeit von Gasen in Abhängigkeit von deren Feuchtegehalt. Nach Gleichung 4.20 stellt die Schallgeschwindigkeit einer Gasmischung aus n Komponenten  $K_i$  (mit  $i = 1 \dots n$ ) eine Funktion der Massengehalte der einzelnen Komponenten dar.

$$c_s(\chi_i, M_i, C_{p,i}, T) = \sqrt{\frac{RT \cdot \sum_{i=1}^n \chi_i \cdot C_{p,i}}{\sum_{i=1}^n \chi_i \cdot M_i \cdot \sum_{i=1}^n (\chi_i \cdot C_{p,i} - R)}} \quad (4.20)$$

$c_s$	Schallgeschwindigkeit [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$C_p$	spezifische isobare Wärmekapazität eines Gases [ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]
$\chi_i$	Massengehalte der Komponenten [ $\text{g}/\text{kg}$ ]
$M_i$	molare Masse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$R$	allgemeine Gaskonstante mit $R = 8,314$ [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
$T$	absolute Temperatur [ $\text{K}$ ]

Der akustische Feuchtesensor setzt sich aus einer von Meßluft durchströmten Meßzelle zusammen, in der sich ein Ultraschallsender und ein Empfänger befinden. Zeitgleich zur Messung der Gasfeuchte wird eine Referenzmessung mit trockenem Gas bei gleicher Temperatur durchgeführt, um Temperatur- und Druckschwankungen zu kompensieren. Die zu bestimmende Gasfeuchte ergibt sich als arithmetisches Mittel aus 50 Einzelmeßwerten im Abstand von 0,1 Sekunden. Die Ansprechzeit des Sensors wird mit  $\leq 0,1$  Sekunden spezifiziert bei einer Auflösung und Meßgenauigkeit von  $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  bzw. 3% [242].

### 4.3 Statistische Auswertung der Meßreihen

Die Mittelwerte der jeweiligen Meßreihen werden auf ihre statische Signifikanz hin mittels der einfaktoriellen Varianzanalyse des Softwarepakets „Statistical Package for the Social Sciences (SPSS)“ Version 11.5 überprüft. Hieraus lassen sich Aussagen ableiten, ob variierende Nanomaterialien und Mischzeiten einen signifikanten Einfluß auf die jeweiligen Zielparameter (z. B. Zugspannung, Adsorbatgröße, u. a.) haben.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Physikochemische Charakterisierung der Materialien

Die Charakterisierung der verwendeten Materialien soll ihre hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften herausstellen. Hierzu werden sowohl Adsorptionsisotherme in Gegenwart von Feuchtigkeit als auch ihre Kontaktwinkel gegen Wasser herangezogen. Als letztes Kriterium dienen die Hamakerkonstanten von Maisstärke und der hochdispersen Nanomaterialien.

#### 5.1.1 Adsorptionsisotherme von Feuchtigkeit

Die hydrophilen Nanomaterialien (z. B. Aerosil<sup>®</sup> 300) sowie Maisstärke zeigen ihren chemischen Eigenschaften entsprechend die größte Adsorption von Feuchte von bis zu ca. 40% (m/m) bezogen auf die jeweils getrockneten Substanzen. Im Gegensatz dazu ist dieses Bestreben bei den hydrophobisierten Derivaten (z. B. Aerosil<sup>®</sup> R 972) nicht vorhanden, so daß die Wasseraufnahme hier nur maximal 1,5% beträgt.

Den experimentell bestimmten Datenpunkten werden die an das Modell nach Guggenheim-Anderson-de Boer angepaßten Verläufe gegenübergestellt (Abbildungen 52-56). Die berechneten Kenndaten und Parameter entsprechend der Gleichung nach Guggenheim-Anderson-de Boer werden in Tabelle 11 wiedergegeben.

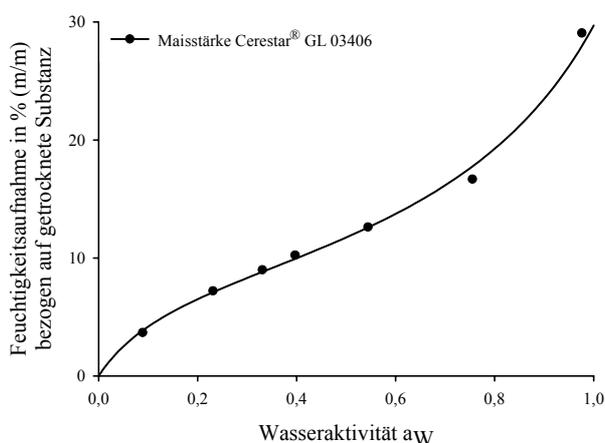


Abbildung 52.  
Adsorptionsisotherme der Maisstärke Cerestar<sup>®</sup>.

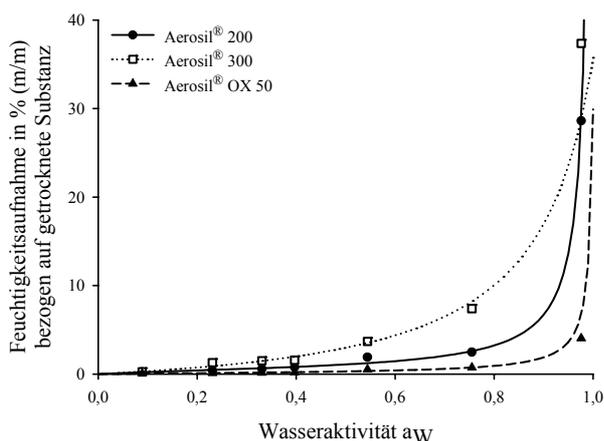


Abbildung 53.  
Adsorptionsisotherme der **hydrophilen Aerosile®**.

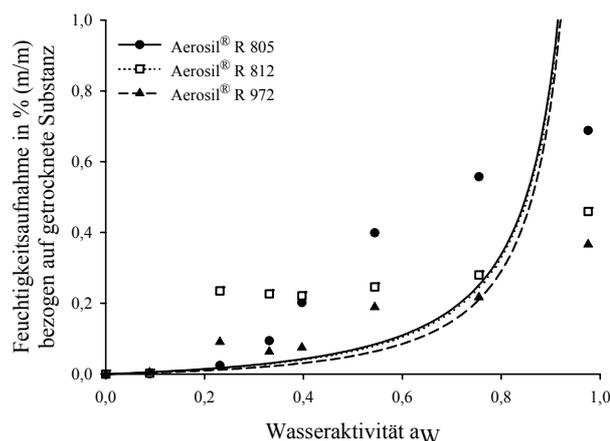


Abbildung 54.  
Adsorptionsisotherme der **hydrophoben Aerosile®**.

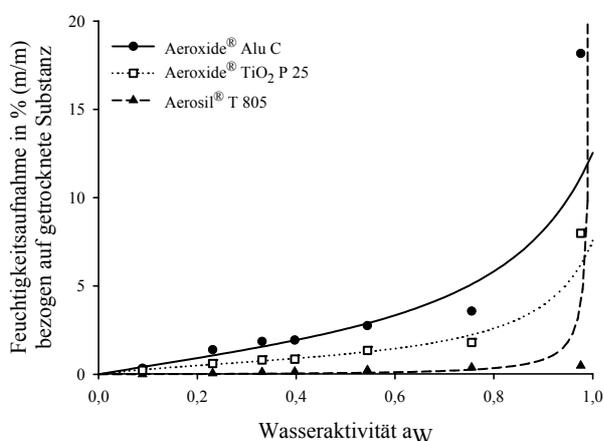


Abbildung 55.  
Adsorptionsisotherme der **Metalloxide**.

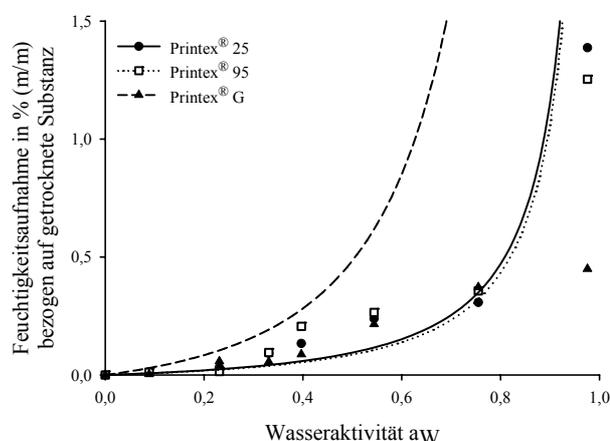


Abbildung 56.  
Adsorptionsisotherme der **hydrophoben Printex®-Ruße**.

Material	Feuchtigkeitsgehalt der Monoschicht $m_0$ [g H <sub>2</sub> O/g Feststoff]	Konstanten		Korrelationskoeffizient $r^2$	erforderliche Wasseraktivität für Monoschicht
		$c_1$	$c_2$		
Cerestar® GL 03406	0,0893	10,051	0,711	0,994	0,337
Aerosil® 200	0,0069	3,743	1,000	0,999	0,341
Aerosil® 300	0,0441	0,735	0,894	0,933	0,602
Aerosil® OX 50	0,0021	2,593	0,993	0,473	0,387
Aerosil® R 805	0,0010	0,5207	1,000	0,490	0,581
Aerosil® R 812	0,0010	0,4802	1,000	0,561	0,591
Aerosil® R 972	0,0010	0,3448	1,000	0,678	0,630
Aeroxide® Alu C	0,0244	2,328	0,822	0,776	0,482
Aeroxide® TiO <sub>2</sub> P 25	0,0079	4,792	0,898	0,921	0,351
Aerosil® T 805	0,0010	0,5576	1,000	0,566	0,572
Printex® 25	0,0014	0,5115	1,000	0,970	0,582
Printex® 95	0,0013	0,4972	1,000	0,958	0,603
Printex® G	0,0180	0,1554	1,000	0,509	0,718

Tabelle 11.

Berechnete Variablen und Konstanten nach Guggenheim-Anderson-de Boer der hydrophilen (hell hinterlegt) und **hydrophoben** (dunkel hinterlegt) Nanomaterialien.

### 5.1.2 Kontaktwinkelmessungen gegen Wasser

Die Bestimmung der Kontaktwinkel der einzelnen Materialien gegen Wasser erlaubt eine differenzierte Charakterisierung ihrer hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften (vgl. Abschnitt 4.2.1.2). Dementsprechend bilden die hydrophilen Nanomaterialien mit Wasser im allgemeinen Kontaktwinkel zwischen 16-29°, während die hydrophoben Vertreter Kontaktwinkel von 117-149° einschließen (Tabelle 12):

Material	Kontaktwinkel gegen Wasser [°]	Anzahl n der Einzelmessungen
Cerestar <sup>®</sup> GL 03406	24,05 ± 1,93	3
Aerosil <sup>®</sup> 200	19,13 ± 0,12	3
Aerosil <sup>®</sup> 300	16,30 ± 0,40	3
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	16,54 ± 1,01	3
Aerosil <sup>®</sup> R 805	136,1 ± 5,19	4
Aerosil <sup>®</sup> R 812	84,73 ± 1,68	3
Aerosil <sup>®</sup> R 972	148,9 ± 4,78	3
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	28,02 ± 3,79	6
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	23,31 ± 1,82	4
Aerosil <sup>®</sup> T 805	143,1 ± 5,44	3
Printex <sup>®</sup> 25	121,68 ± 2,90	6
Printex <sup>®</sup> 95	116,48 ± 0,93	5
Printex <sup>®</sup> G	117,15 ± 0,42	5

Tabelle 12.

Kontaktwinkel gegen Wasser bei 20 °C zur Charakterisierung der hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der verwendeten Materialien.

### 5.1.3 Hamakerkonstanten der Materialien

Die Berechnung der Hamakerkonstanten der verwendeten Materialien basiert auf deren Kontaktwinkeln gegen Diiodmethan (vgl. Abschnitt 4.2.1.3) und wird in Tabelle 13 wiedergegeben. Für die hydrophilen Nanomaterialien ergeben sich durchschnittliche Hamakerkonstanten von  $6,5 \cdot 10^{-20}$  J bis  $7,0 \cdot 10^{-20}$  J, wohingegen die hydrophoben Fließregulierungsmittel Werte zwischen  $2,0 \cdot 10^{-20}$  J bis  $4 \cdot 10^{-20}$  J aufweisen.

Material	Kontaktwinkel Diodmethan [°]	berechnete Hamaker- Konstante A [J]
Cerestar <sup>®</sup> GL 03406	50,72 ± 2,64	6,5·10 <sup>-20</sup>
Aerosil <sup>®</sup> 200	49,80 ± 0,80	6,6·10 <sup>-20</sup>
Aerosil <sup>®</sup> 300	48,52 ± 2,10	6,8·10 <sup>-20</sup>
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	46,80 ± 0,53	7,0·10 <sup>-20</sup>
Aerosil <sup>®</sup> R 805	85,09 ± 6,78	2,9·10 <sup>-20</sup>
Aerosil <sup>®</sup> R 812	73,71 ± 7,49	4,0·10 <sup>-20</sup>
Aerosil <sup>®</sup> R 972	89,05 ± 3,65	2,5·10 <sup>-20</sup>
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	51,04 ± 6,34	6,5·10 <sup>-20</sup>
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	50,99 ± 4,52	6,5·10 <sup>-20</sup>
Aerosil <sup>®</sup> T 805	94,56 ± 7,41	2,1·10 <sup>-20</sup>
Printex <sup>®</sup> 25	89,33 ± 4,53	2,5·10 <sup>-20</sup>
Printex <sup>®</sup> 95	95,40 ± 3,86	2,0·10 <sup>-20</sup>
Printex <sup>®</sup> G	94,11 ± 6,19	2,1·10 <sup>-20</sup>

Tabelle 13.

Hamaker-Konstanten der Maisstärke und der verwendeten hydrophilen und hydrophoben Nanomaterialien, berechnet aus Kontaktwinkelmessungen gegen Diodmethan bei 20 °C (Anzahl n der Einzelmessungen n = 3).

## 5.2 Zugspannungsergebnisse der binären Mischungen

Im folgenden sind die Zugspannungen der binären Mischungen aus Maisstärke und 0,2% (m/m) der jeweiligen Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Mischdauer graphisch dargestellt. Entsprechend ihrer Gruppenzugehörigkeit der verschiedenen hochdispersen Fließregulierungsmittel ergibt sich die Gliederung der Ergebnisse in den Abschnitten 5.2.1 bis 5.2.4.

Aufgrund der halbautomatischen Bestimmung der Zugspannungen schlagen sich interindividuelle Unterschiede in der Probenhandhabung und Versuchsdurchführung in den Meßwerten nieder. Diese Unterschiede sind jedoch rein quantitativer Natur und treten vorwiegend bei sehr geringen Mischzeiten ( $t < 2$  Minuten) sowie bei reiner Maisstärke hervor. Der qualitative, charakteristische Zugspannungsverlauf der einzelnen Nanomaterialien bleibt hiervon unberührt. Um die Vergleichbarkeit mit den bisherigen Veröffentlichungen und Dissertationen zu gewährleisten, werden daher nur die Zugspannungsverläufe ab einer Mischdauer  $t \geq 2$  Minuten betrachtet und wiedergegeben.

Soweit nicht anders angegeben, werden aufeinanderfolgende Zugspannungen, die sich signifikant unterscheiden, durch eine Markierung (\*) der Datenpunkte gekennzeichnet.

## 5.2.1 Hydrophile Aerosile®

Die Gruppe der hydrophilen Aerosile® erreicht das Zugspannungsminimum  $\sigma_{\min}$  und die anschließende Plateauphase nach der hierfür notwendigen Mischdauer  $t_{\min}$ . Dieses Wertepaar entspricht dem Zeitpunkt der maximal erreichbaren Fließfähigkeitsverbesserung. Jedoch unterscheidet sich das erreichbare Zugspannungsminimum der einzelnen hydrophilen Aerosile® signifikant (siehe Abbildung 57 und Tabelle 14).

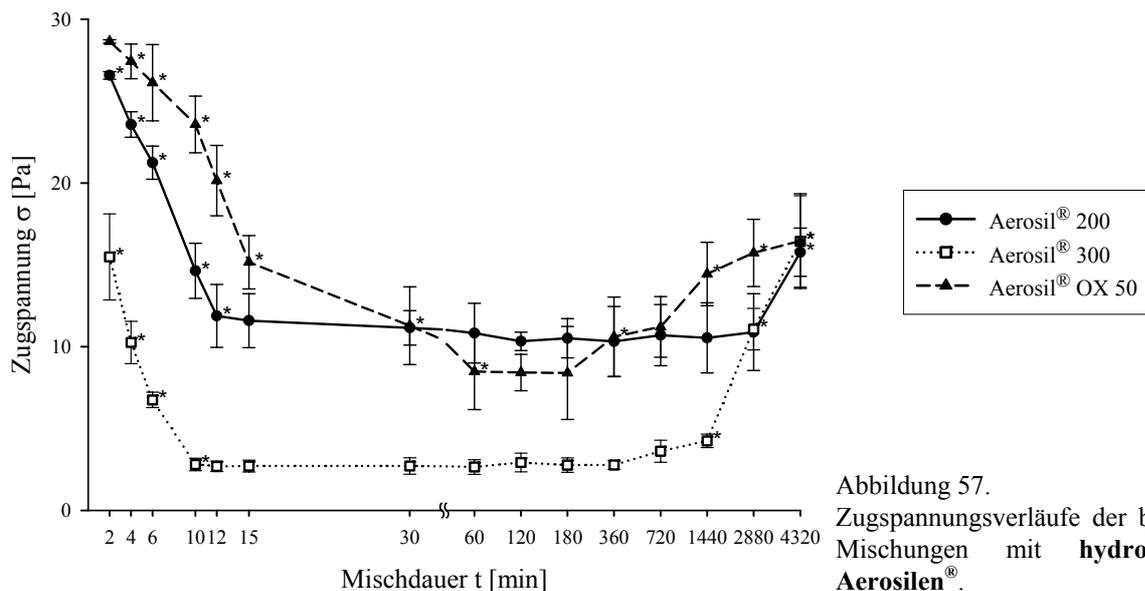


Abbildung 57.  
Zugspannungsverläufe der binären Mischungen mit **hydrophilen Aerosilen®**.

Nanomaterial	Zugspannungs- minimum $\sigma_{\min}$ [Pa]	erforderliche Mischdauer $t_{\min}$ [min]	Zeitpunkt $t_{\text{Zunahme}}$ des Wiederanstiegs [min]
Aerosil® 200	11,6	12	2880
Aerosil® 300	2,8	10	1440
Aerosil® OX 50	8,5	60	360

Tabelle 14.

Zugspannungsm minima zusammen mit den hierfür notwendigen Mischzeiten sowie Zeitpunkte des Wiederanstiegs der Zugspannungen für die Gruppe der **hydrophilen Aerosile®**.

Nach sehr langen Mischzeiten von 1 bis 2 Tagen ist jedoch für alle hydrophilen Aerosile® ein überraschender Wiederanstieg der Zugspannungen festzustellen. Diese zunehmenden Zugspannungen gehen einher mit sich wieder verschlechternden makroskopischen Fließigenschaften. Der Endwert der Zugspannungen beträgt für alle drei Vertreter ca. 16 Pa nach 3 Tagen Mischdauer.

## 5.2.2 Hydrophobe Aerosile<sup>®</sup>

Wie schon für die hydrophilen Aerosile<sup>®</sup> festgehalten wurde, so durchlaufen auch die hydrophobisierten Derivate eine Plateauphase nach Erreichen der Zugspannungsminima (siehe Abbildung 58 und Tabelle 15):

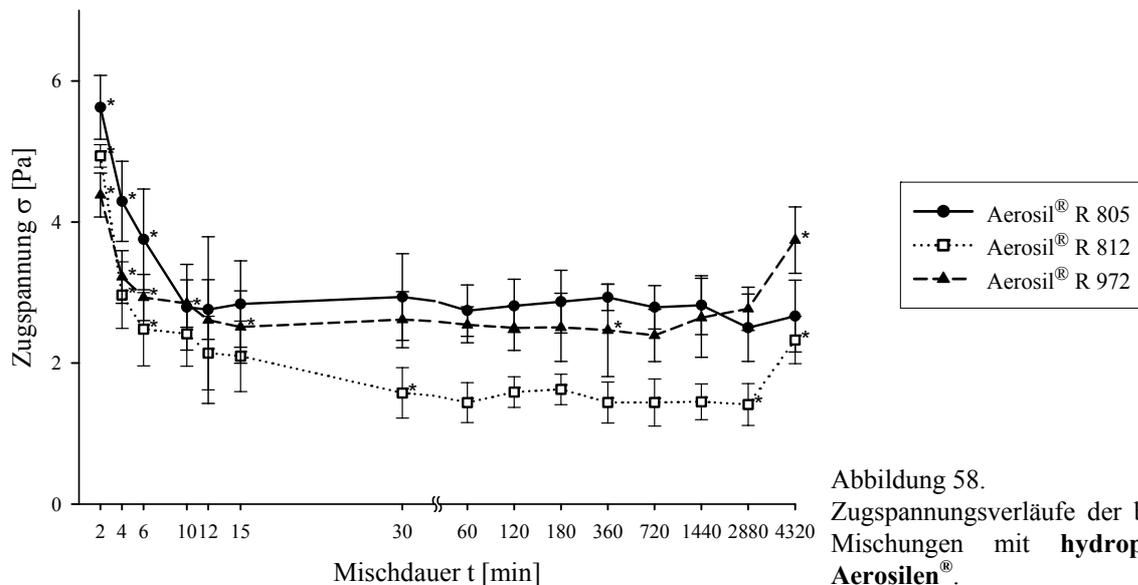


Abbildung 58.  
Zugspannungsverläufe der binären Mischungen mit **hydrophoben Aerosilen<sup>®</sup>**.

Nanomaterial	Zugspannungsminimum $\sigma_{\min}$ [Pa]	erforderliche Mischdauer $t_{\min}$ [min]	Zeitpunkt $t_{\text{Zunahme}}$ des Wiederanstiegs [min]
Aerosil <sup>®</sup> R 805	2,8	10	nicht signifikant
Aerosil <sup>®</sup> R 812	1,6	30	2880
Aerosil <sup>®</sup> R 972	2,5	15	360

Tabelle 15.

Zugspannungsminima zusammen mit den hierfür notwendigen Mischzeiten sowie Zeitpunkte des Wiederanstiegs der Zugspannungen für die Gruppe der **hydrophoben Aerosile<sup>®</sup>**.

Die notwendigen Mischzeiten  $\sigma_{\min}$  für die jeweiligen Zugspannungsminima  $\sigma_{\min}$  sind mit denen der hydrophilen Aerosile<sup>®</sup> vergleichbar und werden bisweilen unterschritten. Bei den hydrophoben Aerosilen<sup>®</sup> werden geringere Zugspannungsminima  $\sigma_{\min}$  erreicht als bei den hydrophilen Aerosilen<sup>®</sup>. Sie betragen zwischen 1,6-2,8 Pa im Gegensatz zu 2,8-11,6 Pa bei den hydrophilen Aerosilen<sup>®</sup>.

Nach sehr langen Mischzeiten von 2-3 Tagen ist nur ein schwach ausgeprägter Wiederanstieg der Zugspannungen von ca. 1 Pa zu beobachten; bei Aerosil<sup>®</sup> R 805 fehlt er sogar vollständig.

### 5.2.3 Metalloxide

Die Zugspannungsverläufe in Abhängigkeit von der Mischdauer sind für die heterogene Gruppe der Metalloxide in Abbildung 59 dargestellt:

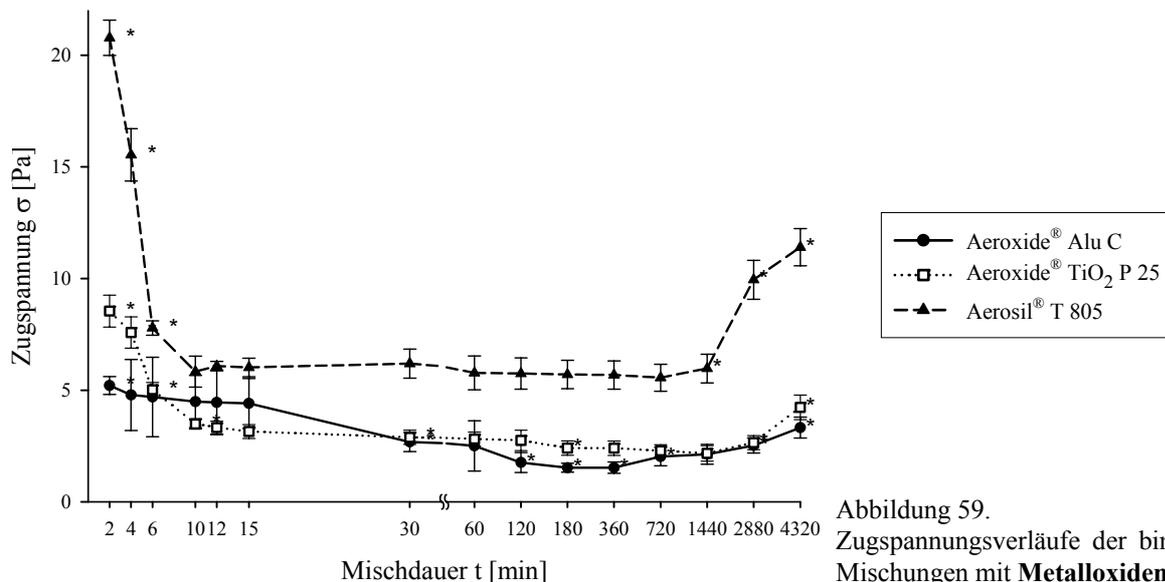


Abbildung 59.  
Zugspannungsverläufe der binären Mischungen mit **Metalloxiden**.

Das hydrophile Aeroxide® Alu C vermag die Zugspannungen sehr effektiv abzusinken bis auf ein Minimum von  $\sigma_{\min} = 1,5$  Pa. Es benötigt hierzu jedoch eine sehr lange Mischdauer von 180 Minuten ebenso wie das hydrophile Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P 25 (siehe Tabelle 16).

Nanomaterial	Zugspannungs- minimum $\sigma_{\min}$ [Pa]	erforderliche Mischdauer $t_{\min}$ [min]	Zeitpunkt $t_{\text{Zunahme}}$ des Wiederanstiegs [min]
Aeroxide® Alu C	1,5	180	360
Aeroxide® TiO <sub>2</sub> P 25	2,4	180	1440
Aerosil® T 805	6,2	10	1440

Tabelle 16.

Zugspannungsminima zusammen mit den hierfür notwendigen Mischzeiten sowie Zeitpunkte des Wiederanstiegs der Zugspannungen für die Gruppe der **Metalloxide**.

Hingegen ermöglicht die Verwendung des hydrophoben Aerosils® T 805 eine sehr schnelle Verringerung der Zugspannung innerhalb von  $t_{\min} = 10$  Minuten auf bis zu  $\sigma_{\min} = 6,4$  Pa. Über die Plateauphase hinaus steigen die Zugspannungen für Aerosil® T 805 dann wieder um ca. 5 Pa an, ebenso wie für die hydrophilen Metalloxide Aeroxide® Alu C und Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P 25.

### 5.2.4 Hydrophobe Printex®-Ruße

In der Reihe der hydrophoben Rußderivate stellt Printex® 95 das effektivste Fließregulierungsmittel dar. Nach einer Mischdauer von nur 6 Minuten wird die erforderliche Mischzeit  $t_{\min}$  erreicht, um die Zugspannung auf 1,0 Pa zu verringern, siehe Abbildung 60 und Tabelle 17.

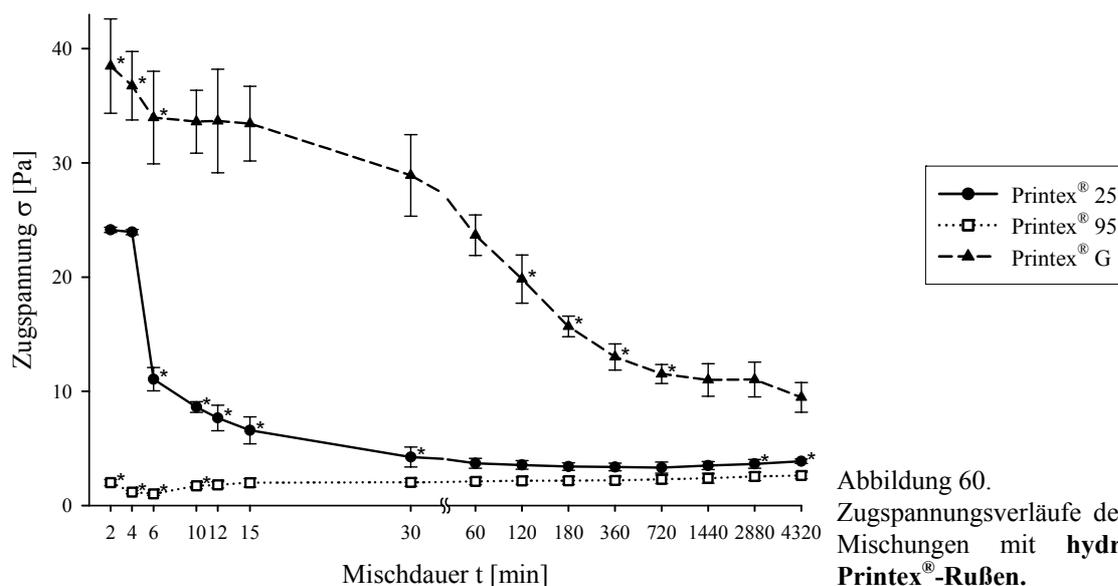


Abbildung 60.  
Zugspannungsverläufe der binären Mischungen mit **hydrophoben Printex®-Rußen**.

Nanomaterial	Zugspannungs- minimum $\sigma_{\min}$ [Pa]	erforderliche Mischdauer $t_{\min}$ [min]	Zeitpunkt $t_{\text{Zunahme}}$ des Wiederanstiegs [min]
Printex® 25	3,7	30	2880
Printex® 95	1,0	6	6
Printex® G	11,0	720	nicht signifikant

Tabelle 17.

Zugspannungsminima zusammen mit den hierfür notwendigen Mischzeiten sowie Zeitpunkte des Wiederanstiegs der Zugspannungen für die Gruppe der **hydrophoben Printex®-Ruße**.

Unmittelbar nach Durchschreiten des Minimums ist ein sofortiger Wiederanstieg der Zugspannungen im Falle des Printex® 95 festzustellen; eine Plateauphase ist hier nicht beobachten.

Printex® 25 erreicht hingegen das Zugspannungsminimum  $\sigma_{\min} = 3,7$  Pa erst nach einer Mischdauer von  $t_{\min} = 30$  Minuten. Nach einer langen Plateauphase (Mischdauer  $t = 2880$  Minuten) kommt es hier lediglich zu einem geringen Wiederanstieg der Zugspannungen.

Für Printex® G kann selbst nach einer Mischdauer von 4320 Minuten kein Wiederanstieg der Zugspannungen beobachtet werden ( $\sigma_{\min} = 11,0$  Pa nach  $t_{\min} = 720$  Minuten).

### 5.3 Adsorption der Nanomaterialien auf Maisstärke

Die Proben der binären Mischungen von Maisstärke und den jeweiligen Nanomaterialien wurden für Mischzeiten von 1 Minute bis hin zu 720 Minuten am Rasterkraftmikroskop charakterisiert. Diese Oberflächenabbildungen stellen die klar definierten Adsorbate der Nanopartikel mit hoher Präzision dar und erlauben die Bestimmung ihrer Anzahl und ihrer geometrischen Abmessungen (siehe Abbildung 61):

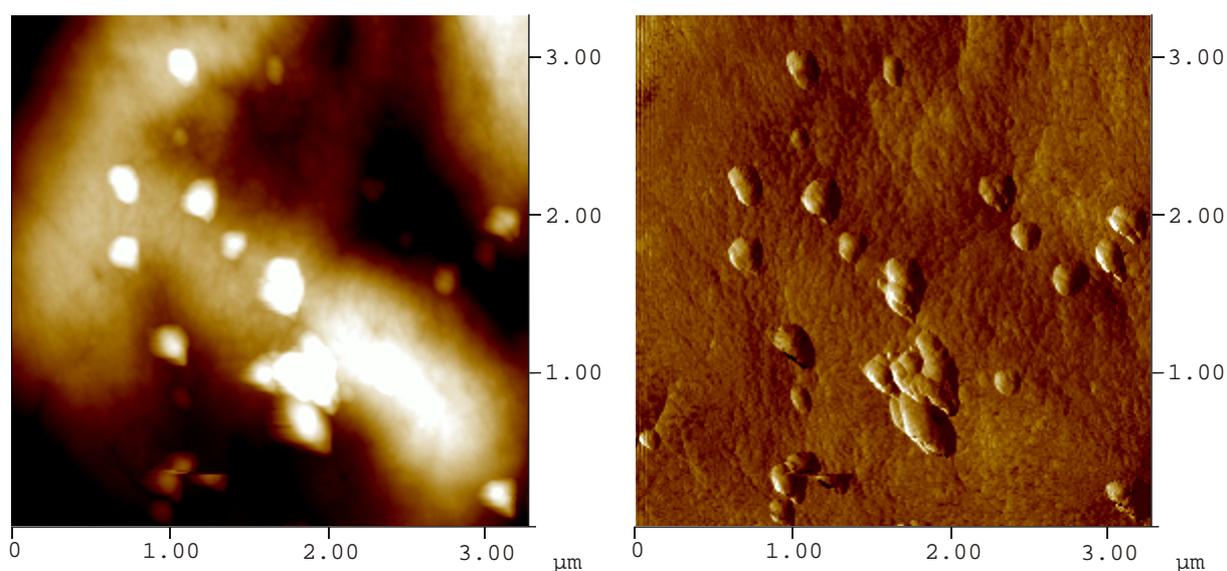


Abbildung 61.

AFM-Aufnahme von Aerosil® 300-Adsorbaten auf Maisstärke im Höhenbild (links) und im Phasenbild (rechts).

Nach Mischzeiten von über 720 Minuten hinaus ist die Oberflächenbelegung bereits soweit fortgeschritten, daß die Rasterkraftmikroskopie die einzelnen Adsorbate nicht mehr getrennt auflösen vermag. Eine Unterscheidung zwischen dicht gepackten Adsorbaten und der Oberfläche der Maisstärke kann dann aufgrund der endlichen Spitzengeometrie nicht mehr eindeutig getroffen werden (siehe Tip Deconvolution, Abschnitt 4.2.5.3.3). Aus diesem Grund beschränkt sich die Auswertung der Oberflächenbelegung auf diesen Meßbereich.

In den nachfolgenden Abschnitten 5.3.1 bis 5.3.4 wird die Adsorption der jeweiligen Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Mischdauer  $t$  entsprechend ihrer Gruppenzugehörigkeit dargestellt (Abbildungen 62 bis 73). Hierzu wird gleichzeitig der Radius der Adsorbate als auch ihre zunehmende Anzahl (berechnet für eine Scanfläche von  $16 \mu\text{m}^2$ ) wiedergegeben (siehe Funktion „Grain Size Average“ in Abschnitt 4.2.5.4.1). Signifikante Veränderungen der Adsorbatradien werden durch eine Markierung (\*) der Datenpunkte hervorgehoben.

### 5.3.1 Adsorption der hydrophilen Aerosile® auf Maisstärke

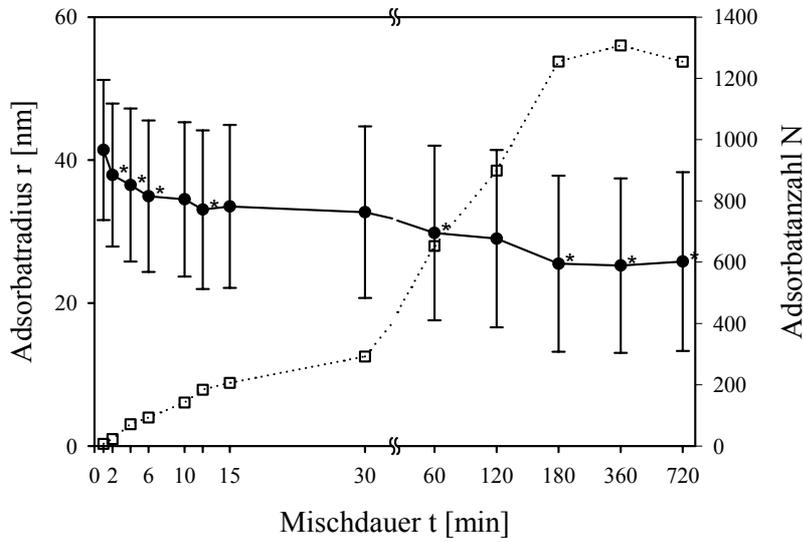


Abbildung 62.  
Adsorbatradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Aerosil® 200**.

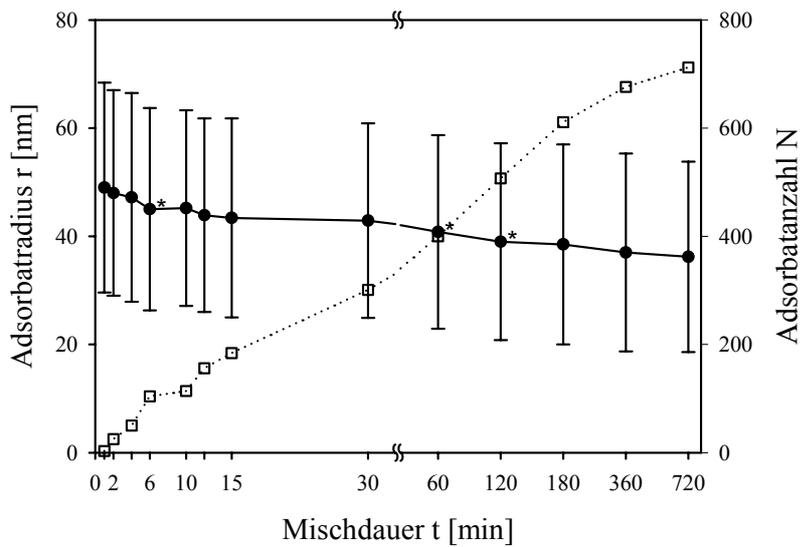


Abbildung 63.  
Adsorbatradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Aerosil® 300**.

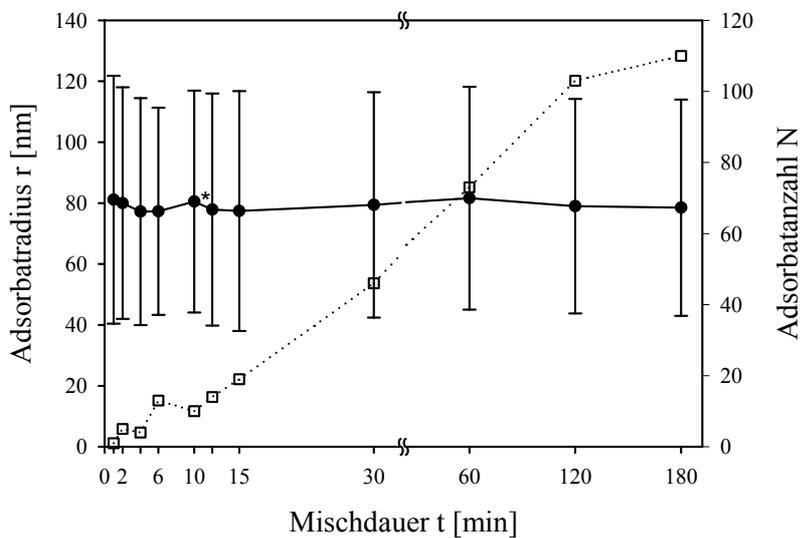


Abbildung 64.  
Adsorbatradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Aerosil® OX 50**.

### 5.3.2 Adsorption der hydrophoben Aerosile<sup>®</sup> auf Maisstärke

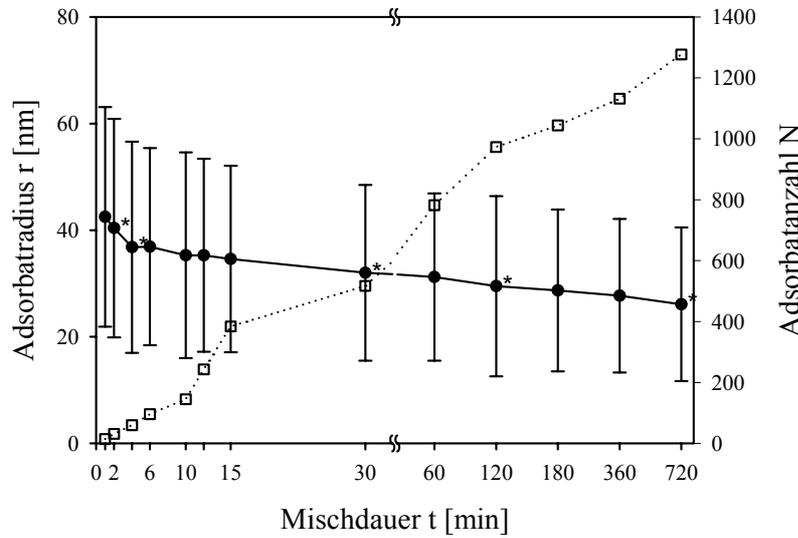


Abbildung 65. Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für Aerosil<sup>®</sup> R 805.

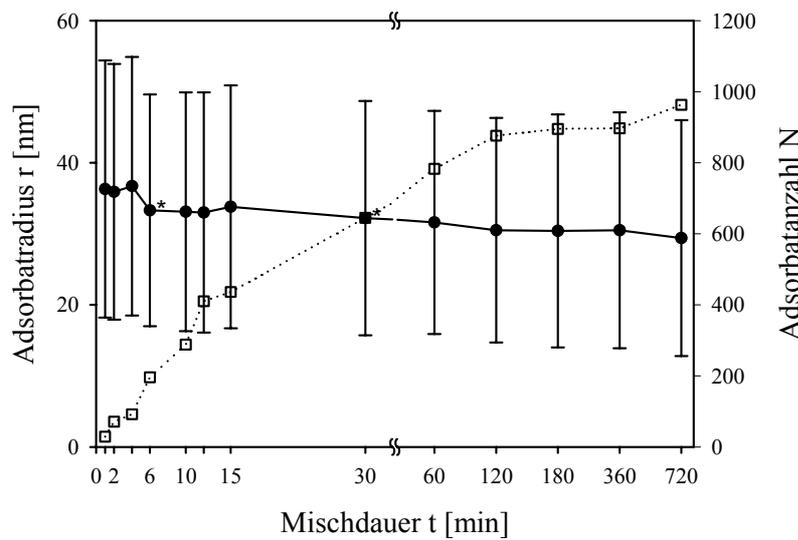


Abbildung 66. Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für Aerosil<sup>®</sup> R 812.

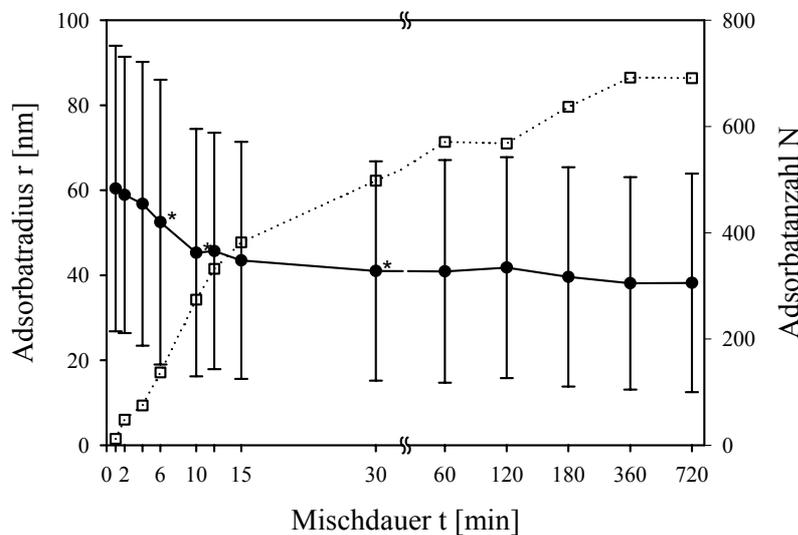


Abbildung 67. Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für Aerosil<sup>®</sup> R 972.

### 5.3.3 Adsorption der Metalloxide auf Maisstärke

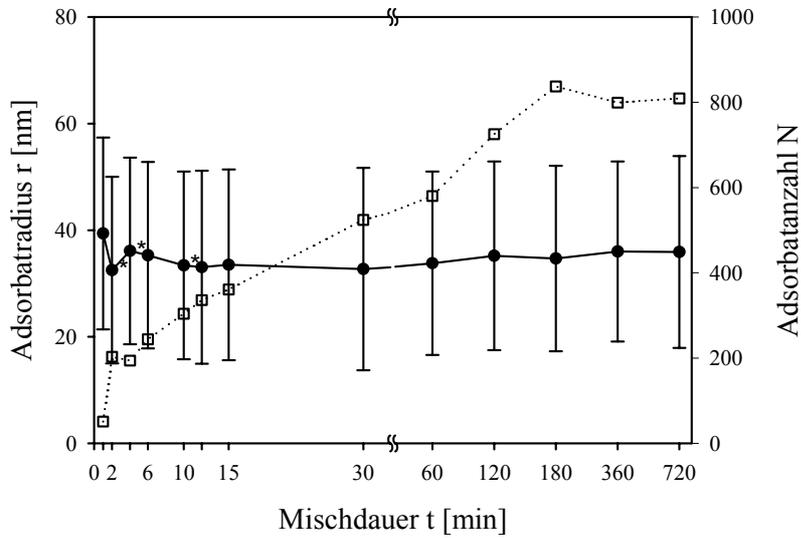


Abbildung 68.  
Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Aeroxide® Alu C**.

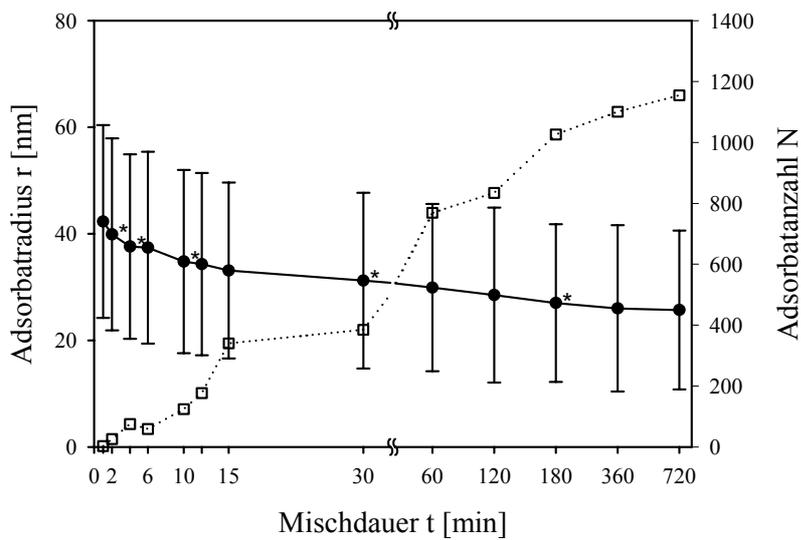


Abbildung 69.  
Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P 25**.

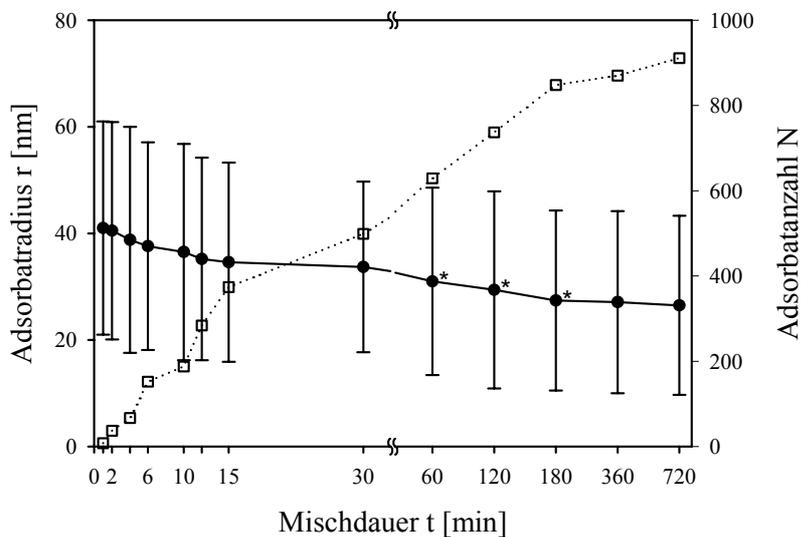


Abbildung 70.  
Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Aerosil® T 805**.

### 5.3.4 Adsorption der Printex®-Ruße auf Maisstärke

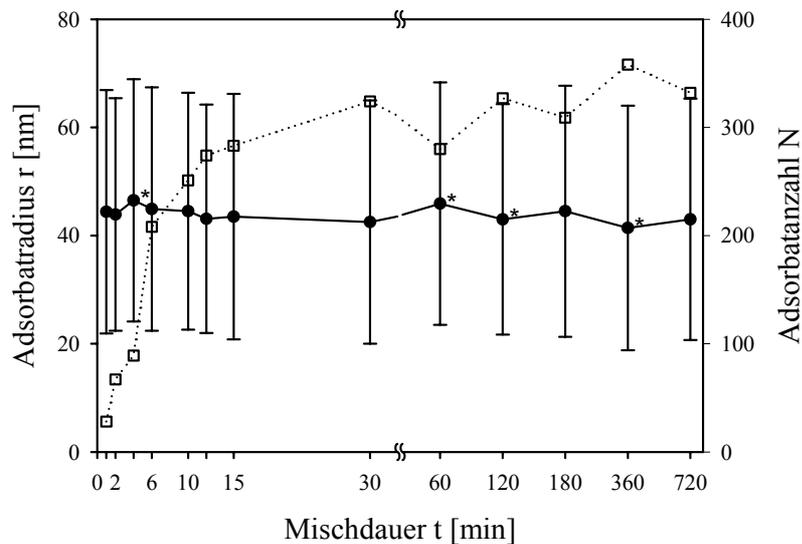


Abbildung 71. Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Printex® 25**.

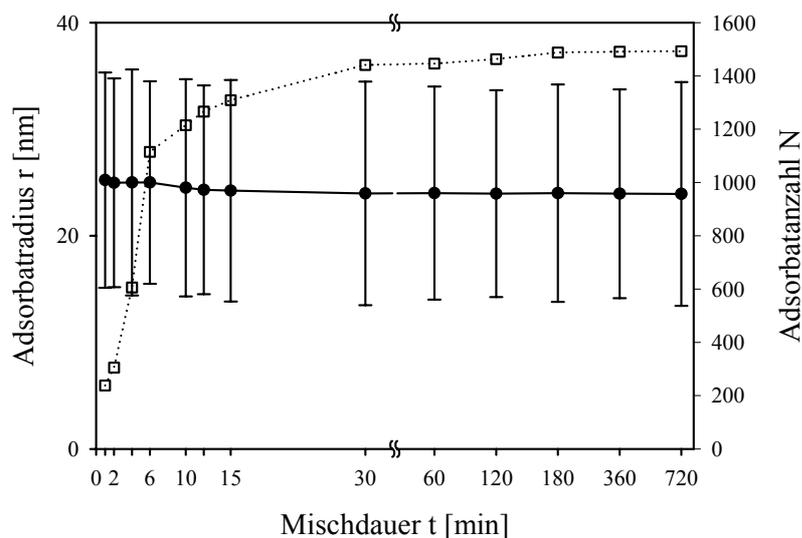


Abbildung 72. Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Printex® 95**.

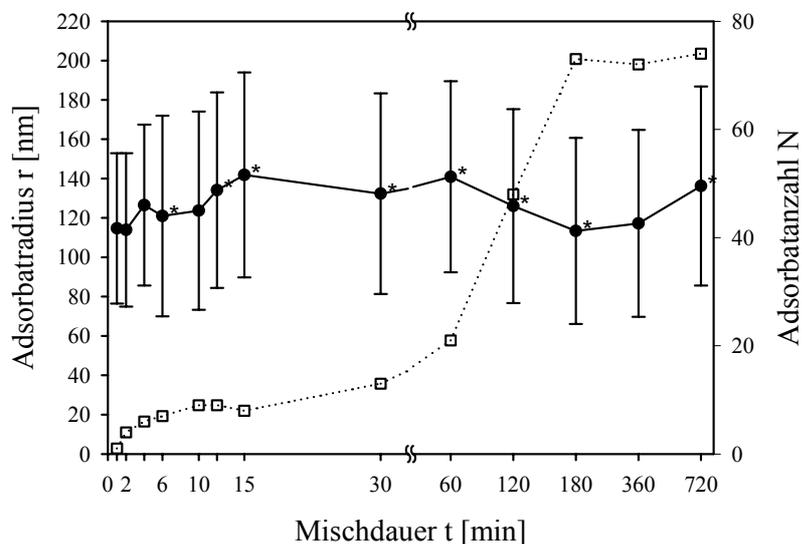


Abbildung 73. Adsorbentradius (●) und -anzahl (□) mit zunehmender Mischzeit für **Printex® G**.

## 5.4 Oberflächenbelegung durch Nanopartikel

Die Berechnung der Oberflächenbelegung  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Mischdauer  $t$  erfolgt auf Grundlage der Adsorbatradien und -anzahl (Abschnitt 5.3) mittels Gleichung 2.23:

$$\Theta = N \cdot S_g \quad (2.23)$$

$\Theta$	Oberflächenbelegung [-]
$N$	Partikelkonzentration auf der Oberfläche [ $\text{m}^{-2}$ ]
$S_g$	charakteristische Querschnittsfläche [ $\text{m}^2$ ] mit $S_g = \pi \cdot a^2$

Für diese empirisch gewonnenen Oberflächenbelegungen wird das Modell der „Random Sequential Adsorption“ approximiert (Abschnitt 2.4.3). In einem ersten Schritt muß hierfür die maximale Oberflächenbelegung  $\Theta_{\text{max}}$  der einzelnen Nanomaterialien berechnet werden.

### 5.4.1 Bestimmung der maximalen Oberflächenbelegung

Die Bestimmung der maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\text{max}}$  entsprechend dem Exponentialgesetz aus Gleichung 2.28 (Abschnitt 2.4.4) setzt voraus, daß die Dimension  $d$  des betrachteten Partikelkollektivs bekannt ist. Als Beispiel diene die Oberflächenbelegung von Printex<sup>®</sup> 95 (Abbildung 74).

$$\Theta(\infty) - \Theta(t) \sim t^{-\frac{1}{d}} \quad (2.28)$$

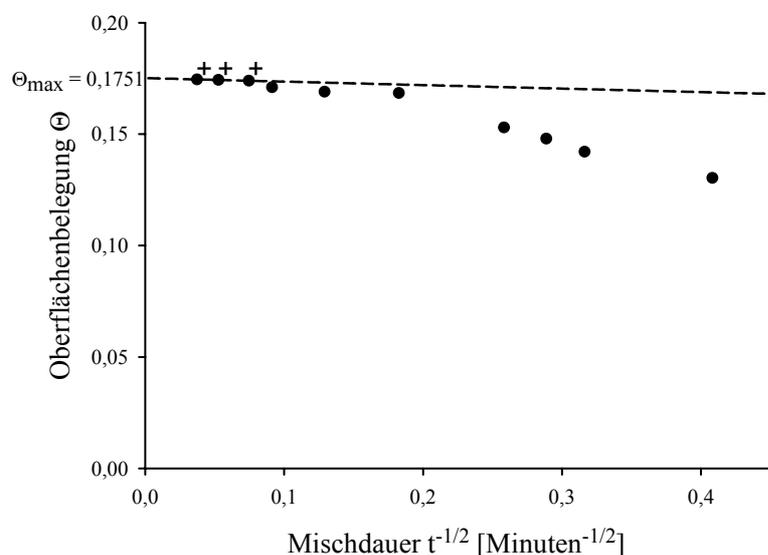


Abbildung 74.  
Bestimmung der maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\text{max}}$  für Dimension  $d = 2$  durch Extrapolation des linearen Astes aus den gekennzeichneten (+) Datenpunkten für Printex<sup>®</sup> 95 ( $r^2 = 0,9997$ ).

Zur Festlegung der zunächst unbekannt Dimension  $d$  des betrachteten Nanopartikelkollektivs wird daher die maximale Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  für ein angenommen monodisperses Kollektiv (Dimension  $d=2$ ) als auch für ein polydisperses Kollektiv (Dimension  $d=3$ ) berechnet. Die Ergebnisse für beide Annahmen werden in Tabelle 18 einander gegenübergestellt.

Nanomaterial	monodisperse Partikel mit Dimension $d = 2$		polydisperse Partikel mit Dimension $d = 3$	
	max. Oberflächen- belegung $\Theta_{\max}$	Korrelations- koeffizient $r^2$	max. Oberflächen- belegung $\Theta_{\max}$	Korrelations- koeffizient $r^2$
Aerosil <sup>®</sup> 200	0,1680	0,9238	0,1707	0,9057
Aerosil <sup>®</sup> 300	0,1897	0,9663	0,1939	0,9617
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	0,1637	1,0000	0,1596	1,0000
Aerosil <sup>®</sup> R 805	0,1730	0,9118	0,1744	0,8926
Aerosil <sup>®</sup> R 812	0,1649	0,7278	0,1656	0,5519
Aerosil <sup>®</sup> R 972	0,1998	0,9999	0,2012	0,9983
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	0,2123	0,9483	0,2172	0,9330
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	0,1515	0,9715	0,1536	0,5076
Aerosil <sup>®</sup> T 805	0,1263	0,9715	0,1267	0,9597
Printex <sup>®</sup> 25	0,1210	0,9138	0,1213	0,8947
Printex <sup>®</sup> 95	0,1751	0,9997	0,1755	0,9976
Printex <sup>®</sup> G	0,2104	0,9460	0,2192	0,9315

Tabelle 18.

Vergleich der berechneten maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  und der entsprechenden Korrelationskoeffizienten  $r^2$  für monodisperse bzw. polydisperse Partikelkollektive (für  $n = 3$  Datenpunkte, Ausnahme:  $n = 2$  für Aerosil<sup>®</sup> OX 50).

Aus Tabelle 18 ergibt sich, daß im Falle der hier betrachteten Nanopartikel-Adsorption aufgrund der besseren Korrelationskoeffizienten  $r^2$  eine monodisperse Verteilung mit der Dimension  $d = 2$  angenommen wird. Diese wird für alle weiteren Berechnungen verwendet.

#### 5.4.2 Approximation der Oberflächenbelegung mittels RSA-Modell

In den nachfolgenden Abschnitten 5.4.2.1 bis 5.4.2.2 werden die Oberflächenbelegungen  $\Theta$  der Nanomaterialien für zunehmende Mischzeiten  $t$  graphisch dargestellt und innerhalb der jeweiligen Gruppen miteinander verglichen.

Die Regression entsprechend dem Modell der „Random Sequential Adsorption“ (RSA-Modell) nach Gleichung (2.30) erfolgt unter Verwendung der Blocking Funktion  $B_0(\Theta)$  (Gleichung 2.26), siehe Abschnitt 2.4.3 und 2.4.4:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k \cdot B_0(\Theta) \quad (2.30)$$

$$B_0(\Theta) = \left[ 1 + 0,812 \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} + 0,426 \left( \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} \right)^2 + 0,0716 \left( \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} \right)^3 \right] \cdot \left( 1 - \frac{\Theta}{\Theta_{\max}} \right)^3 \quad (2.26)$$

$B_0(\Theta)$	Blocking Funktion
$\Theta$	Oberflächenbelegung
$\Theta_{\max}$	maximale Oberflächenbelegung
$k$	RSA-Regressionskonstante

Die sich hieraus ergebenden charakteristischen Regressionskonstanten  $k$  werden zusammen mit den entsprechenden Korrelationskoeffizienten  $r^2$  und der maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  der nanoskaligen Fließregulierungsmittel tabellarisch wiedergegeben.

Zum Vergleich wird in den Abbildungen der Verlauf der approximierten RSA-Funktionen den experimentell ermittelten Datenpunkten der Oberflächenbelegung  $\Theta$  gegenübergestellt.

### 5.4.2.1 Hydrophile Aerosile®

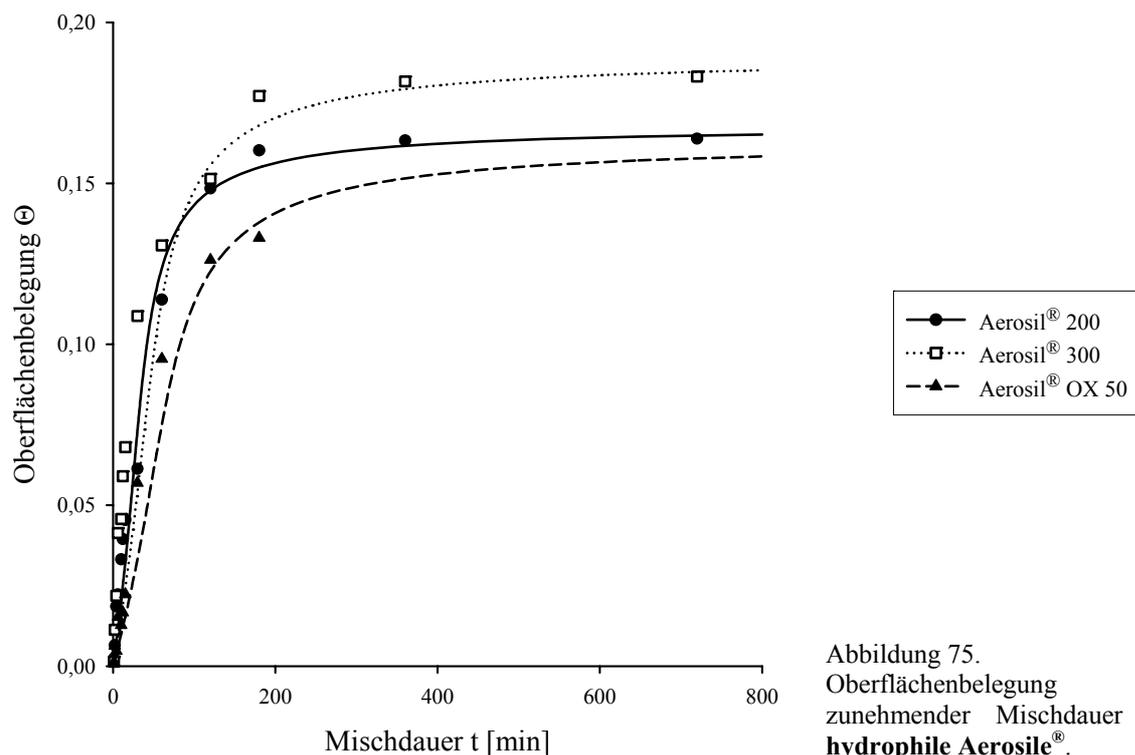


Abbildung 75.  
Oberflächenbelegung mit zunehmender Mischdauer durch hydrophile Aerosile®.

Die Oberflächenbelegung der Maisstärkepartikel durch die hydrophilen Aerosile<sup>®</sup> zeigt, daß Aerosil<sup>®</sup> 200 und Aerosil<sup>®</sup> 300 mit ähnlicher Geschwindigkeit adsorbiert werden bis ihre maximale Oberflächenbelegung von  $\Theta_{\max} = 0,1680$  bzw.  $\Theta_{\max} = 0,1897$  erreicht wird (siehe Abbildung 75). Aerosil<sup>®</sup> OX 50 hingegen weist eine deutlich verzögerte Belegung auf mit einer ebenso geringeren maximalen Belegung von  $\Theta_{\max} = 0,1637$  (siehe Tabelle 19).

Nanomaterial	max. Oberflächenbelegung $\Theta_{\max}$	Regressionskonstante k	Korrelationskoeffizient $r^2$
Aerosil <sup>®</sup> 200	0,1680	542,4	0,8889
Aerosil <sup>®</sup> 300	0,1897	687,7	0,9008
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	0,1637	1066	0,9557

Tabelle 19.

Approximation der RSA-Funktion für die hydrophilen Aerosile<sup>®</sup> (Dimension  $d = 2$ ).

Der Vergleich der Korrelationskoeffizienten  $r^2$  für die drei RSA-Funktionen legt die gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit dem approximierten Verlauf der Oberflächenbelegung dar.

#### 5.4.2.2 Hydrophobe Aerosile<sup>®</sup>

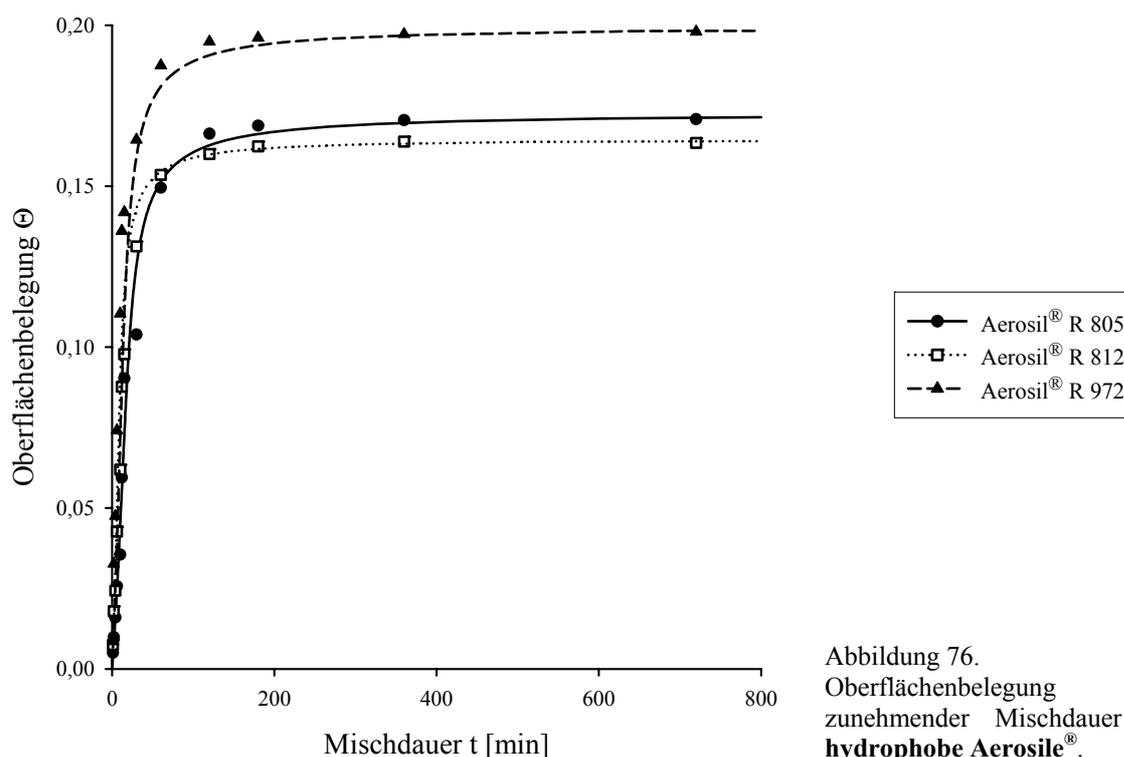


Abbildung 76.  
Oberflächenbelegung mit zunehmender Mischdauer durch hydrophobe Aerosile<sup>®</sup>.

Im Vergleich zu den hydrophilen Aerosilen<sup>®</sup> ist die Adsorptionsgeschwindigkeit der hydrophobisierten Aerosile<sup>®</sup> deutlich höher und liegt für alle drei Nanomaterialien in der gleichen Größenordnung (siehe Abbildung 76). In der Folge erreichen sie ihre maximale Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  innerhalb von kürzeren Mischzeiten. Dabei zeigt Aerosil<sup>®</sup> R 972 die höchste maximale Oberflächenbelegung von  $\Theta_{\max} = 0,1998$  innerhalb dieser Gruppe (siehe Tabelle 20).

Nanomaterial	max. Oberflächenbelegung $\Theta_{\max}$	Regressionskonstante k	Korrelationskoeffizient $r^2$
Aerosil <sup>®</sup> R 805	0,1730	270,0	0,8798
Aerosil <sup>®</sup> R 812	0,1649	150,7	0,7278
Aerosil <sup>®</sup> R 972	0,1998	182,9	0,9190

Tabelle 20.

Approximation der RSA-Funktion für die hydrophoben Aerosile<sup>®</sup> (Dimension  $d = 2$ ).

### 5.4.2.3 Metalloxide

Innerhalb der Gruppe der Metalloxide fällt das hydrophile Aeroxide<sup>®</sup> Alu C mit der größten maximalen Oberflächenbelegung von  $\Theta_{\max} = 0,2133$  auf, gefolgt vom hydrophilen Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P 25 und vom hydrophoben Aerosil<sup>®</sup> T 805 (siehe Abbildung 77):

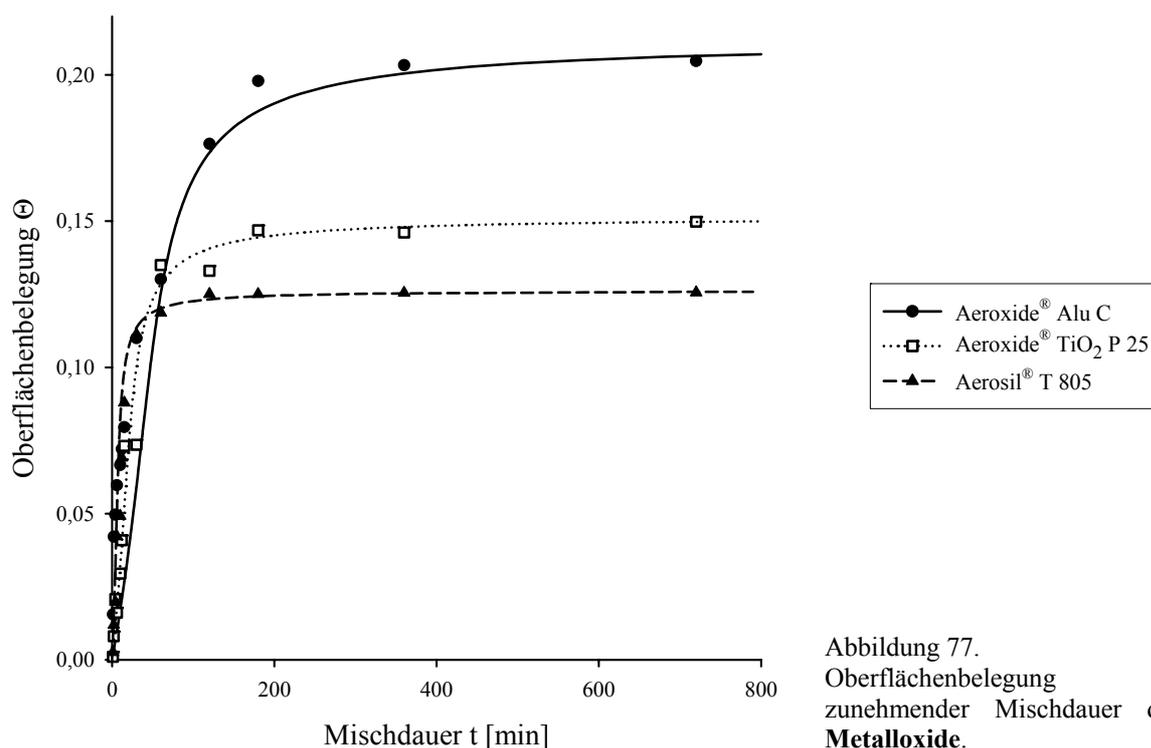


Abbildung 77.  
Oberflächenbelegung mit zunehmender Mischdauer durch Metalloxide.

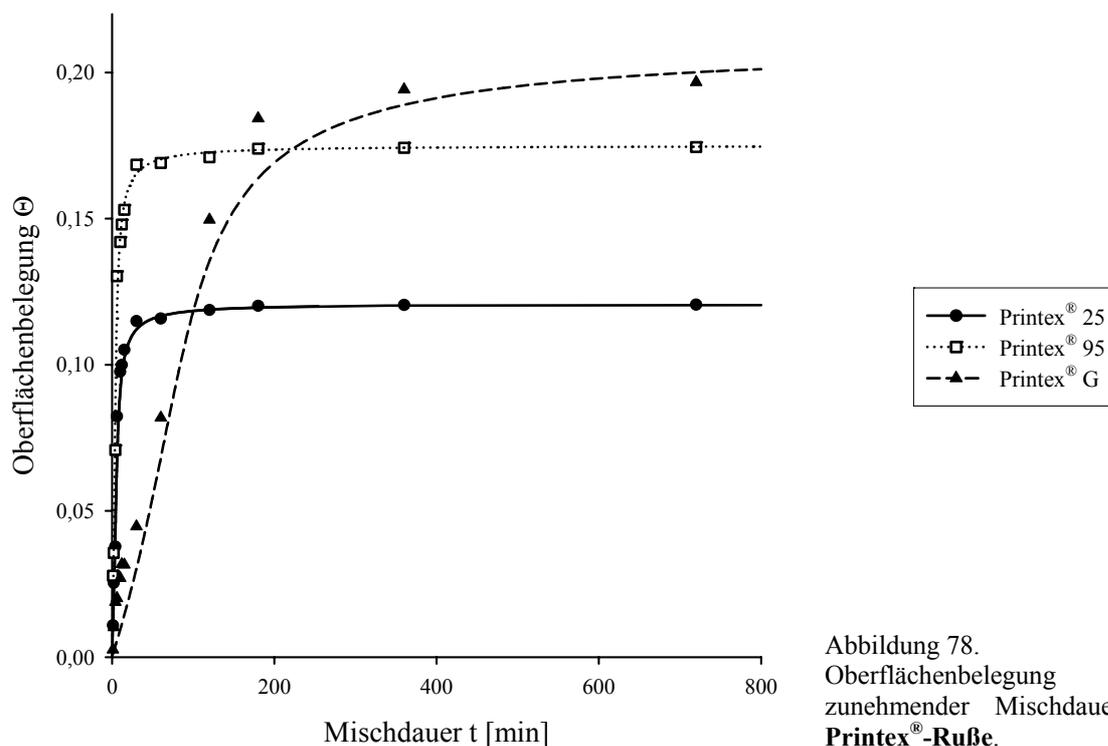
Besonders für das hydrophobe Aerosil<sup>®</sup> T 805 stimmt der approximierte Verlauf der RSA-Funktion mit den empirischen Daten sehr gut überein (siehe Tabelle 21):

Nanomaterial	max. Oberflächenbelegung $\Theta_{\max}$	Regressionskonstante k	Korrelationskoeffizient $r^2$
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	0,2123	625,1	0,8899
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	0,1515	154,4	0,8403
Aerosil <sup>®</sup> T 805	0,1263	372,6	0,9491

Tabelle 21.

Approximation der RSA-Funktion für die Metalloxide (Dimension  $d = 2$ ).

#### 5.4.2.4 Hydrophobe Printex<sup>®</sup>-Ruße



Die beiden hydrophoben Ruße Printex<sup>®</sup> 25 und Printex<sup>®</sup> 95 adsorbieren mit der höchsten Geschwindigkeit auf der Oberfläche der Maisstärke. Sie erreichen damit innerhalb von kürzester Zeit ihre maximale Oberflächenbelegung von  $\Theta_{\max} = 0,1210$  bzw.  $\Theta_{\max} = 0,1751$  (siehe Abbildung 78 und Tabelle 22).

Printex<sup>®</sup> G dagegen belegt die Oberfläche der Schüttgutpartikel am langsamsten von allen untersuchten Nanopartikeln. Es weist nach Aeroxide<sup>®</sup> Alu C die zweithöchste maximale Oberflächenbelegung von  $\Theta_{\max} = 0,2104$  auf.

Nanomaterial	max. Oberflächenbelegung $\Theta_{\max}$	Regressionskonstante k	Korrelationskoeffizient $r^2$
Printex <sup>®</sup> 25	0,1210	119,6	0,8815
Printex <sup>®</sup> 95	0,1751	62,67	0,8753
Printex <sup>®</sup> G	0,2104	1118	0,8886

Tabelle 22.

Approximation der RSA-Funktion für die hydrophoben Printex<sup>®</sup>-Ruße (Dimension  $d = 2$ ).

## 5.5 Oberflächenrauigkeit durch Adsorption von Nanopartikeln

Infolge der Adsorption der Nanopartikel auf der Oberfläche der Maisstärkepartikel ändert sich die Rauigkeit der ursprünglich nahezu glatten Oberfläche. Diese Zunahme der Rauigkeit wird durch den Parameter der RMS-Rauigkeit ( $R_q$ ) ausgedrückt (siehe Abschnitt 2.2.5.4.2). Die Größenordnung der absoluten berechneten Rauigkeitswerte ist für die einzelnen Nanomaterialien sehr unterschiedlich, da deren Adsorbatgröße unmittelbar in die Berechnung als Höheninformationen miteinfließt. Für die spätere Diskussion wird daher besonderes Augenmerk auf den qualitativen Verlauf dieses Parameters mit zunehmender Mischdauer gelegt.

### 5.5.1 Hydrophile Aerosile<sup>®</sup>

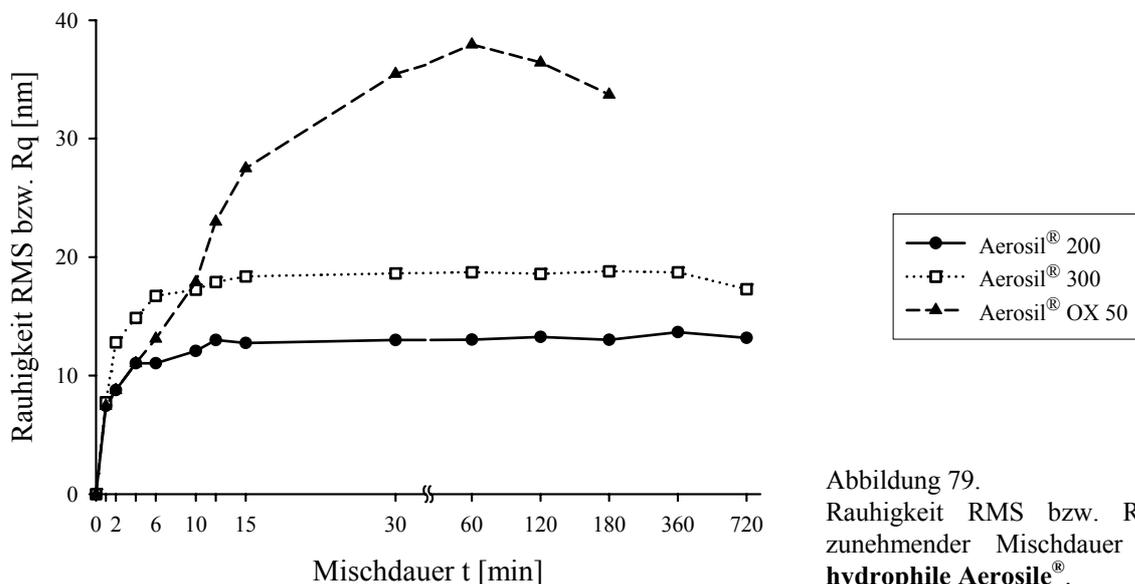


Abbildung 79.

Rauigkeit RMS bzw.  $R_q$  mit zunehmender Mischdauer durch hydrophile Aerosile<sup>®</sup>.

Abbildung 79 gibt die schnelle Zunahme der Oberflächenrauigkeit im Falle von Aerosil<sup>®</sup> 200 und Aerosil<sup>®</sup> 300 wieder. Sie durchlaufen nach kurzen Mischzeiten von  $t > 15$  Minuten eine lange Plateauphase. Der Rauigkeitsparameter infolge der Adsorption von Aerosil<sup>®</sup> OX 50 steigt deutlich langsamer an und erreicht seinen Maximalwert nach 60 Minuten. Darüber hinaus nimmt die Oberflächenrauigkeit sogar wieder ab.

Infolge der deutlich größeren Adsorbate von Aerosil<sup>®</sup> OX 50 resultiert ein entsprechend größerer Zahlenwert der RMS-Rauigkeit gegenüber den übrigen hydrophilen Aerosilen<sup>®</sup>.

### 5.5.2 Hydrophobe Aerosile<sup>®</sup>

Die Zunahme der RMS-Rauigkeit für die beiden hydrophoben Aerosile<sup>®</sup> R 805 und Aerosil<sup>®</sup> R 812 mit zunehmender Mischdauer verläuft nahezu deckungsgleich; beide erreichen nach 15 Minuten den Plateaubereich (siehe Abbildung 80). Aerosil<sup>®</sup> R 972 entspricht diesem qualitativen Verlauf, jedoch auf höherem Niveau aufgrund der größeren Adsorbatradien.

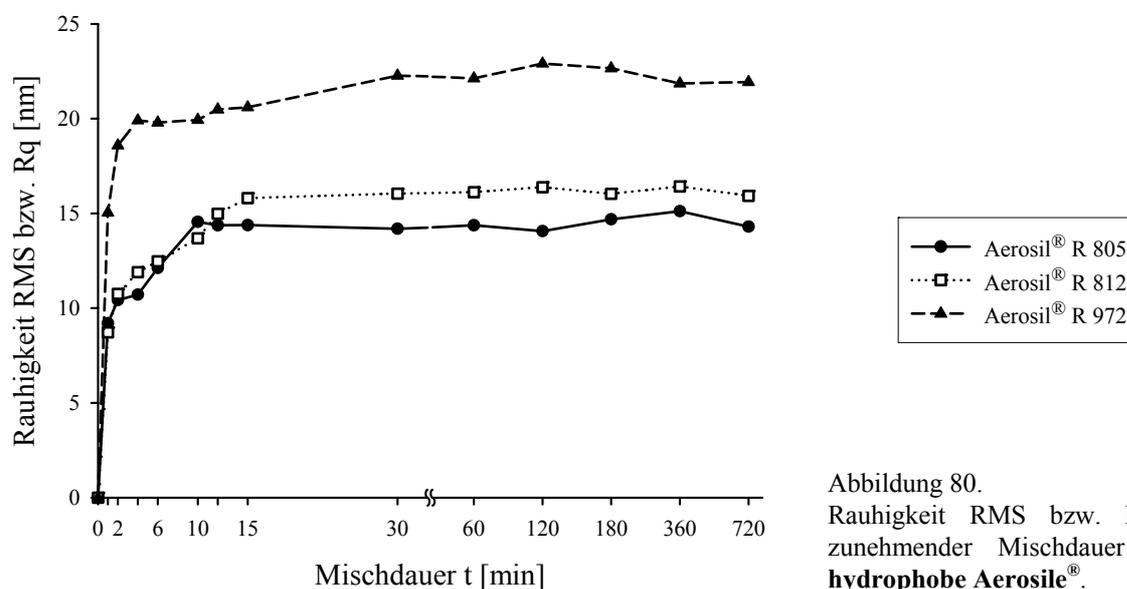


Abbildung 80.  
Rauigkeit RMS bzw.  $R_q$  mit zunehmender Mischdauer durch **hydrophobe Aerosile<sup>®</sup>**.

### 5.5.3 Metalloxide

Die Radien der adsorbierten Metalloxide sind vergleichbar, weshalb sich die absolute Größe der berechneten Rauigkeitswerte kaum unterscheidet. Auffällig ist jedoch der sehr späte

Anstieg der Rauigkeit im Falle des Aeroxide<sup>®</sup> Alu C, das erst nach Mischzeiten von  $t > 180$  Minuten den Maximalwert erreicht (siehe Abbildung 81).

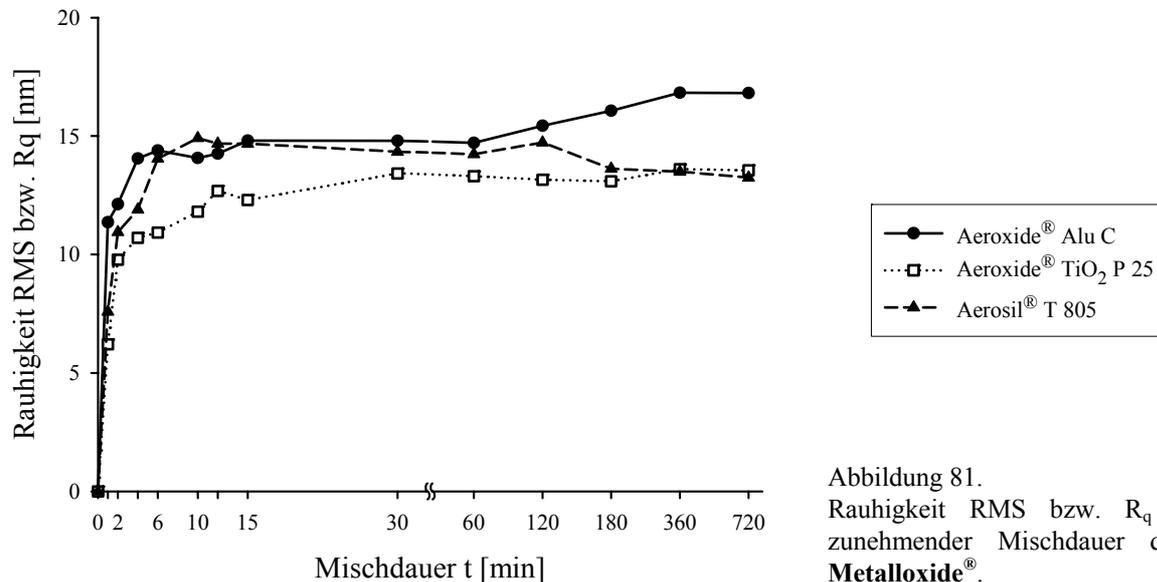


Abbildung 81.  
Rauigkeit RMS bzw.  $R_q$  mit zunehmender Mischdauer durch **Metalloxide<sup>®</sup>**.

#### 5.5.4 Hydrophobe Printex<sup>®</sup>-Ruße

Innerhalb der Gruppe der hydrophoben Printex<sup>®</sup>-Ruße fällt auf, daß infolge der Adsorption von Printex<sup>®</sup> G die Oberflächenrauigkeit nur langsam und sukzessive zunimmt. Selbst nach einer Mischdauer von 720 Minuten scheint das Maximum noch nicht erreicht. Die beiden Nanomaterialien Printex<sup>®</sup> 25 und Printex<sup>®</sup> 95 erreichen dagegen sehr schnell den Maximalwert der Oberflächenrauigkeit innerhalb von 6-10 Minuten (siehe Abbildung 82).

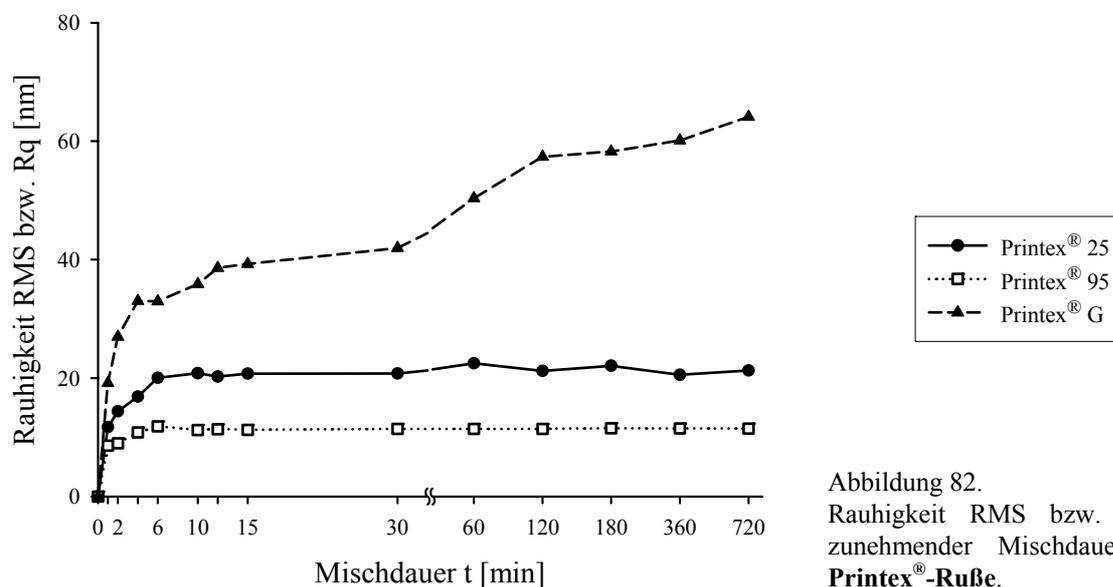


Abbildung 82.  
Rauigkeit RMS bzw.  $R_q$  mit zunehmender Mischdauer durch **Printex<sup>®</sup>-Ruße**.

## 5.6 Interpartikuläre Haftkräfte in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte

Wie bereits in der theoretischen Einleitung dargestellt, wird die Größe der Haftkräfte zwischen Partikeln entscheidend durch Kapillarkräfte bei erhöhter Umgebungsfeuchte beeinflusst. Aus diesem Grund wurden die interpartikulären Haftkräfte der Schüttgüter in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte mittels Force-Volume Scans am Rasterkraftmikroskop gemessen (Abschnitt 5.6.2).

Die Auswirkung der adsorbierten Feuchte auf die Struktur der Schüttgutpartikel spiegelt sich hier im Quellungsverhalten der Maisstärke und in der Schichtdicke der kondensierten Wasserfilme auf den Partikeln bedingt wieder (Abschnitt 5.6.1).

### 5.6.1 Einfluß der Umgebungsfeuchte auf Schüttgutpartikel

#### 5.6.1.1 Quellungsverhalten der Maisstärke (Swelling)

Das Quellungsverhalten der Schüttgutpartikel in Abhängigkeit der Umgebungsfeuchte kann Aufschluß über die Lokalisation des adsorbierten Wassers geben. Die gravimetrische Bestimmung der Adsorptionsisotherme (Abschnitt 5.1.1.1) macht keine Aussage darüber, ob die adsorbierte Wassermenge bevorzugt im Inneren der Maisstärkepartikel unter Quellung gebunden wird oder als geschlossene Wasserschicht die Oberfläche bedeckt.

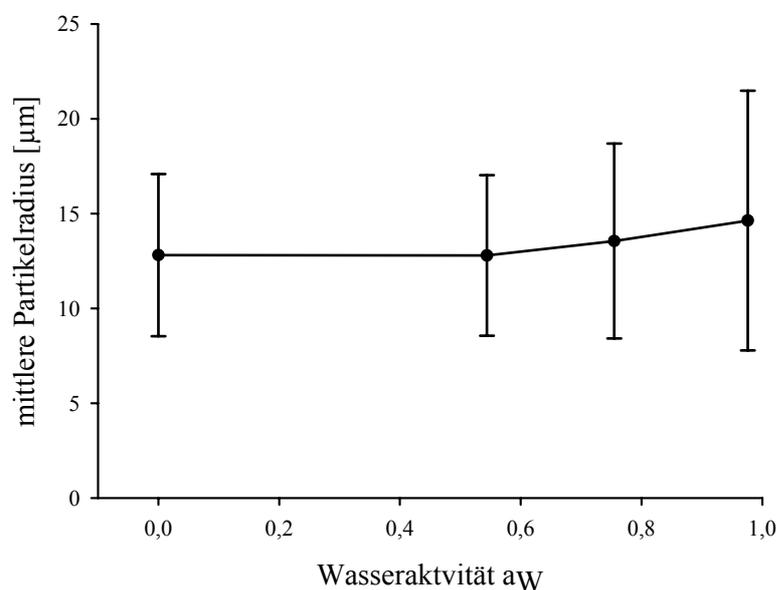


Abbildung 83.  
Quellungsverhalten von Maisstärke  
in Abhängigkeit von der  
Wasseraktivität bei 20 °C.

Im Fall der untersuchten Maisstärke Cerestar® GL 03406 zeigt die Auswertung der Daten des Beckman Coulter Multisizer® 3 Coulter Counter® (Abschnitt 4.2.1.4), daß die Quellung der Maisstärkepartikel bei 20 °C mit steigender Umgebungsfeuchte statistisch nicht signifikant ist. Der Partikelradius nimmt zwar für Wasseraktivitäten  $a_w > 0,6$  tendenziell zu, jedoch wird gleichzeitig die Verteilung der Partikelgrößen breiter (siehe Abbildung 83).

Dies bedeutet, daß die Maisstärketeilchen unter dem Einfluß von Luftfeuchte in vernachlässigbarem Ausmaß quellen. Das adsorbierte Wasser dürfte sich größtenteils auf der Oberfläche der Schüttgüter sowie in Poren und Rissen befinden.

### 5.6.1.2 Kondensation von Wasserfilmschichten auf Maisstärke

Die AFM-Methode nach Dey, Cleaver und Zhdan (Abschnitt 4.2.5.4.4) erlaubt die Abschätzung der Dicke der adsorbierten Wasserschichten auf der Oberfläche der Maisstärkepartikel in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte (Abbildung 84).

Die Zunahme der Wasserschichtdicke ist erst für eine Wasseraktivität von  $a_w \approx 0,98$  statistisch signifikant (gekennzeichnet durch „\*“). Nichtsdestotrotz korreliert die tendenziell zunehmende Wasserschicht auf der Oberfläche der Schüttgutpartikel mit der fehlenden Quellung der Maisstärke (siehe 5.6.1.1).

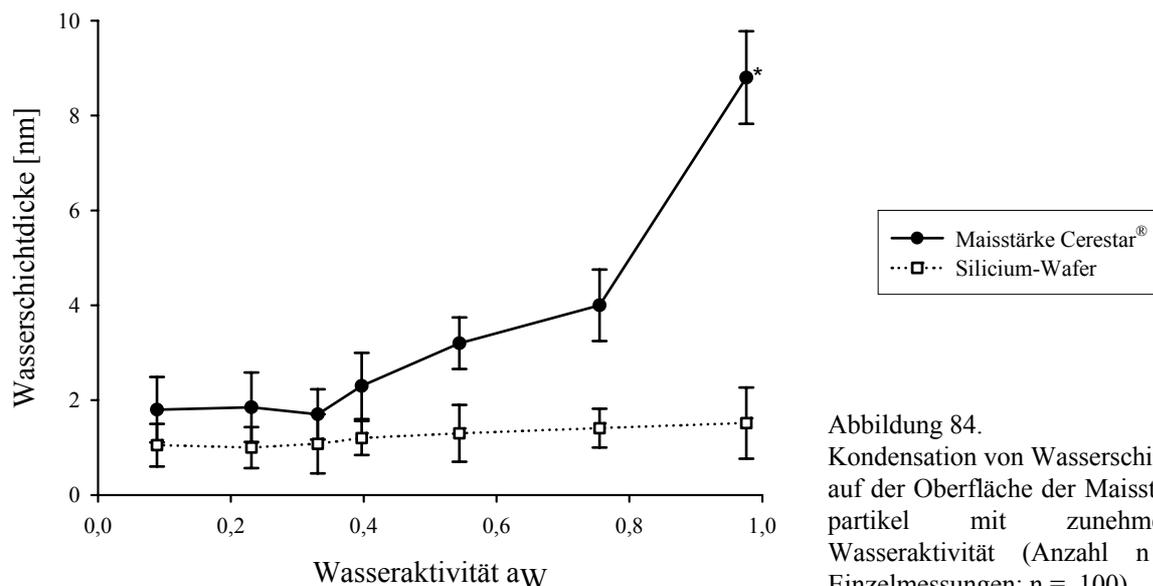


Abbildung 84.  
Kondensation von Wasserschichten auf der Oberfläche der Maisstärkepartikel mit zunehmender Wasseraktivität (Anzahl  $n$  der Einzelmessungen:  $n = 100$ ).

Die Autoren [238] weisen daraufhin, daß die AFM-Methode die gemessene Schichtdicke gegenüber gravimetrischen oder ellipsometrischen Methoden als zu hoch bewertet. Die Ursache für diese Diskrepanz kann in der nanoskaligen Spitzengeometrie begründet sein, da durch sie eine weitere heterogene Nukleation von Wasser begünstigt wird. In der Folge wird die nachfolgende kapillare Kondensation gefördert und es resultiert eine dickere Wasserschicht auf der Oberfläche.

## 5.6.2 Haftkraftmessungen in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

Die Haftkräfte zwischen einzelnen Teilchen in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte wurden sowohl für reine Maisstärke Cerestar<sup>®</sup> bestimmt als auch für Partikel aus den binären Mischungen. Stellvertretend für die binären Mischungen mit hydrophilen Nanomaterialien wurden Untersuchungen am Beispiel von Aerosil<sup>®</sup> 300 durchgeführt bzw. von Printex<sup>®</sup> 95 für die hydrophoben Fließregulierungsmittel (vgl. Abschnitt 4.2.5.4.3 und Abschnitt 4.2.5.5).

### 5.6.2.1 Maisstärke

Abbildung 85 stellt die wirksamen Haftkräfte zwischen zwei Maisstärketeilchen für zunehmende und abnehmende relative Feuchtigkeiten rH dar:

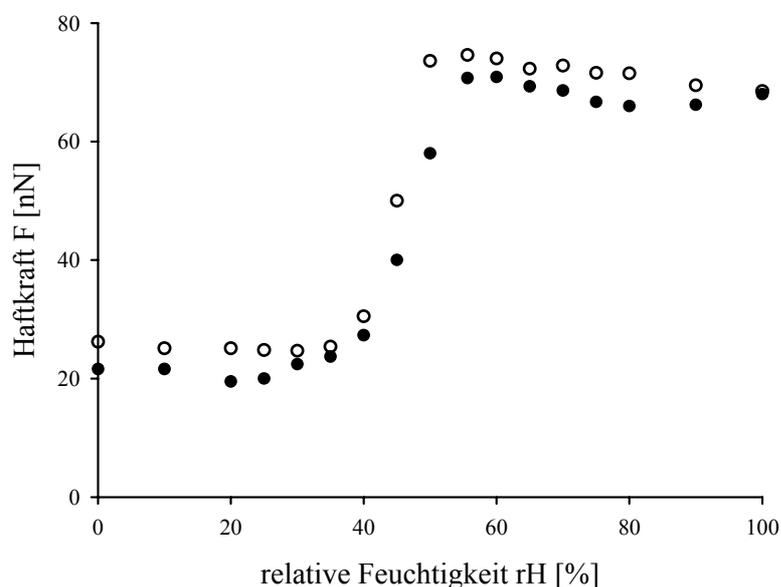


Abbildung 85.  
Haftkräfte zwischen Maisstärke-  
Partikeln bei zunehmender (●) und  
abnehmender (○) relativer  
Feuchtigkeit.

Ab einer relativen Feuchtigkeit zwischen 20-40% nehmen die interpartikulären Haftkräfte langsam zu, um dann über einer Feuchtigkeit von ca. 40% steil anzusteigen. Die maximalen Haftkräfte werden für eine Feuchtigkeit  $rH > 60\%$  erreicht; darüber hinaus ist eine geringe tendenzielle, jedoch statistisch nicht signifikante Abnahme zu beobachten.

Bei wieder abnehmenden Luftfeuchten fällt auf, daß die Haftkräfte nicht deckungsgleich mit denen für die zunehmende relative Umgebungsfeuchten verlaufen, sondern eine Hysterese zeigen.

### 5.6.2.2 Hydrophile Nanomaterialien: Binäre Mischungen mit Aerosil® 300

Am Beispiel der binären Mischung von Maisstärke mit hydrophilem Aerosil® 300 wurden die Haftkräfte zwischen zwei Schüttgutpartikeln für Mischzeiten von 2, 6, 15, 30, 120, 720 und 4320 Minuten bestimmt. Die AFM-Messungen wurden dabei jeweils bei drei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten von 30%, 60% und 80% durchgeführt (siehe Abbildung 86):

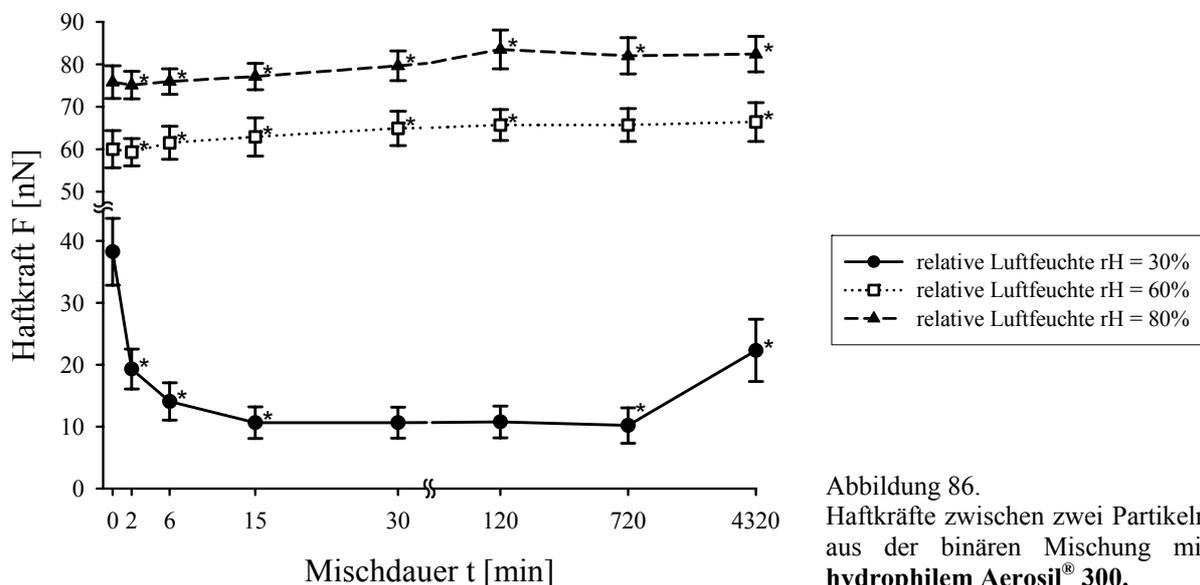


Abbildung 86.  
Haftkräfte zwischen zwei Partikeln aus der binären Mischung mit hydrophilem Aerosil® 300.

Bei der geringen relativen Luftfeuchte von  $rH = 30\%$  nehmen die Haftkräfte mit steigender Mischdauer von ursprünglich ca. 40 nN auf ca. 10 nN ab und erreichen nach  $t = 15$  Minuten ihr Minimum. Nach einer Plateauphase steigen die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln wieder stark an auf ca. 25 nN ab einer Mischdauer von 4320 Minuten.

Im Gegensatz dazu verlaufen die interpartikulären Haftkräften bei erhöhter Luftfeuchte von  $rH = 60\%$  auf konstant höherem Niveau von ca. 60 nN. Sie nehmen mit zunehmender Mischdauer  $t$  nur gering zu.

Für noch höhere Luftfeuchten von  $rH = 80\%$  ergeben sich noch höhere Haftkräfte zwischen den Partikeln von ca. 75 nN, die für längere Mischdauern ebenso geringfügig ansteigen.

### 5.6.2.3. Hydrophobe Nanomaterialien: Binäre Mischungen mit Printex<sup>®</sup> 95

Die Haftkräfte in den binären Mischungen mit hydrophobem Printex<sup>®</sup> 95 erreichen bei geringer Luftfeuchte ( $rH = 30\%$ ) bereits nach kurzer Mischdauerzeit von  $t = 6$  Minuten ihr Minimum von  $F < 10$  nN. Selbst nach sehr langen Mischzeiten  $t > 4320$  Minuten bleiben diese Haftkräfte nahezu konstant (siehe Abbildung 87).

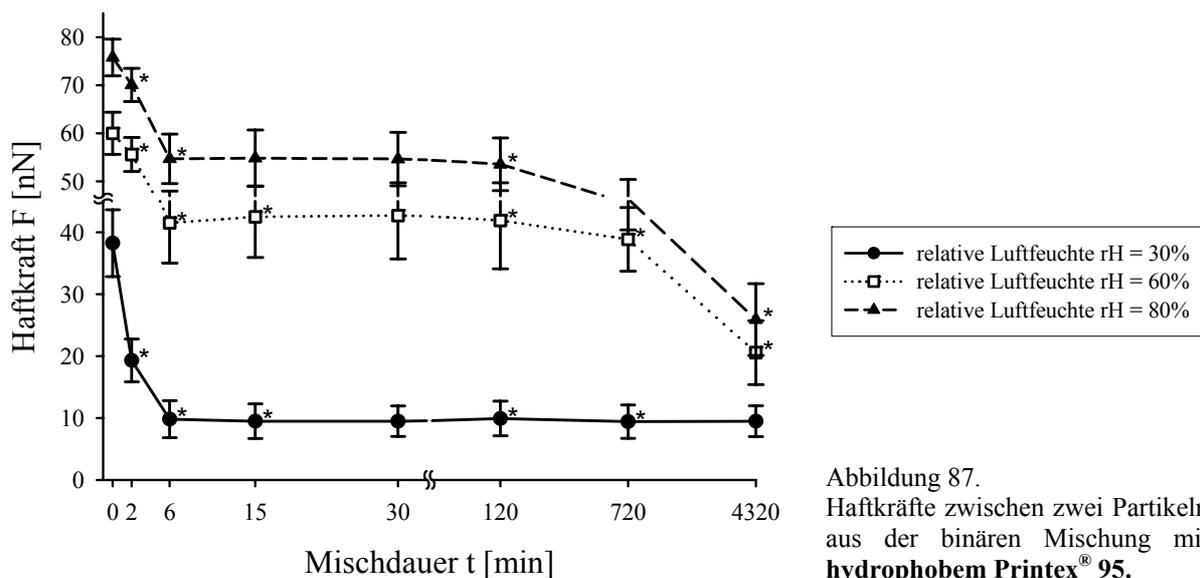


Abbildung 87.  
Haftkräfte zwischen zwei Partikeln aus der binären Mischung mit hydrophobem Printex<sup>®</sup> 95.

Bei erhöhten Luftfeuchten von  $rH = 60\%$  bzw.  $rH = 80\%$  verringern sich die ursprünglich hohen Haftkräfte von 60 nN bzw. 75 nN innerhalb einer Mischdauer von 6 Minuten und durchschreiten eine Plateauphase bis ca.  $t = 120$  Minuten. Bei noch längeren Mischzeiten von  $t > 720$  Minuten werden die Wechselwirkungen zwischen den Schüttgütern weiter verringert. Sie betragen nach 4320 Minuten nur noch ca. 20 nN bzw. 25 nN von ursprünglich 60 nN bzw. 75 nN.

## 6 Diskussion

### 6.1 Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von hochdispersen Fließregulierungsmitteln

#### 6.1.1 Zugspannungsverlauf der binären Mischungen

Die graphischen Darstellungen der Zugspannungsverläufe der binären Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer  $t$  (Abschnitt 5.2) erlauben allgemeine Schlußfolgerungen zur Wirkungsweise der nanoskaligen Fließregulierungsmittel. Zur Illustration sind an dieser Stelle nochmals die Kurvenverläufe von Aerosil® 300 und von Aerosil® R 805 einander gegenübergestellt (Abbildungen 88 und 89):

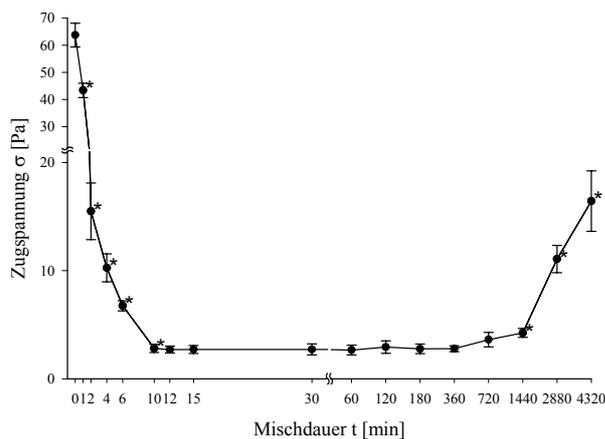


Abbildung 88.  
Zugspannungsverlauf: **hydrophiles Aerosil® 300**.

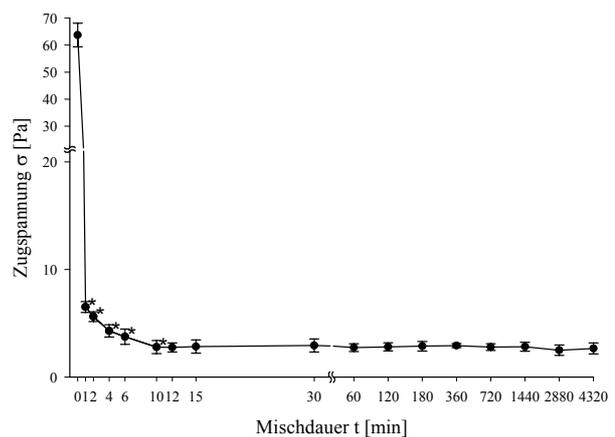


Abbildung 89.  
Zugspannungsverlauf: **hydrophobes Aerosil® R 805**.

Alle untersuchten Nanomaterialien verringern die gemessenen Zugspannungen mit zunehmender Mischdauer  $t$  bis auf ein statisch signifikantes Zugspannungsminimum  $\sigma_{\min}$ . Die korrespondierende Mischdauer, die erforderlich ist, um dieses Minimum zu erreichen, wird dabei als die notwendige Mischdauer  $t_{\min}$  bezeichnet. Auf makroskopischer Ebene entspricht diese Mischdauer dem Zeitpunkt der optimalen Fließfähigkeit der binären Mischungen. Allerdings unterscheiden sich die Nanomaterialien hinsichtlich der absoluten Größe des Zugspannungsminimums  $\sigma_{\min}$  und der notwendigen Mischdauer  $t_{\min}$  (siehe Tabelle 23).

Im Anschluß an das Zugspannungsminimum wird eine mehr oder weniger lange Plateauphase durchlaufen. Währenddessen variieren die gemessenen Zugspannungen mit zunehmender Mischdauer  $t$  kaum bzw. nicht signifikant.

Nanomaterial	Zugspannungs- minimum $\sigma_{\min}$ [Pa]	erforderliche Mischdauer $t_{\min}$ [min]	Zeitpunkt $t_{\text{Zunahme}}$ des Wiederanstiegs [min]
Aerosil <sup>®</sup> 200	11,6	12	2880
Aerosil <sup>®</sup> 300	2,8	10	1440
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	8,5	60	180
Aerosil <sup>®</sup> R 805	2,8	10	nicht signifikant
Aerosil <sup>®</sup> R 812	1,6	30	2840
Aerosil <sup>®</sup> R 972	2,5	15	320
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	1,5	180	360
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	2,4	180	1440
Aerosil <sup>®</sup> T 805	6,2	10	1440
Printex <sup>®</sup> 25	3,7	30	2880
Printex <sup>®</sup> 95	1,0	6	6
Printex <sup>®</sup> G	11,0	720	nicht signifikant

Tabelle 23.

Übersicht der Zugspannungsminima und der hierfür erforderlichen Mischdauer sowie Zeitpunkte des Wiederanstiegs der Zugspannungen der untersuchten hydrophilen und hydrophoben Nanomaterialien.

Nach sehr langen Mischzeiten von mehreren Tagen hingegen treten unterschiedliche Zugspannungsverläufe der untersuchten Nanomaterialien hervor. Die überwiegende Mehrzahl der hydrophilen Nanomaterialien (z. B. Aerosil<sup>®</sup> 300, siehe Abbildung 88) zeigt nach Mischzeiten von 2-3 Tagen einen ausgeprägten Wiederanstieg der Zugspannungen von bis zu 15-20 Pa. Dieser Wiederanstieg geht einher mit wieder verschlechterten Fließeigenschaften und erhöhten interpartikulären Wechselwirkungen (siehe Tabelle 23).

Bei den hydrophoben Fließregulierungsmitteln ist diese Zunahme der Zugspannungen nur deutlich verzögert zu beobachten und fällt mit 0,5-5 Pa im allgemeinen geringer aus bzw. ist statistisch nicht signifikant (z. B. Aerosil<sup>®</sup> R 805, Abbildung 89).

Meyer [92-94] führte diesen Wiederanstieg der Zugspannungen beim hydrophilen Aerosil<sup>®</sup> 300 darauf zurück, daß nach sehr langer Mischdauer von 2-3 Tagen die Oberfläche der Schüttgutpartikel nahezu vollständig belegt ist. Zu diesem Zeitpunkt haben die adsorbierten Nanopartikel ihre Funktion als Oberflächenrauigkeiten eingebüßt. Vielmehr hat sich ein geschlossener Film aus Nanoadsorbaten gebildet, der den Radius des ursprünglichen Maisstärkepartikels um ebendiese Filmschichtdicke vergrößert. Hieraus resultieren erhöhte interpartikuläre Wechselwirkungen, die sich in wieder zunehmenden Zugspannungen äußern (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Das konträre Verhalten der hydrophoben Nanomaterialien kann dahingehend interpretiert werden, daß diese Fließregulierungsmittel keinen vergleichbar geschlossenen Film ausbilden

bzw. nur sehr stark verzögert. Dementsprechend behalten die adsorbierten Nanopartikel ihre Funktion als Oberflächenrauigkeiten über Mischzeiten von 2-3 Tagen hinaus bei, was sich in nahezu gleichbleibend guten Fließeigenschaften äußert.

Bei diesen langen Beobachtungszeiträumen stößt das Rasterkraftmikroskop jedoch an seine Auflösungsgrenzen, so daß keine Daten zur Oberflächenbelegung bei Mischzeiten von 2-3 Tagen zur Verfügung stehen. Die Frage nach der genauen Ursache für diesen Sachverhalt muß somit unbeantwortet bleiben; die Antwort ist jedoch sicherlich im hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter der Nanomaterialien zu suchen.

### **6.1.2 Potenz von hochdispersen Fließregulierungsmitteln**

Zur Beschreibung der Potenz von hochdispersen Fließregulierungsmitteln wird auf die von Rosen [243-245] gewählte Charakterisierung von Emulgatoren zurückgegriffen. Rosen wies daraufhin, daß die Potenz von Emulgatoren durch die beiden unabhängigen Parameter Leistungsfähigkeit („efficiency“) und Wirksamkeit („effectiveness“) bestimmt wird. Die Leistungsfähigkeit gibt an, welche Menge des Emulgators notwendig ist, um die Oberflächenspannung um einen gegebenen Wert zu verringern, zum Beispiel um  $20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Die Wirksamkeit beschreibt dagegen die minimal erreichbare Oberflächenspannung bei Verwendung eines bestimmten Emulgators.

In Analogie werden diese beiden Parameter auf die hochdispersen Nanomaterialien übertragen, um deren Potenz zur Verbesserung der Fließeigenschaft hinsichtlich ihrer Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit zu beurteilen. Bezogen auf das System der Fließregulierungsmittel bedeutet dies, daß die Wirksamkeit eines Nanomaterials sein absolutes Zugspannungsminimum  $\sigma_{\min}$  darstellt. Die Leistungsfähigkeit des Fließregulierungsmittels gibt diejenige notwendige Mischdauer  $t_{\min}$  wieder, die erforderlich ist, um dieses Minimum  $\sigma_{\min}$  zu erreichen (vgl. Tabelle 23).

Die Potenz der Fließregulierungsmittel entsprechend ihrer Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit wird in einer zweidimensionalen Darstellung graphisch wiedergegeben (siehe Abbildung 90). Eine hohe Potenz zur Fließfähigkeitsverbesserung setzt sehr niedrige Zugspannungsminima  $\sigma_{\min}$  bei einer gleichzeitig sehr geringen notwendigen Mischdauer  $t_{\min}$  voraus. Sie entspricht damit einer hohen Wirksamkeit und hohen Leistungsfähigkeit der Fließregulierungsmittel.

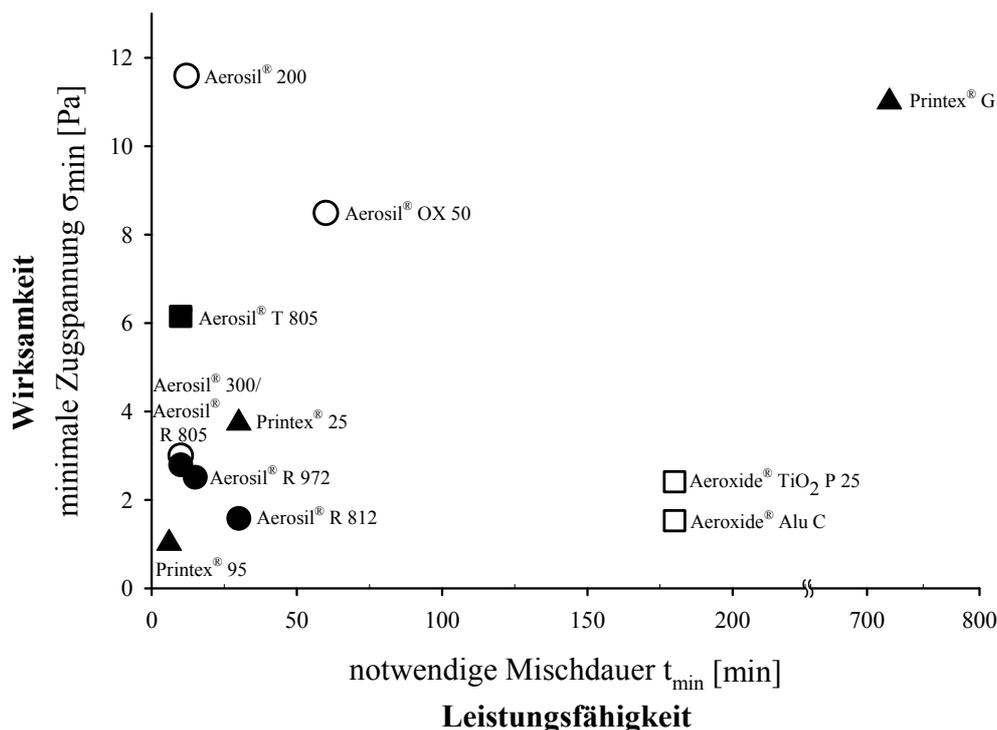


Abbildung 90.

Potenz der hydrophilen ( $\circ, \square, \triangle$ ) und der hydrophoben Nanomaterialien ( $\bullet, \blacksquare, \blacktriangle$ ), als Resultat ihrer Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit.

Aus Abbildung 90 ergibt sich, daß die hydrophoben Nanomaterialien durch eine sehr hohe Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit gekennzeichnet sind. Die potentesten Fließregulierungsmittel sind alle hydrophober Natur (Ausnahme: Aerosil<sup>®</sup> 300) mit dem Spitzenreiter Printex<sup>®</sup> 95. Eine Sonderstellung innerhalb der hydrophoben Fließregulierungsmittel nimmt Printex<sup>®</sup> G ein, das die schlechteste Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der untersuchten Materialien aufweist.

Die hydrophilen Nanomaterialien dagegen sind deutlich weniger wirksam und leistungsfähig mit entsprechend geringerer Potenz. Sie eignen sich daher weniger gut zur Verbesserung der Fließeigenschaften von kohäsiven Pulvern im Gegensatz zu den hydrophoben Derivaten.

## 6.2 Adsorption der Nanopartikel

### 6.2.1 Zerkleinerung der Nanopartikel während des Mischvorgangs

Die Größe der adsorbierten Nanoteilchen auf der Oberfläche der Maisstärkepartikel spiegelt die Zerkleinerung der Nanomaterialien während des Mischvorganges wieder. Das Ausmaß und der Fortschritt dieses Mahlvorganges sind für die jeweiligen Fließregulierungsmittel sehr charakteristisch, so daß zwischen drei Gruppen differenziert werden kann (siehe Tabelle 24):

Nanomaterial	Adsorbatradius [nm] für t = 1 min.	Adsorbatradius [nm] für t = 720 min.	prozentuale Größenänderung
Aerosil <sup>®</sup> 200	41,9 ± 9,8	25,8 ± 12,5	-38,4%
Aerosil <sup>®</sup> 300	49,0 ± 19,4	36,2 ± 17,6	-26,1%
Aerosil <sup>®</sup> R 805	42,5 ± 20,6	26,1 ± 14,4	-38,6%
Aerosil <sup>®</sup> R 812	36,3 ± 18,1	29,4 ± 16,6	-19,0%
Aerosil <sup>®</sup> R 972	60,4 ± 33,6	38,2 ± 25,7	-36,8%
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	39,4 ± 18,0	35,9 ± 18,0	-8,9%
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	42,3 ± 18,1	25,7 ± 14,9	-39,2%
Aerosil <sup>®</sup> T 805	41,0 ± 20,0	26,5 ± 16,8	-35,4%
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	81,1 ± 40,7	78,5 ± 35,0	nicht signifikant
Printex <sup>®</sup> 25	44,4 ± 22,5	43,0 ± 22,3	nicht signifikant
Printex <sup>®</sup> 95	25,2 ± 10,1	23,9 ± 10,5	nicht signifikant
Printex <sup>®</sup> G	114,7 ± 38,2	136,2 ± 50,0	+18,7%

Tabelle 24.

Größenänderung der Nanomaterialien während des Mischvorganges nach 720 Minuten.

Die Mehrzahl der Nanomaterialien (z. B. Aerosil<sup>®</sup> 200) wird während des Mischvorgangs aktiv zerkleinert. Nach einer Mischzeit von 720 Minuten erfolgt bei ihnen eine signifikante Zerkleinerung um bis zu ca. 40%. Hieraus resultieren Nanopartikel mit Radien zwischen 26-36 nm. Gleichzeitig verringert sich innerhalb dieser Gruppe die Streubreite der Adsorbate, was auf eine zunehmend gleichförmigere Zerkleinerung der Aggregate mit zunehmender Mischzeit hinweist (Ausnahme: Aerosil<sup>®</sup> 200). Diese homogen zerkleinerten Aggregate finden Widerhall in den ebenfalls abnehmenden Streuungen der interpartikulären Haftkräfte und Zugspannungen mit zunehmender Mischdauer.

Die zweite Gruppe von Fließregulierungsmitteln (z. B. Aerosil<sup>®</sup> OX 50) zeigt keinerlei signifikante Zerkleinerung nach einer Mischzeit von 720 Minuten bei nahezu konstanter Standardabweichung der Adsorbatgrößen.

Die dritte Gruppe bildet das hydrophobe Ruß-Derivat Printex<sup>®</sup> G. Entgegen allen übrigen Stoffen ist hier keine Zerkleinerung, sondern eine deutliche Größenzunahme der Adsorbate um 19% zu beobachten (siehe Abbildung 91). Dieser Um- und Aufbau von Printex<sup>®</sup> G-Agglomeraten kann in der hohen Kohäsion des Materials begründet sein und drückt sich in schwankenden Adsorbatgrößen über die gesamte Mischdauer hinweg aus. Dieses ungewöhnliche Materialverhalten geht einher mit den zuvor beobachteten, überraschend schlechten fließfähigkeitsverbessernden Eigenschaften von Printex<sup>®</sup> G.

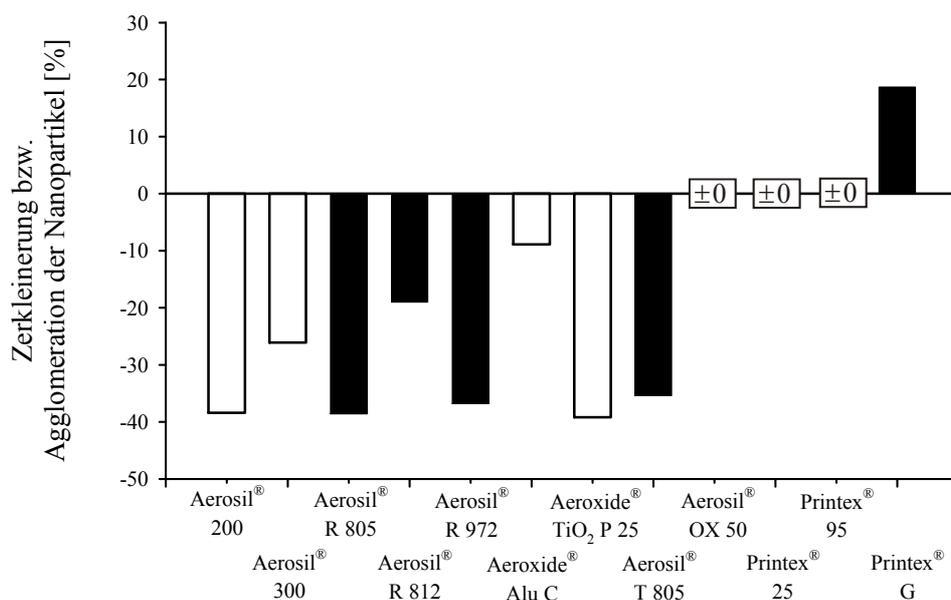


Abbildung 91.  
Änderung der Teilchengrößen der hydrophilen (□) und hydrophoben (■) Nanomaterialien während des Mischvorganges nach 720 Minuten.

Mit Ausnahme von Aerosil<sup>®</sup> OX 50 und Printex<sup>®</sup> G ist allen untersuchten Nanomaterialien gemein, daß ihre Adsorbate nach der Zerkleinerung einen Radius zwischen 24 und 43 nm aufweisen. Dies läßt den Schluß zu, daß Nanopartikel aus dieser engen Partikelfraktion („Fenster“) bevorzugt auf der Maisstärkeoberfläche adsorbiert werden und zur interpartikulären Haftkraftminimierung beitragen. Ein Grund hierfür könnte in der effektiven Kontaktfläche zwischen den adsorbierten Nanopartikeln und der Maisstärkeoberfläche zu suchen sein.

Bei kurzen Mischzeiten werden große Nanopartikel mit ihren stark verzweigten Strukturen (Formfaktoren  $\neq 1$ , siehe Abschnitt TEM-Aufnahmen in Abschnitt 4.1.2) nur an einigen wenigen Punkten an der Maisstärkeoberfläche adsorbieren und anhaften (sog. „Antennenadsorbate“). Im Laufe des Mischvorgangs sind diese exponierten Nanoaggregate

fortwährenden Stößen durch die sehr viel größeren Maisstärkepartikel ausgesetzt. Durch den dabei übertragenen Impuls können die bereits adsorbierten „zu großen“ Nanopartikel wieder von der Oberfläche abgelöst werden. Die über die wenigen Kontaktpunkte realisierten Haftkräfte können durch den eingetragenen Impuls leicht überwunden werden (siehe Abbildung 92).

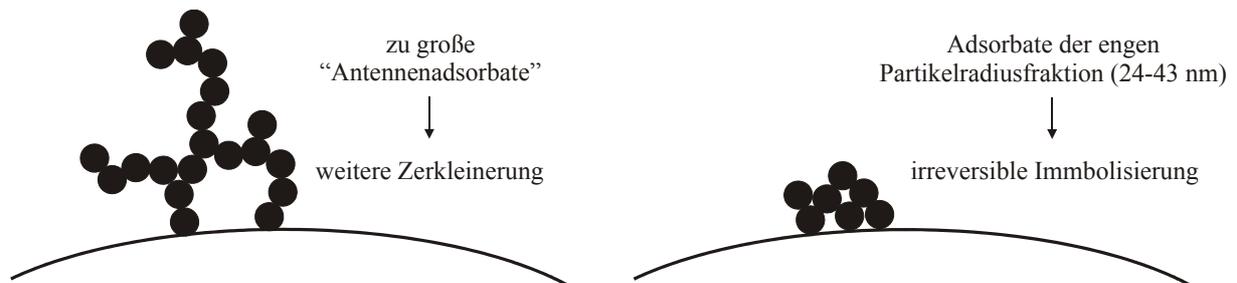


Abbildung 92.  
Zerkleinerung von großen, stark verzweigten „Antennenadsorbaten“ infolge des Misch- bzw. Mahlvorgangs.

Kleinere Nanopartikel mit ihren meist ausgerundeten Strukturen (Formfaktoren  $\approx 1$ ) bilden bezogen auf ihre Größe eine größere Kontaktfläche mit der Partikeloberfläche aus als die größeren, stark verzweigten Nanopartikel. Infolgedessen werden die eher abgeschirmten kleineren Nanopartikel weniger leicht abgetrennt und werden irreversibel adsorbiert.

Zu Beginn des Mischvorgangs liegen noch überwiegend große Nanopartikelaggregate vor und nur ein geringer Anteil an bereits zerkleinerten, potentiellen Adsorbaten. Folglich können zu Beginn der Mischung nur wenige kleine Nanopartikel dauerhaft adsorbiert werden, und es resultieren zunächst geringe Oberflächenbelegungen. Erst mit zunehmender Misch- bzw. Mahldauer erhöht sich der Anteil dieser kleineren Nanopartikel und die Oberflächenbelegung nimmt zu.

Letztlich resultiert hieraus ein „Selektionsprozess“, in dessen Verlauf die anfänglich adsorbierten größeren Nanopartikel wieder freigesetzt und zerkleinert werden. Gleichzeitig werden bereits zerkleinerte Nanopartikel irreversibel adsorbiert und bestimmen somit die engdefinierte Adsorbatfraktion mit zunehmender Mischdauer.

Diese Vorstellung erklärt die hohe Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der hydrophoben Ruße Printex<sup>®</sup> 25 und Printex<sup>®</sup> 95. Die Partikel beider Derivate weisen schon zu Beginn des Mischvorgangs diese optimale Partikelgrößenfraktion auf und werden während des Mischvorgangs nicht weiter abgebaut. Entsprechend werden sie bereits nach kurzen Mischdauern mit hoher Adsorptionsrate auf der Maisstärkeoberfläche gebunden. In der Folge zeigt besonders Printex<sup>®</sup> 95 die schnellste und stärkste Verringerung der interpartikulären

Haftkräfte innerhalb der binären Pulvermischung. Bei allen anderen Nanomaterialien muß diese Partikelfraktion erst durch Misch- und Mahlvorgänge erzeugt werden.

Es konnte somit aufgezeigt werden, daß der Mischvorgang tatsächlich einen Mahlvorgang darstellt. Durch diesen können die zugesetzten Nanomaterialien sukzessive zerkleinert werden. Einzelne Nanomaterialien werden hingegen nicht signifikant abgebaut, während die Nanoaggregate von Printex<sup>®</sup> G zeigen sogar eine Größenzunahme zeigen.

## 6.2.2 Approximation der Oberflächenbelegung mittels RSA-Modell

Zur Beschreibung der Adsorption der Nanomaterialien auf der Oberfläche der Maisstärkepartikel wurde eine irreversible partikuläre Adsorption vorausgesetzt. Diese erlaubt den Verlauf der zunehmenden Oberflächenbelegung durch das Modell der „Random Sequential Adsorption“ (RSA-Modell) wiederzugeben.

Eine erste Bestätigung dieser Annahme erlauben die Adhäsionskräfte zwischen den adsorbierten Nanopartikeln und den Maisstärketeilchen. Diese werden für beispielhaft für mittlere Adsorbatradien der Nanopartikel mit Hilfe der experimentell bestimmten Hamaker-Konstanten aus Abschnitt 5.1.2 berechnet (siehe Anhang 9.1):

Nanomaterial	Adhäsionskraft $F_A$ [N]	Gravitationskraft $F_G$ [N]	Verhältnis Adhäsions- zu Gravitationskraft
Aerosil <sup>®</sup> 300	$2,90 \cdot 10^{-9}$	$6,70 \cdot 10^{-19}$	$4,33 \cdot 10^9$
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	$5,58 \cdot 10^{-9}$	$4,63 \cdot 10^{-17}$	$1,21 \cdot 10^8$
Printex <sup>®</sup> 95	$9,37 \cdot 10^{-10}$	$1,16 \cdot 10^{-18}$	$8,11 \cdot 10^8$
Printex <sup>®</sup> G	$4,76 \cdot 10^{-9}$	$1,44 \cdot 10^{-16}$	$3,29 \cdot 10^7$

Tabelle 25.

Vergleich der Adhäsionskräfte zwischen Nanopartikel-Adsorbaten und Maisstärkepartikeln.

Das Verhältnis von Adhäsionskräften zu den jeweiligen Gravitationskräften, die die adsorbierten Nanopartikel erfahren, beträgt zwischen  $10^7$  und  $10^9$ . Demzufolge werden die Nanopartikel sehr fest an der Oberfläche der Maisstärkepartikel gebunden und lassen eine irreversible Adsorption der Nanomaterialien möglich erscheinen.

Weiterhin kann die Hypothese der irreversiblen Adsorption anhand der Korrelationskoeffizienten  $r^2$  überprüft werden, die sich für die Approximation des RSA-Modells ergeben (siehe Tabelle 26).

Nanomaterial	max. Oberflächenbelegung $\Theta_{\max}$	Regressionskonstante k	Korrelationskoeffizient $r^2$
Aerosil <sup>®</sup> 200	0,1680	542,4	0,8889
Aerosil <sup>®</sup> 300	0,1897	687,7	0,9008
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	0,1637	1066	0,9557
Aerosil <sup>®</sup> R 805	0,1730	270,0	0,8798
Aerosil <sup>®</sup> R 812	0,1649	150,7	0,7278
Aerosil <sup>®</sup> R 972	0,1998	182,9	0,9190
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	0,2123	625,1	0,8899
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	0,1515	154,4	0,8403
Aerosil <sup>®</sup> T 805	0,1263	372,6	0,9491
Printex <sup>®</sup> 25	0,1210	119,6	0,8815
Printex <sup>®</sup> 95	0,1751	62,67	0,8753
Printex <sup>®</sup> G	0,2104	1118	0,8886

Tabelle 26.

Approximation der RSA-Funktion mit Regressionskonstante k und Korrelationskoeffizient  $r^2$  ausgehend von der berechneten maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  der hydrophilen und hydrophoben Nanomaterialien..

Demnach wird die irreversible Adsorption der Nanoteilchen auf der Oberfläche der Maisstärke durch das Modell der „Random Sequential Adsorption“ mit Korrelationskoeffizienten von  $0,7278 < r^2 < 0,9557$  unterschiedlich gut beschrieben. Dabei muß berücksichtigt werden, daß bei der Regression die wenigen sehr langen Mischzeiten von bis zu 720 Minuten eine sehr starke Gewichtung erfahren gegenüber den kurzen Mischzeiten. Folglich schlagen sich Abweichungen und Meßfehler bei diesen langen Mischdauern sehr deutlich in den Korrelationskoeffizienten nieder.

Zusammenfassend kann jedoch festgehalten werden, daß eine sehr gute Korrelation zwischen dem Modell der „Random Sequential Adsorption“ und der empirischen Oberflächenbelegung nachgewiesen werden konnte. Vor diesem Hintergrund erscheint die Annahme einer irreversiblen partikulären Adsorption der hochdispersen Fließregulierungsmittel auf der Oberfläche der Maisstärke als gerechtfertigt. Der letzte Beweis könnte durch Tracer-Versuche mit radioaktiv markierten Nanomaterialien erbracht werden.

### 6.2.3 Maximale Oberflächenbelegung und RSA-Regressionskonstante

In Abbildung 93 ist die Regressionskonstante  $k$  des RSA-Modells gegen die experimentell bestimmte Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  für alle Nanomaterialien dargestellt:

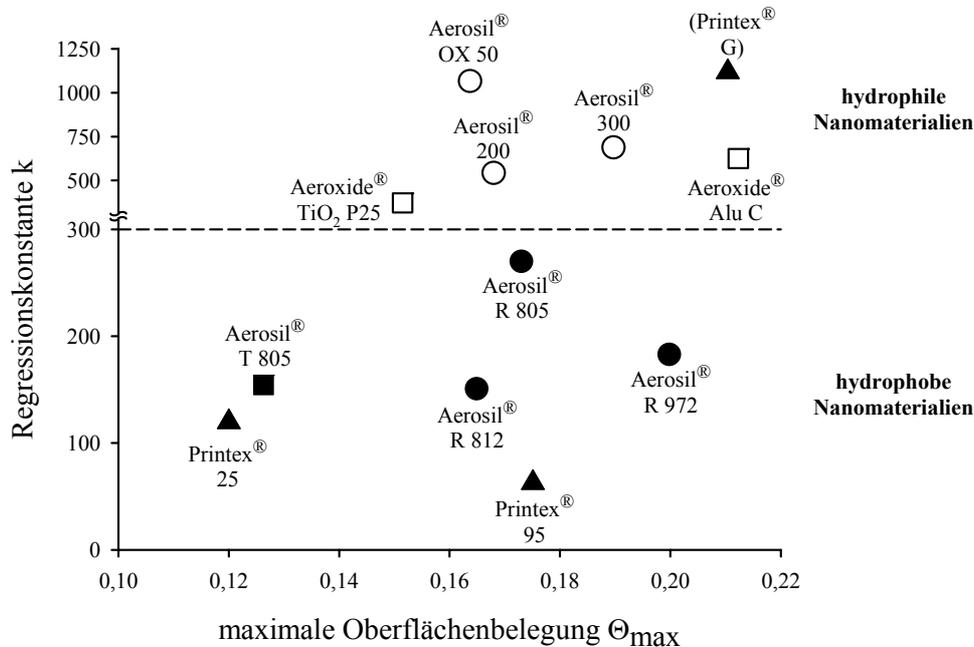


Abbildung 93.  
Darstellung der RSA-Regressionskonstanten  $k$  gegen die maximale Oberflächenbelegung der hydrophilen ( $\circ, \square, \triangle$ ) und hydrophoben Nanomaterialien ( $\bullet, \blacksquare, \blacktriangle$ ).

Es fällt zunächst auf, daß sich die hydrophilen Nanomaterialien mit ihrer deutlich größeren RSA-Regressionskonstanten  $k$  von den hydrophoben Vertretern unterscheiden (Ausnahme: Printex® G). Hinsichtlich der jeweiligen maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  sind jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen der Gruppe der hydrophilen und der Gruppe der hydrophoben Nanopartikel festzustellen. Ihre Bandbreiten sind nahezu deckungsgleich und liegen im Bereich zwischen  $0,12 < \Theta_{\max} < 0,21$ .

Dies bedeutet, daß kein direkter Zusammenhang zwischen der maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  eines Fließregulierungsmittels und dessen Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit gefunden werden konnte. Wie jedoch bereits gezeigt werden konnte, weisen die hydrophoben im allgemeinen eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit auf. Diesen Sachverhalt gibt der Parameter der maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  jedoch nicht wieder.

## 6.2.4 Geschwindigkeit der Adsorption der Nanopartikel

In Abbildung 94 werden die Regressionskonstanten  $k$  des RSA-Modells aller Nanomaterialien aufsteigend angeordnet dargestellt. Es stellt sich heraus, daß die hydrophoben Nanomaterialien deutlich geringere Regressionskonstanten  $k$  besitzen als die hydrophilen Vertreter (Ausnahme: Printex<sup>®</sup> G). Ebendiese hydrophoben Nanomaterialien treten jedoch durch eine hohe Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit hervor. Die hydrophilen Nanomaterialien wurden bereits als weniger potente Fließregulierungsmittel identifiziert.

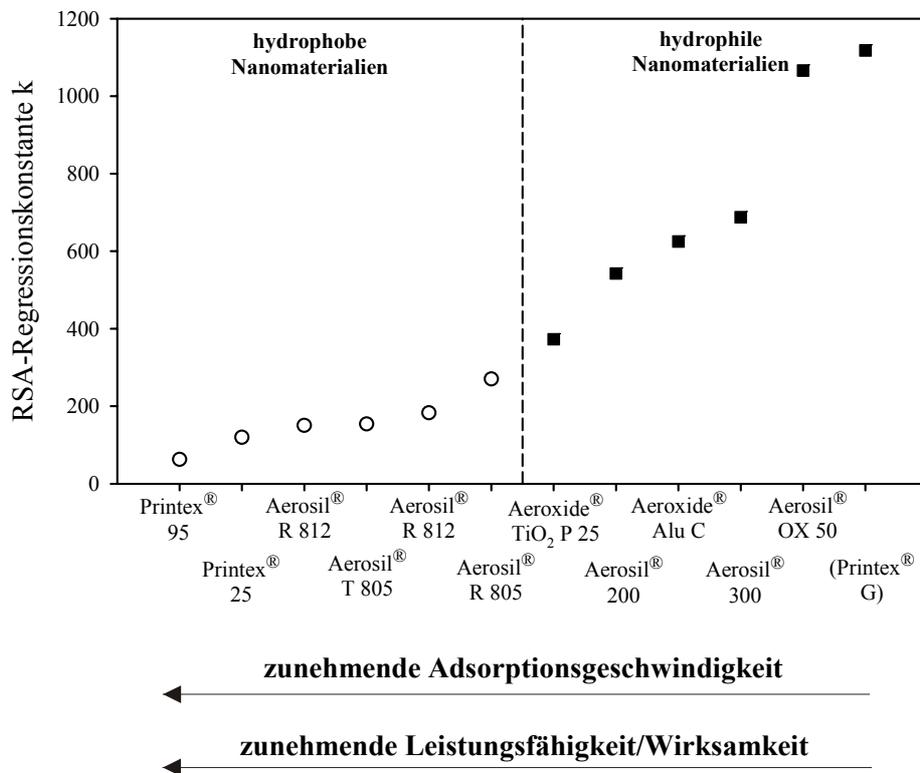


Abbildung 94. Vergleich der Adsorptionsgeschwindigkeiten, geordnet nach steigender RSA-Regressionkonstante  $k$  als reziprokes Maß für Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante  $k_a$ .

Die RSA-Regressionkonstante  $k$  kann dabei als reziprokes Maß für die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante  $k_a$  der jeweiligen Nanomaterialien herangezogen werden. Es sei jedoch daraufhingewiesen, daß die RSA-Regressionkonstante kein absolutes Maß für die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante darstellen kann. Vielmehr enthält die Regressionskonstante  $k$  noch den weiteren Parameter der unbekanntenen Teilchenanzahl in der Grenzschichtdicke  $n(\delta_a)$ :

$$k = \frac{1}{k_a \cdot n(\delta_a)} \quad (6.1)$$

Die hydrophoben Nanomaterialien wie Printex<sup>®</sup> 95 zeigen aufgrund der geringen Regressionskonstanten  $k$  eine sehr hohe Adsorptionsgeschwindigkeit, entsprechend einer sehr großen Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_a$ . Dies steht im Einklang mit der bereits dargestellten sehr schnellen Oberflächenbelegung im Falle von Printex<sup>®</sup> 95. Zum Vergleich dazu ist die Oberflächenbelegung  $\Theta(t)$  anderer Nanomaterialien mit ihren RSA-Regressionskonstanten in Abbildung 95 dargestellt. Die hydrophilen Nanomaterialien hingegen zeigen allesamt eine verzögerte Adsorption infolge ihrer kleineren Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_a$ , z. B. Aerosil<sup>®</sup> 200.

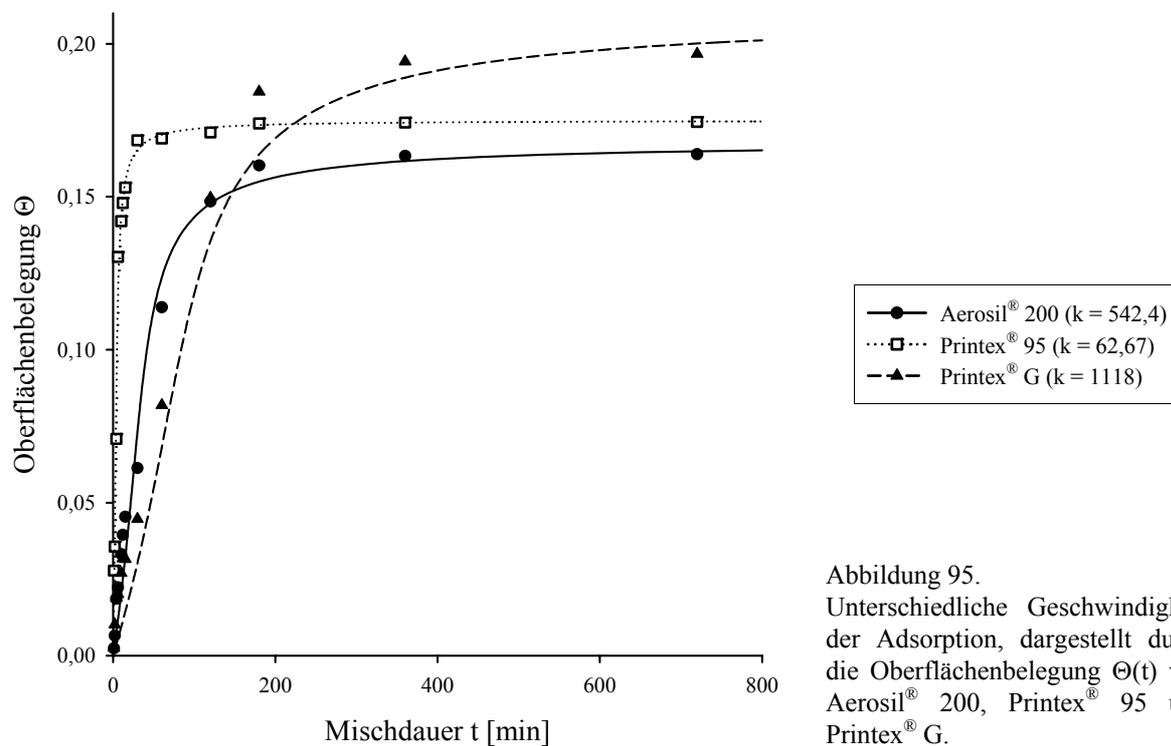


Abbildung 95.  
Unterschiedliche Geschwindigkeit der Adsorption, dargestellt durch die Oberflächenbelegung  $\Theta(t)$  von Aerosil<sup>®</sup> 200, Printex<sup>®</sup> 95 und Printex<sup>®</sup> G.

Entsprechend läßt sich aus Abbildung 94 schlußfolgern, daß Printex<sup>®</sup> 95 mit der kleinsten RSA-Regressionskonstanten bzw. der größten Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten dasjenige Fließregulierungsmittel mit der größten Potenz darstellt. Im Gegensatz dazu steht Printex<sup>®</sup> G mit der größten RSA-Regressionskonstanten und entsprechend kleinsten Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante. Es ist das schlechteste Fließregulierungsmittel überhaupt innerhalb der untersuchten Nanomaterialien.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit der Nanopartikel wird entscheidend davon beeinflusst, in welchem Ausmaß potentiell adsorbierbare Nanopartikel überhaupt zur Verfügung stehen. Letztlich hängt sie davon ab, ob genügend viele und bereits ausreichend zerkleinerte Nanopartikel vorliegen. Damit wird der Parameter Adsorptionsgeschwindigkeit durch die notwendige Zerkleinerung der Nanoaggregate bestimmt. Ob und wie schnell diese durch den

Mahl- bzw. Mischvorgang abgebaut werden können, hängt jedoch in erster Linie von ihrer Festigkeit und vom Energieeintrag durch den Mischer ab und ist damit geschwindigkeitsbestimmend für die Oberflächenbelegung.

Demnach ist nicht die Adhäsion zwischen den Nanopartikeln und der Maisstärke in erster Linie ausschlaggebend, sondern die intrapartikuläre Kohäsion innerhalb der Nanoaggregate selbst. Ist diese innere Kohäsion sehr groß, so widersetzen sich die Nanoaggregate einem Abbau- und Zerkleinerungsvorgang. In der Folge ist die nachfolgende Adsorption und Oberflächenbelegung verzögert.

Dies bedeutet für Nanopartikel, die aufgrund ihres Partikelradius noch zu groß sind, um irreversibel adsorbiert zu werden, daß diese in einem vorgelagerten Prozeß zunächst auf die eine notwendige Größe abgebaut werden müssen. Erst wenn sie diesen Zerkleinerungsprozeß durchlaufen haben, können sie irreversibel adsorbiert werden. Entsprechend verläuft ihre Adsorption verzögert und es resultiert eine geringere Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit wie im Falle der hydrophilen Nanomaterialien. Weisen die Nanopartikel jedoch schon zu Beginn die „richtige“ Partikelgrößenfraktion auf, so müssen sie nicht weiter zerkleinert werden (z. B. Printex<sup>®</sup> 95). Diese Nanomaterialien können unmittelbar adsorbiert werden und zeigen eine hohe Adsorptionsgeschwindigkeit. In der Folge sind sie hochpotente Fließregulierungsmittel. Es kann vermutet werden, daß die hydrophilen Nanomaterialien, aufgrund ihrer starken inneren polaren Wechselwirkungen bis hin zu Wasserstoffbrückenbindungen, im allgemeinen eine sehr viel stärkere Kohäsion aufweisen. Die hydrophoben Nanoaggregate sollten dagegen leichter zu zerkleinern sein. Nicht unbeachtet darf die Tatsache bleiben, daß die Festigkeit der Agglomerate jedoch vorwiegend auf Sinterbrücken zwischen den einzelnen Primärpartikeln zurückgeht. Daß die Aggregatfestigkeit nicht primär aus dem hydrophilen oder hydrophoben Charakter der Nanomaterialien resultiert, zeigen die beiden hydrophoben Ruße Printex<sup>®</sup> 95 und Printex<sup>®</sup> G. Hier erscheint vielmehr der Einfluß des Bruchverhaltens der Nanoaggregate ausschlaggebend zu sein.

Aus diesem Grund sollte zukünftig der Zerkleinerungsprozeß der Nanopartikel näher untersucht und die innere Kohäsion der Aggregate bestimmt werden. Aufschluß über diese partikulären Eigenschaften können Nanoindentation-Messungen am Rasterkraftmikroskop sowie eine differenzierte Bestimmung der Debye-, Keesom- und London-Beiträge zum Gesamtpotential der van-der-Waals-Wechselwirkung der jeweiligen Nanomaterialien geben.

### 6.3 Oberflächenbelegung und Oberflächenrauigkeit

Die einleitenden theoretischen Überlegungen zur partikulären Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln (Abschnitt 2.3) kommen zum Schluß, daß die adsorbierten Nanopartikel auf der Oberfläche der Schüttgüter als Rauigkeiten fungieren. Das Drei-Punkt-Modell nach Meyer (Abschnitt 2.3.4) greift diesen Ansatz auf und legt dar, daß die interpartikulären Haftkräfte zwischen den Maisstärketeilchen entscheidend von der Oberflächenbelegung abhängen.

Zur Überprüfung dieser Arbeitshypothese sollen die Parameter Oberflächenbelegung  $\Theta(t)$  und RMS-Oberflächenrauigkeit  $R_q(t)$  den Zugspannungsverläufen als Maß für die interpartikulären Wechselwirkungen gegenübergestellt werden.

#### 6.3.1 Korrelation zwischen Zugspannung und Oberflächenbelegung

Zur Überprüfung der Korrelation zwischen dem zeitlichen Verlauf der gemessenen Zugspannungen und der Oberflächenbelegung  $\Theta$  werden beide Größen graphisch dargestellt (Abbildungen 96 und 97):

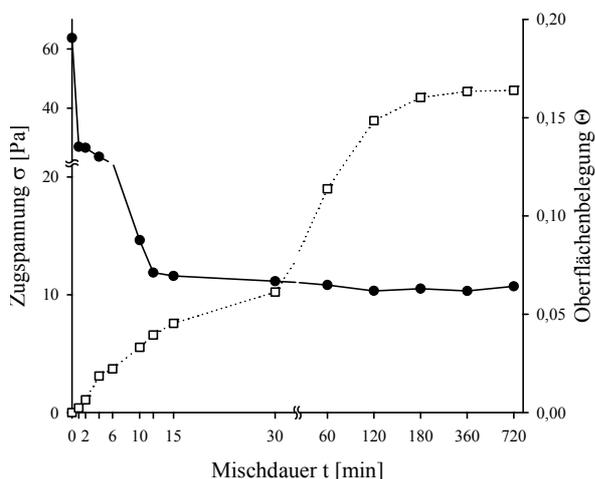


Abbildung 96.  
Vergleich des Zugspannungsverlaufs (●) und der Oberflächenbelegung (□) am Beispiel des hydrophilen Aerosil® 200.

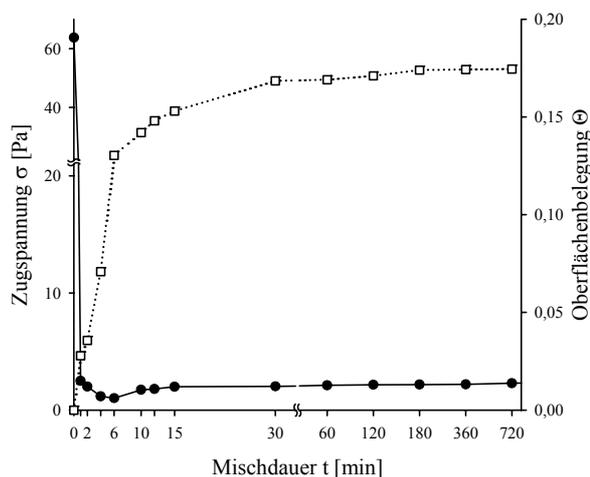


Abbildung 97.  
Vergleich des Zugspannungsverlaufs (●) und der Oberflächenbelegung (□) am Beispiel des hydrophoben Printex® 95.

Sowohl für Aerosil® 200 als auch für Printex® 95 nehmen die Zugspannungen mit steigender Oberflächenbelegung ab bis das Zugspannungsminimum erreicht wird. Während der

anschließenden Plateauphase bleiben die Zugspannungswerte der binären Mischungen nahezu konstant und variieren kaum. Gleichzeitig schreitet die Adsorption von Nanopartikel weiter fort und die Oberflächenbelegung steigt weiter an.

Dies bedeutet, daß die zunehmende Oberflächenbelegung nicht zwangsläufig auch abnehmende Zugspannungen und abnehmende interpartikuläre Haftkräfte bedingt. Vielmehr erfolgt ab einer gewissen Oberflächenbelegung  $\Theta$  keine weitere Verringerung der Zugspannungen, obwohl weiterhin Nanomaterialien an der Oberfläche adsorbiert werden.

Dieser Befund steht in Einklang mit den Schlußfolgerungen aus dem Drei-Punkt-Modell nach Meyer (Abschnitt 2.3.4). Hierfür konnte theoretisch bereits aufgezeigt werden, daß die wirksamen Haftkräfte zwischen zwei Maisstärkepartikeln nur bis zu einem gewissen Grad vom Abstand  $x_1$  zwischen zwei adsorbierten Nanopartikeln abhängen. Oberhalb einer entsprechenden Belegungsdichte sind diese Haftkräfte unabhängig von der Oberflächenbelegung (siehe Abbildung 98):

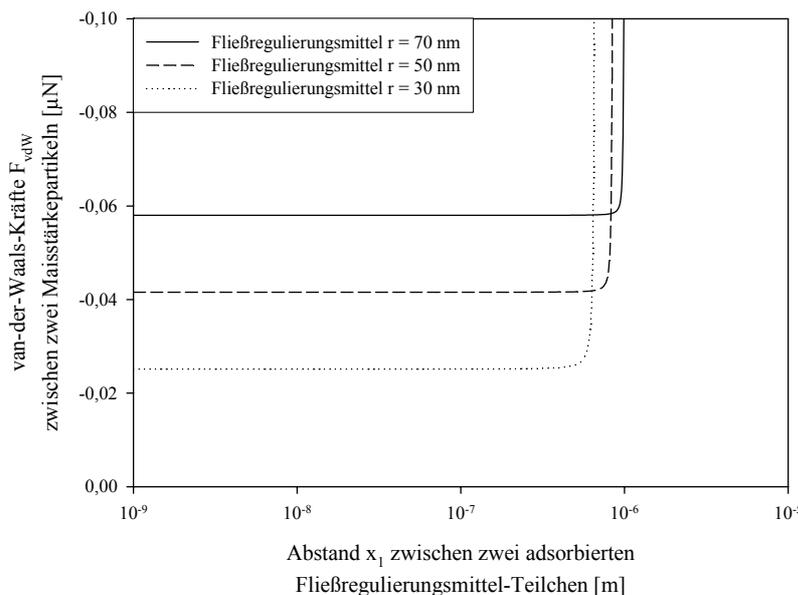


Abbildung 98.  
Abhängigkeit der van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei Maisstärkepartikeln in Abhängigkeit vom Abstand  $x_1$  zwischen zwei adsorbierten Nanopartikeln.

Dies legt den Schluß nahe, daß für alle Nanomaterialien eine gewisse Grenz-Oberflächenbelegung notwendig sei, um die Zugspannungen maximal zu verringern und eine optimale Fließfähigkeitsverbesserung zu erzielen. Eine Zunahme über diese Grenz-Belegungsdichte hinaus bewirkt dann keine weitere Verringerung der Zugspannungen. Aus Abbildung 98 ergibt sich, daß dieser Grenzwert in Abhängigkeit von der Größe der adsorbierten Fließregulierungsmittel-Teilchen variiert.

Ein Vergleich der entsprechenden Oberflächenbelegungen  $\Theta$  zum Zeitpunkt  $t_{\min}$  des Zugspannungsminimums  $\sigma_{\min}$  zeigt jedoch, daß hierfür keine exakt definierte, konstante

Belegungsdichte gefunden werden konnte. Die entsprechenden Belegungsdichten  $\Theta$  umfassen vielmehr einen Wertebereich zwischen  $0,04 < \Theta < 0,20$ , so daß hieraus kein eindeutiger Grenzwert für die Oberflächenbelegung abgeleitet werden kann. Eine Korrelation zwischen dieser Oberflächenbelegung zum Zeitpunkt des Zugspannungsminimums und der jeweiligen Adsorbatgröße kann ebenso nicht gefunden werden (siehe Anhang, Abschnitt 9.2).

Bei der Bewertung der Ergebnisse muß jedoch berücksichtigt werden, daß eine hohe Oberflächenbelegung nicht zwangsläufig mit einem geringen Abstand  $x_1$  zwischen den adsorbierten Nanopartikeln korrelieren muß. Da sich die Oberflächenbelegung aus dem Produkt von Adsorbatgröße und Oberflächenkonzentration ergibt, sind verschiedene Szenarien denkbar. So kann sich eine vom Zahlenwert identische Oberflächenbelegung durch wenige, jedoch sehr große Adsorbate oder aber durch sehr viele, allerdings kleine Adsorbate ergeben. Die Abstände  $x_1$  zwischen den Adsorbaten sind in beiden Fällen sicherlich nicht vergleichbar – trotz identischer Oberflächenbelegung  $\Theta$ .

### 6.3.2 Korrelation zwischen Zugspannung und Oberflächenrauigkeit

Die interpartikulären Haftkräfte bzw. Zugspannungen sollten unmittelbar durch die Rauigkeit der Schüttgut-Oberfläche infolge der adsorbierten Nanomaterialien bestimmt werden. Zum Nachweis dieser Korrelation werden die beiden Parameter in Abhängigkeit von der Mischdauer  $t$  beispielhaft für Aerosil® 200 und Printex® 95 graphisch dargestellt:

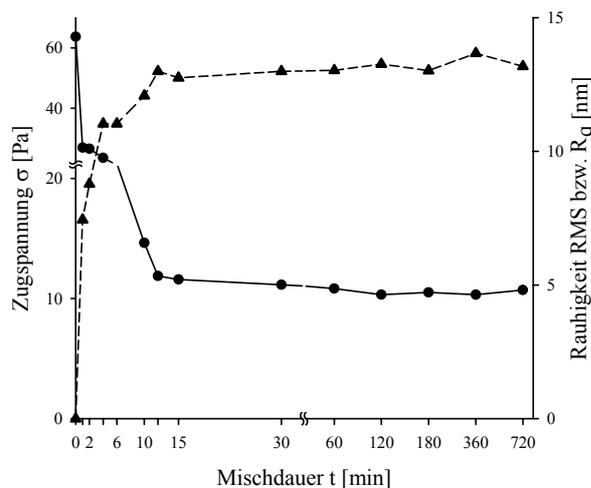


Abbildung 99.  
Korrelation des Zugspannungsverlaufs (●) und der Oberflächenrauigkeit (▲) mit zunehmender Mischdauer am Beispiel von **Aerosil® 200**.

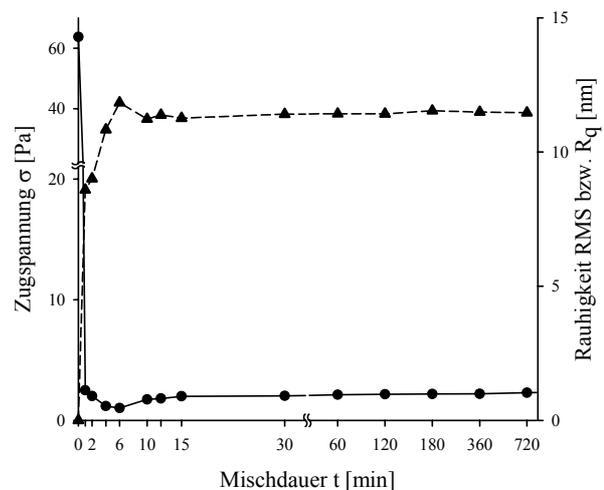


Abbildung 100.  
Vergleich des Zugspannungsverlaufs (●) und der Oberflächenrauigkeit (▲) mit zunehmender Mischdauer am Beispiel von **Printex® 95**.

Bei beiden Nanomaterialien nimmt der Rauigkeitsparameter RMS bzw.  $R_q$  mit zunehmender Mischdauer zu, während die gemessenen Zugspannungen im gleichen Maße abnehmen bis das jeweilige Zugspannungsminimum erreicht wird. Während der Plateauphase bleiben sowohl die Zugspannungen als auch der Rauigkeitsparameter nahezu unverändert und variieren statistisch nicht signifikant. Die konstanten Zugspannungen korrelieren mit den konstanten Werten der Oberflächenrauigkeit. Im Falle des Printex<sup>®</sup> 95 spiegelt sich sogar das Zugspannungsminimum bei einer Mischdauer von  $t = 6$  Minuten wieder. Zu diesem Zeitpunkt ist die RMS-Oberflächenrauigkeit maximal.

Anhand von weiteren ausgewählten Beispielen soll diese sehr gute, achsensymmetrische Korrelation zwischen den Zugspannungsverläufen und den korrespondierenden Rauigkeitswerten untermauert werden. Dargestellt werden hierfür das hydrophobe Aerosil<sup>®</sup> R 972 (Abbildung 101) und Aeroxide<sup>®</sup> Alu C als Vertreter der Metalloxide (Abbildung 102):

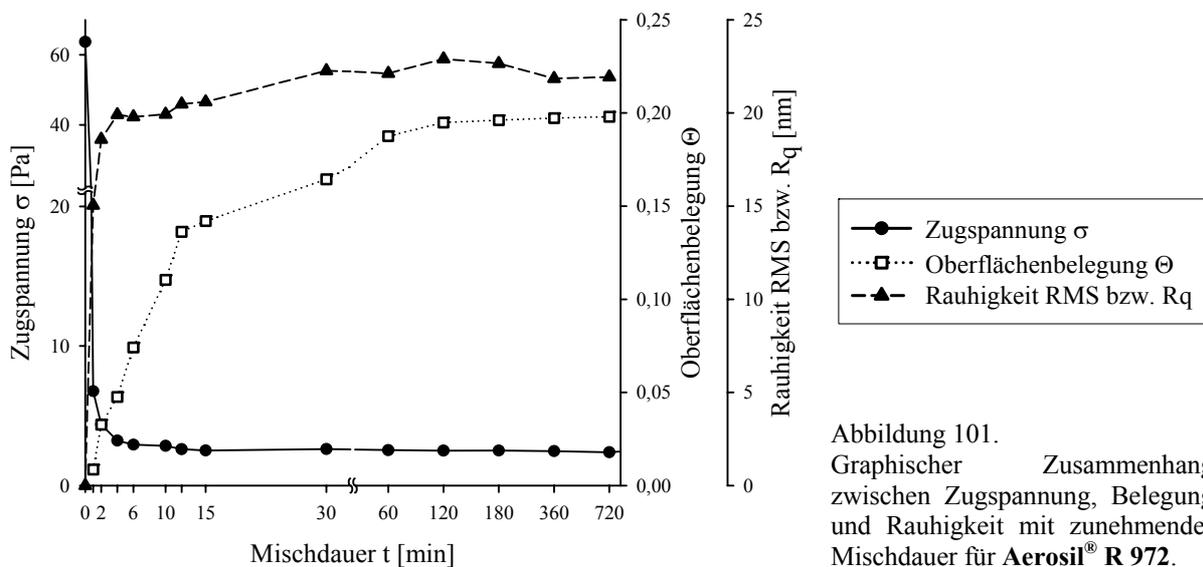


Abbildung 101.  
Graphischer Zusammenhang zwischen Zugspannung, Belegung und Rauigkeit mit zunehmender Mischdauer für Aerosil<sup>®</sup> R 972.

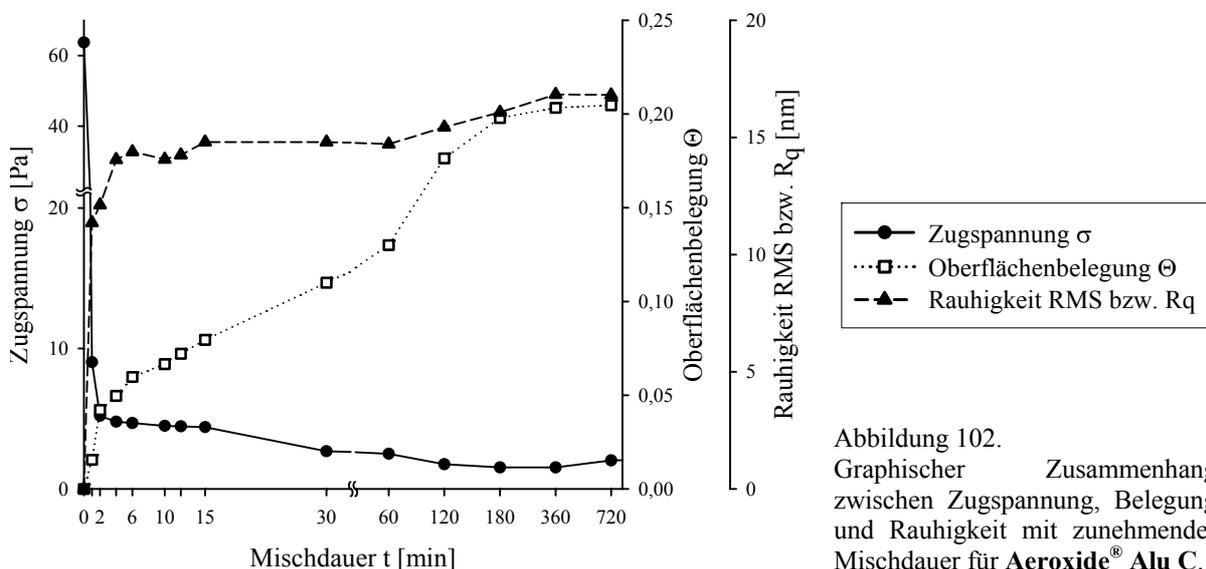


Abbildung 102.  
Graphischer Zusammenhang zwischen Zugspannung, Belegung und Rauigkeit mit zunehmender Mischdauer für Aeroxide<sup>®</sup> Alu C.

Der berechnete Parameter der Oberflächenrauigkeit enthält – wie auch die Oberflächenbelegung – keinerlei räumliche Information bezüglich der Abstände  $x_1$  zwischen adsorbierten Nanopartikeln. Oberflächen mit verschiedenen räumlichen Erhebungen können demzufolge identische Rauigkeitsparameter aufweisen (Abbildung 103):

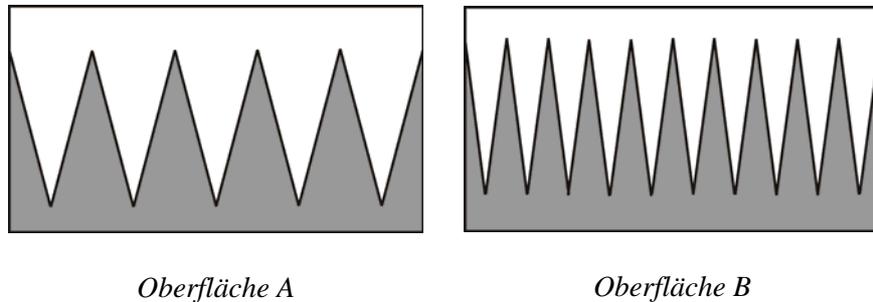


Abbildung 103.  
Verschiedene Oberflächenprofile mit identischem RMS-Rauigkeitswert [185].

Dies erklärt, warum die Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Mischdauer nicht weiter ansteigt, obwohl die Oberflächenbelegung durch Adsorbate gleichzeitig noch weiter zunimmt. Von der allgemeinen Anschauung ausgehend wäre zu erwarten, daß die Rauigkeit durch weitere Adsorbate weiter zunehme. Wie jedoch Abbildung 103 eindrucksvoll demonstriert, ist eine höhere Adsorbatkonzentration nicht automatisch mit einer höheren Rauigkeit gleichzusetzen. Gleichzeitig nimmt die Adsorbatgröße der Nanomaterialien mit zunehmender Mischdauer ab.

Neben den Einschränkungen der Methode, die bereits bei deren Beschreibung in Abschnitt 4.2.5.4.2 erläutert wurden, ist ferner zu beachten, daß es sich nur um eine rein qualitative Korrelation handelt. Die absoluten Werte der RMS-Rauigkeiten zwischen den einzelnen Nanomaterialien weisen große Unterschiede auf. Sie werden nachhaltig durch die Größe der jeweiligen Adsorbate bestimmt.

## 6.4 Einfluß der Umgebungsfeuchte auf die Potenz von Fließregulierungsmitteln

Die Potenz der Fließregulierungsmittel – ausgedrückt durch ihre Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit – beruht auf Zugspannungsmessungen an trockenen Pulvermischungen bei konstanter Feuchte von 30-35% (siehe Abschnitt 4.2.3.2). Durch die Messungen am Rasterkraftmikroskop wurde der Einfluß der relativen Feuchte auf die interpartikulären Wechselwirkungen innerhalb des Schüttgutes untersucht.

### 6.4.1 Interpartikuläre Haftkräfte zwischen Maisstärke-Teilchen

Aus der Darstellung der wirksamen Haftkräfte zwischen zwei Maisstärkepartikeln in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit der Umgebungsluft ergibt sich die kritische Feuchte für Maisstärke (Abbildung 104). Diese gibt diejenige relative Feuchtigkeit wieder, ab der Kapillarkräfte zwischen Maisstärkepartikeln einsetzen und einen deutlichen Anstieg der Haftkräfte verursachen. Im Falle der Maisstärke bestimmt sich die kritische Feuchte zu  $rH_{\text{krit}} = 38,8\%$  und ergibt sich aus dem Schnittpunkt der beiden linearen Kurvenäste:

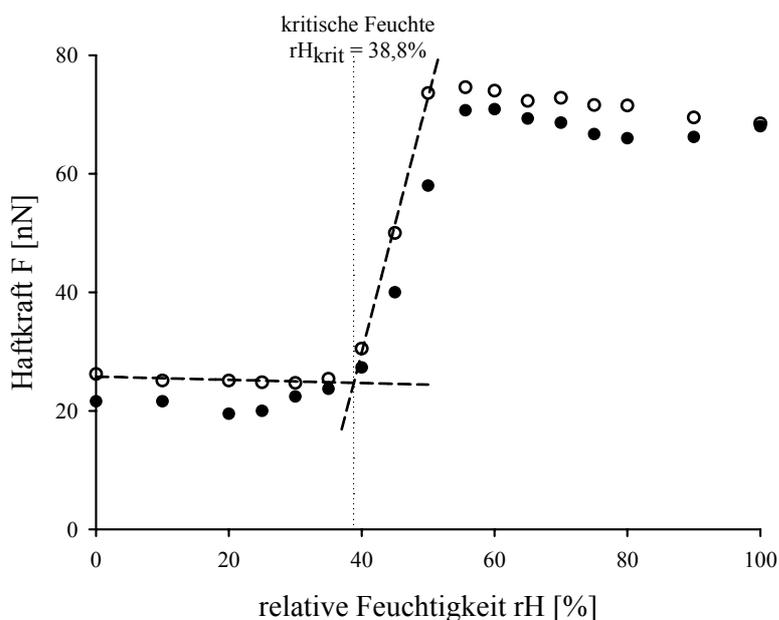


Abbildung 104.  
Haftkräfte zwischen Maisstärke-Partikeln bei zunehmender (●) und abnehmender (○) relativer Feuchtigkeit und deren kritische Feuchte.

Unterhalb dieser kritischen Feuchte werden die interpartikulären Haftkräfte vorwiegend durch van-der-Waals-Wechselwirkungen bedingt. Bei Feuchten größer als  $rH_{\text{krit}}$  reicht die

kondensierte Wassermenge auf den Maisstärke-Teilchen aus, um Flüssigkeitsmenisken zwischen ihnen zu ermöglichen. In der Folge setzen sich die Haftkräfte aus den weiterhin wirksamen van-der-Waals-Kräften und den zusätzlichen kapillaren Haftkräften zusammen.

Bei der kritischen Feuchte von  $rH = 38,8\%$  (entspricht Wasseraktivität  $a_w = 0,388$ ) hat sich ein geschlossener Wasserfilm auf der Oberfläche gebildet. Sowohl die gravimetrische Bestimmung der Adsorptionsisotherme (Abschnitt 5.1.1.1) als auch die AFM-Methode (Abschnitt 5.6.1.2) bestimmen die Dicke dieser adsorbierten Wasserschicht zu ca. 2 nm:

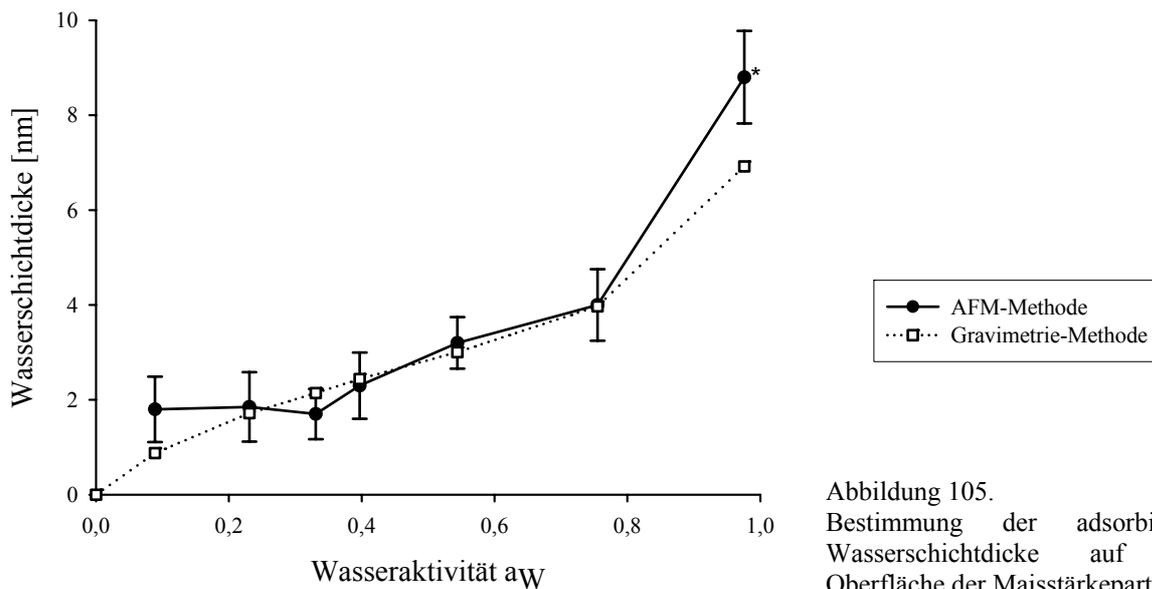


Abbildung 105.  
Bestimmung der adsorbierten Wasserschichtdicke auf der Oberfläche der Maisstärkepartikel.

Wie bereits in Abschnitt 5.6.1.2 angemerkt wurde, muß jedoch berücksichtigt werden, daß die AFM-Methode im allgemeinen zu hohe Werte für die gemessene Flüssigkeitsfilmdicke liefert.

#### 6.4.2 Hydrophile Fließregulierungsmittel: Binäre Mischung mit Aerosil® 300

Da die interpartikulären Wechselwirkungen unterhalb der kritischen Feuchte vorwiegend von van-der-Waals-Kräften bestimmt werden, sollte sich die Haftkraftminimierung durch Fließregulierungsmittel auf trockene Pulver beschränken.

Es konnte gezeigt werden, daß in trockenen Pulvermischungen (relative Feuchte  $rH = 30\%$ ) die Haftkräfte mit steigender Mischdauer  $t$  signifikant verringert werden. Nach einer minimalen Haftkraft bei 15 Minuten Mischdauer wird eine Plateauphase durchlaufen. Jedoch

steigen die Wechselwirkungen nach einer Mischdauer von 720 Minuten wieder signifikant an. Dieser Verlauf entspricht qualitativ den Ergebnissen der Zugspannungsmessungen (siehe Abschnitt 5.2) und spiegelt damit die sehr gute Korrelation zwischen den beiden Methoden zur Charakterisierung von interpartikulären Wechselwirkungen wieder (Abbildung 106).

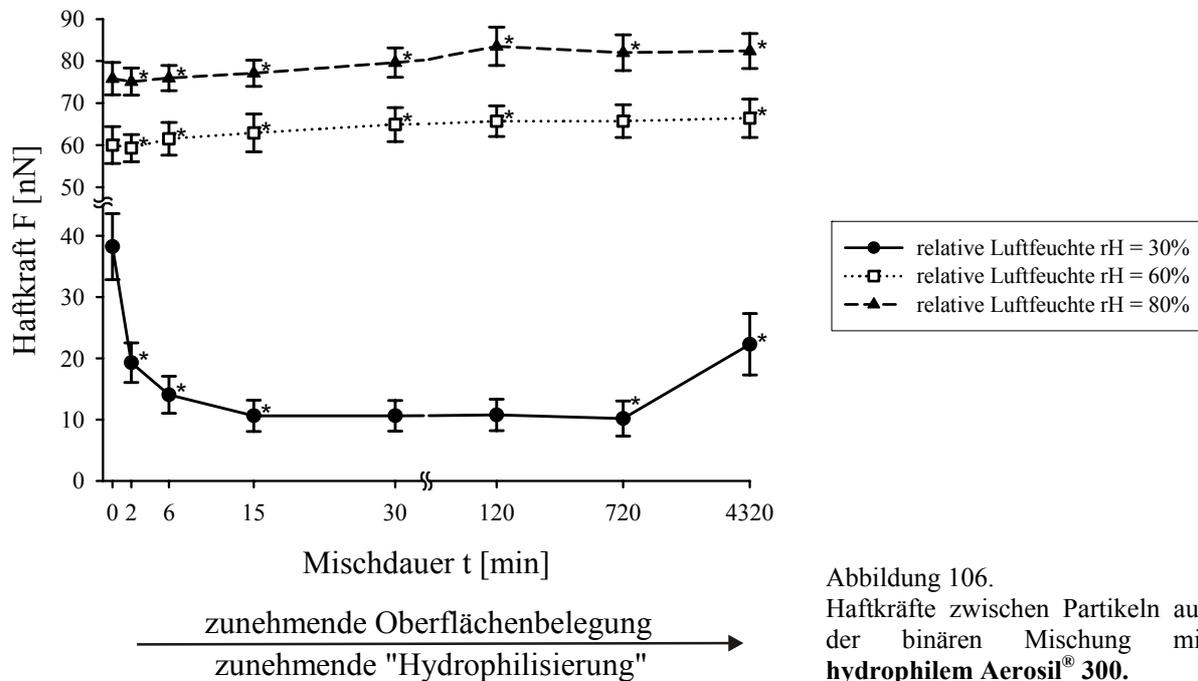


Abbildung 106.  
Haftkräfte zwischen Partikeln aus der binären Mischung mit **hydrophilem Aerosil® 300**.

Bei erhöhter Luftfeuchtigkeit von  $rH = 60\%$  bzw.  $rH = 80\%$  oberhalb der kritischen Feuchte  $rH_{\text{krit}}$  werden die gemessenen Haftkräfte von den nun zusätzlich wirksamen Kapillarkräften dominiert. Hieraus resultieren deutlich erhöhte Haftkräfte von ca. 60 nN bzw. 75 nN. Die zunehmende Oberflächenbelegung der Maisstärke mit Nanopartikeln vermag nicht, die interpartikulären Haftkräfte zu verringern wie zuvor beobachtet bei trockenen Pulvern. Folglich bleiben die Werte auf hohem Niveau bestehen. Tatsächlich steigen die Haftkräfte mit zunehmender Mischdauer und zunehmender Oberflächenbelegung sogar noch weiter statistisch signifikant an und erreichen ihre Maximalwerte erst nach sehr langen Mischzeiten. Eine mögliche Erklärung für diesen Anstieg ergibt sich aus Gleichung 2.13 zur Berechnung der maximalen kapillaren Haftkraft in Abhängigkeit des Kontaktwinkels  $\theta$  (Abschnitt 2.2.2):

$$F_{\text{max}} = \frac{4\pi \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{R_1 + R_2} \quad (2.13)$$

$F_{\text{max}}$  maximale Kapillarkraft bei Haftabstand  $H = 0$   
 $R_1, R_2$  Radien der Partikel [m]  
 $\gamma_L$  Grenzflächenspannung der Flüssigkeit [ $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ]  
 $\theta$  Kontaktwinkel gegenüber Wasser [ $^\circ$ ]

Mit steigender Mischdauer wird die Maisstärkeoberfläche sukzessive mit hydrophilen Nanomaterialien belegt, die einen geringeren Kontaktwinkel mit Wasser einschließen als die Maisstärke selbst (siehe Abschnitt 5.1.1.2):

<b>Material</b>	<b>Kontaktwinkel <math>\theta</math> gegenüber Wasser [°]</b>
Maisstärke	24,05
Aerosil <sup>®</sup> 300	16,30

Tabelle 27.

Kontaktwinkel von Maisstärke und Aerosil<sup>®</sup> 300 gegenüber Wasser für 20 °C.

In erster Näherung kann somit von einer fortschreitenden „Hydrophilisierung“ der Oberfläche der Maisstärkepartikel gesprochen werden, die sich in kleineren Kontaktwinkeln niederschlägt. Diese kleineren Kontaktwinkel führen nach Gleichung 2.13 zu erhöhten maximalen Kapillarkräften.

Zusammengefaßt bedeutet dies für die hydrophilen Nanomaterialien, daß ihre fließfähigkeitsverbessernden Eigenschaften nur bei trockenen Pulvern genutzt werden können. Bei erhöhter Umgebungsfeuchte oberhalb der kritischen Feuchte setzen sehr starke Kapillarkräfte ein, die mit zunehmender Mischdauer sogar noch weiter verstärkt werden. Folglich sind hydrophile Nanomaterialien wie das Aerosil<sup>®</sup> 300 in 0,2%iger Konzentration nicht geeignet, um die Fließfähigkeit von kohäsiven Pulvern bei erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit zu gewährleisten.

### **6.4.3 Hydrophobe Fließregulierungsmittel: Binäre Mischung mit Printex<sup>®</sup> 95**

In trockenen binären Pulvermischungen traten die hydrophoben Fließregulierungsmittel mit dem „Spitzenreiter“ Printex<sup>®</sup> 95 durch ihre ausgesprochen hohe Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit im Vergleich zu den hydrophilen Nanomaterialien hervor.

Bei einer relativen Feuchte von  $rH = 30\%$  werden die interpartikulären Haftkräfte innerhalb von kurzen Mischzeiten bis auf ein Minimum reduziert. Selbst nach einer Mischdauer von 4320 Minuten nehmen die gemessenen Haftkräfte in Analogie zu den Spannungsmessungen nicht wieder zu (siehe Abbildung 107).

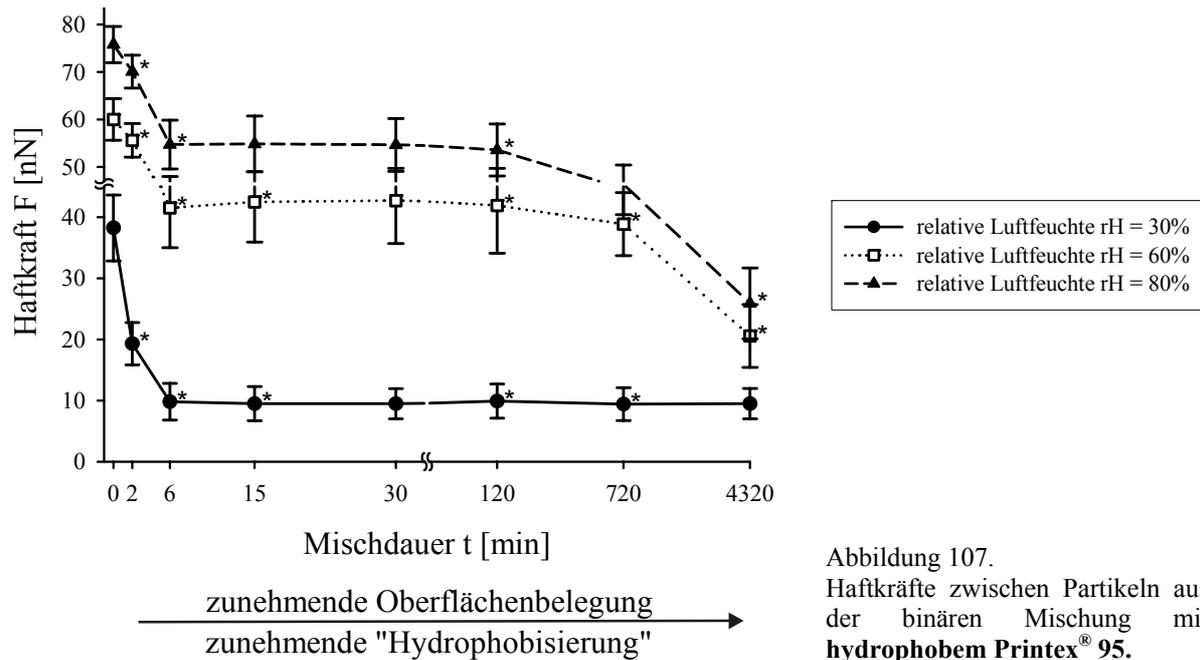


Abbildung 107.

Haftkräfte zwischen Partikeln aus der binären Mischung mit **hydrophobem Printex® 95**.

Werden die Haftkraftmessungen zwischen einzelnen Partikeln oberhalb der kritischen Feuchte bei  $rH = 60\%$  bzw.  $rH = 80\%$  durchgeführt, so betragen diese zunächst ebenfalls ca. 60 nN und 75 nN. Diese Haftkräfte entsprechen der Summe aus van-der-Waals-Kräften und Kapillarkräften zwischen reinen Maisstärke-Maisstärke-Kontakten. Durch eine Mischzeit von  $t = 6$  Minuten werden diese anfangs sehr hohen Haftkräfte zunächst verringert. Sie werden jedoch dann mit zunehmender Mischdauer nicht weiter reduziert, sondern bleiben nahezu unverändert. Diese Haftkraftverringering geht einher mit der sehr schnellen Oberflächenbelegung durch die hydrophoben Printex®-95-Nanopartikel.

Wie im Abschnitt 5.4.2.4 gezeigt werden konnte, erreicht Printex® 95 aufgrund der größten Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante seine maximale Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  bereits nach wenigen Minuten Mischdauer. Geht man auch hier von einer zunehmenden „Hydrophobisierung“ der Schüttgutpartikel mit zunehmenden Kontaktwinkeln  $\theta$  (Tabelle 28) aus, so resultieren verringerte kapillare Wechselwirkungen. Die interpartikulären Haftkräfte werden insgesamt verringert.

Material	Kontaktwinkel $\theta$ gegenüber Wasser [°]
Maisstärke	24,05
Printex® 95	116,48

Tabelle 28.

Kontaktwinkel von Maisstärke und Printex® 95 gegenüber Wasser für 20 °C.

Die adsorbierten Wasserschichten auf der Oberfläche der Schüttgutpartikel sind frei beweglich. Demzufolge können nur wenige paarweise van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen der Wasserschicht und dem Maisstärketeilchen zu Stande kommen. Die Adsorbate von Printex<sup>®</sup> 95 dagegen sind irreversibel immobilisiert auf der Partikeloberfläche, so daß hier eine sehr große Anzahl von paarweisen Wechselwirkungen realisiert werden kann. Diese Nanopartikel werden somit stärker adsorbiert. Es kann daher angenommen werden, daß die frei beweglichen, kondensierten Wasserfilme auf der Oberfläche der Schüttgutpartikel durch die stark hydrophoben Adsorbate verdrängt werden.

Für Kontaktwinkel von  $\theta > 90^\circ$  resultieren aus Gleichung 2.13 sogar repulsive Wechselwirkungen. Diese tragen teilweise dazu bei, die ursprünglich sehr starken Haftkräfte mit zunehmender Mischdauer nach 720 Minuten bzw. 4320 Minuten weiter zurückzudrängen (siehe Abbildung 108):

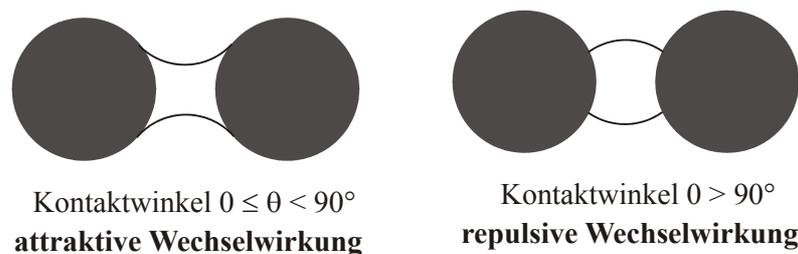


Abbildung 108.

Attraktive und repulsive Kapillarkräfte in Abhängigkeit des Kontaktwinkels  $\theta$ .

Demnach weisen die hydrophoben Nanomaterialien wie Printex<sup>®</sup> 95 nicht nur in trockenen Pulvermischungen eine hohe Potenz zur Fließfähigkeitsverbesserung auf. Selbst bei erhöhten Umgebungsfeuchten oberhalb der kritischen Feuchte des Schüttgutes büßen sie ihre hohe Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit im Gegensatz zu den hydrophilen Nanomaterialien nicht vollständig ein. Um jedoch eine befriedigende Verbesserung der Fließeigenschaften zu erreichen, müssen sehr lange Mischzeiten von bis zu 4320 Minuten in Kauf genommen werden. Die resultierenden binären Mischungen sind dann aber gegenüber erhöhten relativen Feuchtigkeiten robust und behalten ihre Fließfähigkeit.

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Fähigkeit von insgesamt 12 hydrophilen und hydrophoben Nanomaterialien zur Verbesserung der Fließeigenschaften von kohäsiven Schüttgütern am Beispiel von Maisstärke. Zur Quantifizierung der interpartikulären Haftkräfte innerhalb der binären Pulvermischungen wurden Zugspannungsmessungen und Haftkraftmessungen zwischen einzelnen Partikeln am Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Darüber hinaus wird die Adsorption der Nanomaterialien auf der Oberfläche der Schüttgutpartikel mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops quantitativ untersucht, um zu kinetischen Aussagen bezüglich der Oberflächenbelegung zu gelangen. Diese Nanoadsorbate haben die Funktion von künstlichen Oberflächenrauigkeiten und vermindern damit die Wechselwirkungen zwischen den Schüttgutpartikeln.

In einem ersten Schritt wurden zunächst die Adsorptionsisotherme der verwendeten Materialien von Wasser bestimmt sowie ihre Kontaktwinkel gegenüber Wasser und Diiodmethan gemessen. Diese Daten erlaubten die Berechnung der jeweiligen Hamaker-Konstanten von Maisstärke und von den Nanomaterialien. Dieser Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften kommt besondere Bedeutung zu, da sich ihre hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften im Verhalten als Fließregulierungsmittel widerspiegeln.

Entsprechend der Arbeitshypothese konnte gezeigt werden, daß die Zugspannungen aller binären Mischungen aus Maisstärke und den untersuchten Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Mischdauer einem charakteristischen Kurvenverlauf folgen. Mit zunehmender Mischdauer werden die interpartikulären Haftkräfte zunächst bis auf ein signifikantes Zugspannungsminimum  $\sigma_{\min}$  mit optimalen Fließeigenschaften reduziert. Die zum Erreichen dieses Minimums erforderliche Mischdauer wird als notwendige Mischdauer  $t_{\min}$  bezeichnet. Über diese notwendige Mischdauer  $t_{\min}$  hinaus bleiben die interpartikulären Haftkräfte nahezu konstant und es wird eine mehr oder weniger breite Plateauphase durchlaufen. Nach sehr langen Mischzeiten von bis zu mehreren Tagen ist dann bei nahezu allen Nanomaterialien ein Wiederanstieg der Zugspannungen zu beobachten. Bei hydrophilen Nanomaterialien ist dieser Wiederanstieg in der Regel deutlich früher und stärker zu beobachten und beträgt zwischen 15-20 Pa. Diese Zunahme der Zugspannungen geht einher mit wieder verschlechterten makroskopischen Fließeigenschaften des Pulvers. Bei der Mehrzahl der hydrophoben Nanomaterialien erfolgt diese Zunahme erst später und ist deutlich geringer (0,5-5 Pa). Die

hydrophoben Nanomaterialien sind demnach sehr robust gegenüber Mischzeitüberschreitungen und behalten ihre guten fließverbessernden Eigenschaften auch noch nach 2-3 Tagen Mischdauer bei. Pulvermischungen mit hydrophilen Nanomaterialien dagegen wie zum Beispiel Aerosil® OX 50 büßen ihre Fließfähigkeit bereits nach kurzen Mischzeitüberschreitungen wieder ein.

Die empirisch ermittelten Parameter der Zugspannungsverläufe der jeweiligen Nanomaterialien werden herangezogen, um die Potenz der hochdispersen Fließregulierungsmittel anhand ihrer Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit zu charakterisieren. Als Maß für die Wirksamkeit eines Nanomaterials wird dessen absolut erreichbares Zugspannungsminimum  $\sigma_{\min}$  benutzt. Die Leistungsfähigkeit gibt diejenige notwendige Mischdauer  $t_{\min}$  wieder, um dieses Zugspannungsminimum zu erreichen. Alle hydrophoben Nanomaterialien sind durch eine hohe Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit gekennzeichnet und sind hochpotente Fließregulierungsmittel (Ausnahme: Printex® G). Der Spitzenreiter ist hier Printex® 95, das innerhalb einer Mischzeit von  $t = 6$  Minuten die Zugspannungen bis auf 1,0 Pa reduziert. Demgegenüber stehen die deutlich weniger wirksamen und leistungsfähigen hydrophilen Nanomaterialien (z. B. Aerosil® 200). Diese eignen sich damit schlechter, um die Fließfähigkeit von kohäsiven Pulvern zu verbessern – entgegen ihrer weit verbreiteten industriellen Anwendung.

Infolge des Misch- und Mahlvorgangs unterliegt die Mehrzahl der zugesetzten Nanomaterialien einem Zerkleinerungsvorgang, bevor sie an der Oberfläche der Schüttgutpartikel irreversibel adsorbiert werden können (z. B. Aerosil® 200). Diese Gruppe von Nanomaterialien wird um bis zu 40% zerkleinert und weist nach 720 Minuten noch einen mittleren Radius von 26-38 nm auf. Eine zweite Gruppe von Nanomaterialien hingegen wird nicht signifikant abgebaut und weist selbst nach einer Mischzeit von 720 Minuten eine konstante Partikelgröße auf (z. B. Aerosil® OX 50 und Printex® 95). Im Unterschied zu allen anderen untersuchten Fließregulierungsmitteln nimmt die Agglomeratgröße von Printex® G sogar noch um 19% zu. Dieses ungewöhnliche Materialverhalten von Printex® G geht einher mit der zuvor beobachteten schlechtesten Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit. Dagegen läßt sich die hohe Potenz von Printex® 95 darauf zurückführen, daß dieses Nanomaterial bereits schon zu Beginn des Mischprozesses in ausreichend zerkleinerter Form vorliegt und somit nicht weiter abgebaut werden muß. Es besitzt damit bereits die optimale Partikelgröße, um auf der Oberfläche der Schüttgutpartikel mit zunehmender Mischdauer adsorbiert zu werden.

Es hat sich herausgestellt, daß die sukzessive Belegung der Schüttgutoberfläche mit Nanopartikeln einer irreversiblen, partikulären Adsorption entspricht. Dies steht in Einklang mit den hohen berechneten Adhäsionskräften, mit denen die Nanoadsorbate auf den Schüttgütern anhaften. Der Vorgang der zunehmenden, empirisch bestimmten Oberflächenbelegung  $\Theta$  kann durch das Modell der „Random sequential Adsorption“ (RSA) sehr gut wiedergegeben (Korrelationskoeffizienten von  $0,7278 < r^2 < 0,9557$ ). Dessen Anwendung erlaubt es, die Adsorptionskinetik der untersuchten Nanomaterialien zu bestimmen und anhand der beiden Parameter maximale Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  und Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante  $k_a$  zu charakterisieren.

Ein Vergleich zwischen den untersuchten Nanomaterialien zeigt jedoch, daß es keinen Zusammenhang zwischen der Potenz eines Nanomaterials und seiner maximalen Oberflächenbelegung  $\Theta_{\max}$  gibt. Sie ist nicht abhängig von der chemischen Natur der verschiedenen Fließregulierungsmittel und beträgt zwischen  $0,12 < \Theta_{\max} < 0,21$ .

Im Gegensatz dazu konnte eine sehr enge Korrelation zwischen der Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit eines Nanomaterials und seiner Adsorptionsgeschwindigkeit gefunden werden. Mit Ausnahme von Printex<sup>®</sup> G weisen alle hydrophoben Fließregulierungsmittel eine sehr hohe Adsorptionsgeschwindigkeit auf, so daß ihre Nanopartikel sehr schnell die Schüttgutoberfläche belegen. Diese hohe Belegungsgeschwindigkeit geht einher mit der sehr hohen Potenz der Nanomaterialien zur Fließregulierung. Printex<sup>®</sup> 95 zeigt hierbei die höchste Adsorptionsgeschwindigkeit und ist gleichzeitig dasjenige Nanomaterial mit der höchsten Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit. Die hydrophilen Derivate dagegen adsorbieren nur sehr verzögert auf der Partikeloberfläche, was ihrer verminderten Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit entspricht.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit stellt einen entscheidenden Parameter dar, der die Potenz der hochdispersen Nanomaterialien determiniert. Sie ist jedoch nicht primär abhängig von der Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Nanomaterialien. Vielmehr kommt in ihr zum Ausdruck, ob und in welchem Ausmaß die eingesetzten Nanomaterialien in einem vorgelagerten Zerkleinerungsprozeß abgebaut werden, bevor sie adsorbiert werden können. Sie hängt damit unmittelbar von der Festigkeit der Nanoaggregate bzw. von den inneren Kohäsionskräften der zugesetzten Nanomaterialien ab. Eine notwendige Zerkleinerung konnte damit als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vor der eigentlichen irreversiblen Adsorption identifiziert werden. Dieser verzögert in der Folge die Oberflächenbelegung, so daß hieraus eine geringere Potenz resultiert. Am Beispiel des hochpotenten Printex<sup>®</sup> 95 zeigt sich, daß dessen Nanoaggregate bereits zu Beginn des Mischvorganges in genügend zerkleinerter Form

vorliegen und nicht weiter abgebaut werden müssen. Sie werden unmittelbar irreversibel adsorbiert. Im Gegensatz dazu müssen die hydrophilen Nanomaterialien zunächst zerkleinert werden, um dann verzögert adsorbiert zu werden.

Diese unterschiedlich schnelle Adsorption der Nanomaterialien bestimmt unmittelbar den Verlauf der Zugspannungen. Diese nehmen zunächst mit steigender Oberflächenbelegung ab, bis das Zugspannungsminimum erreicht und eine Plateauphase durchlaufen wird. Gleichzeitig jedoch nimmt die Oberflächenbelegung mit Nanopartikeln weiter zu. Die Zugspannungen dagegen verringern sich trotz fortgesetzter Adsorption von Nanopartikeln nicht und bleiben nahezu konstant. Dies steht in Einklang mit der Arbeitshypothese und dem theoretischen Modell des Drei-Punkt-Kontakts nach Meyer. Demnach sind die interpartikulären Haftkräfte zwischen den Schüttgutpartikeln oberhalb einer gewissen Grenzbelegungsichte unabhängig von der weiter zunehmenden Oberflächenbelegung. In diesem Fall findet trotz steigender Oberflächenbelegung keine weitere Reduktion der interpartikulären Wechselwirkungen mehr statt.

Infolge der Adsorption der Nanomaterialien verändert sich die Oberflächenrauigkeit der Schüttgutpartikel, ausgedrückt durch den Rauigkeitsparameter RMS bzw.  $R_q$ . Dieser steigt mit zunehmender Mischdauer an, während simultan die gemessenen Zugspannungen in gleichem Maße abnehmen. Nach Erreichen des Zugspannungsminimums durchlaufen beide Meßgrößen eine Plateauphase. Die Oberflächenrauigkeit gibt dabei den Zugspannungsverlauf nahezu achsensymmetrisch wieder. Es besteht im allgemeinen eine direkte Korrelation zwischen dem Minimum des Zugspannungsverlaufs und dem Maximum der Oberflächenrauigkeit. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um eine absolute, quantitative Korrelation beider Meßgrößen, sondern sie ist rein qualitativer Natur. Der gewählte Rauigkeitsparameter stellt lediglich eine relative Größe dar, die unter anderem von äußeren Faktoren wie Größe des Bildausschnittes und Größe der Adsorbate bestimmt wird. Nichtsdestotrotz unterstreichen diese Ergebnisse, daß die haftkraftvermindernde Eigenschaft der adsorbierten Nanomaterialien entsprechend der Arbeitshypothese auf ihre Funktion als „künstliche“ Oberflächenrauigkeiten zurückzuführen ist.

Die bisherigen Aussagen zur Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von Fließregulierungsmitteln beschränkten sich auf trockene Pulvermischungen. Deshalb wurde der Einfluß der relativen Feuchte auf die interpartikulären Wechselwirkungen der Schüttgüter

am Rasterkraftmikroskop untersucht. In trockenen Pulvermischungen werden deren Fließeigenschaften vorwiegend durch van-der-Waals-Kräfte bestimmt. Oberhalb einer sogenannten kritischen Feuchtigkeit ist die adsorbierte Wasserschicht auf den Schüttgutpartikeln dick genug, um Flüssigkeitsmenisken zwischen ihnen zu ermöglichen. Bei erhöhter Feuchtigkeit dominieren die um ein Vielfaches stärkeren Kapillarkräfte über die vergleichsweise schwächeren van-der-Waals-Kräfte. Für Maisstärke wurde eine kritische relative Feuchte von ca.  $rH = 39\%$  bestimmt; dies entspricht einer kondensierten Wasserschicht von ca. 2 nm auf den Partikeln.

Am Beispiel von Aerosil<sup>®</sup> 300 konnte aufgezeigt werden, daß die fließfähigkeitsverbessernden Eigenschaften der hydrophilen Nanomaterialien nur in trockenen Pulvern unterhalb der kritischen Feuchte genutzt werden können. Bei erhöhten Umgebungsfeuchten setzen sehr starke Kapillarkräfte ein, die durch die zunehmende Adsorption der sehr hydrophilen Nanomaterialien sogar noch weiter verstärkt werden. Diese sehr stark feuchtigkeitsabhängige Potenz der hydrophilen Fließregulierungsmittel läßt sie als weniger geeignet erscheinen, um mit ihnen gegenüber Umweltfaktoren robuste Rezepturen zu entwickeln.

Wie bereits anhand der Zugspannungsmessungen festgestellt wurde, weisen die hydrophoben Nanomaterialien in trockenen Pulvern eine ausgesprochen hohe Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit auf. Bei erhöhten Umgebungsfeuchten wird diese hohe Potenz eingebüßt, geht aber in im Gegensatz zu den hydrophilen Nanomaterialien nicht vollständig verloren. Vielmehr werden die anfänglich noch sehr hohen, dominanten Kapillarkräfte mit zunehmender Mischdauer – und damit zunehmender Oberflächenbelegung – sukzessive vermindert. Diese hydrophoben Fließregulierungsmittel adsorbieren sehr schnell auf den Schüttgutpartikeln und tragen damit zu einer gewissen „Hydrophobisierung“ der Oberfläche bei. Für Kontaktwinkel von  $\theta > 90^\circ$  ergeben sich sogar repulsive kapillare Wechselwirkungen zwischen den Schüttgutpartikeln. Um jedoch eine ausreichende Fließfähigkeitsverbesserung bei erhöhter Feuchte zu gewährleisten, müssen sehr lange Mischzeiten von bis zu mehreren Tagen in Kauf genommen werden.

Zusammenfassend stellen sich die hydrophoben Nanomaterialien als die optimalen Fließregulierungsmittel dar (Ausnahme: Printex<sup>®</sup> G). Die Agglomerate des hochpotenten hydrophoben Ruß-Derivats Printex<sup>®</sup> 95 liegen von Herstellerseite bereits in genügend zerkleinerter Form vor, so daß keine weitere Zerkleinerung während des Mischvorganges erforderlich ist. Infolgedessen adsorbiert es mit höchster Geschwindigkeit an die Oberfläche

der Schüttgutpartikel und übernimmt dort die Funktion von Oberflächenrauigkeiten. In der Folge der werden die interpartikulären Haftkräfte sehr schnell minimiert. Im Gegensatz zu den hydrophilen Nanomaterialien zeigt Printex<sup>®</sup> 95 keinen ausgeprägten Wiederanstieg der Zugspannungen selbst nach sehr langen Mischzeiten von 4320 Minuten. Durch die Verwendung des hydrophoben Ruß-Derivates Printex<sup>®</sup> 95 werden Pulvermischungen erhalten, die zudem weitestgehend unempfindlich sind gegenüber Kapillarkräften bei erhöhten Umgebungsfeuchten. Das hydrophobe Printex<sup>®</sup> 95 vereint damit praktisch alle gewünschten Eigenschaften eines optimalen Fließregulierungsmittels und es kann als Modellsubstanz für die Entwicklung noch potenterer Nanomaterialien dienen. Bisher stand das nicht abschließend beurteilte cancerogene Potential dieses Stoffes einer breiten Anwendung entgegen.

## 8 Summary

In the context of this thesis, 12 hydrophilic and hydrophobic nanomaterials have been evaluated according to their improvement of flow properties of cohesive corn starch. In order to quantify the interparticle forces among the binary mixtures of corn starch with the nanoscale glidants, studies using a tensile strength tester and an atomic force microscope have been performed. The atomic force microscopy allows to determine the extent of adsorption of the added nanomaterials on the surface of the bulk material. From this quantitative analysis the kinetics of the surface coverage could be computed. These nanoscale adsorbates act as artificial surface asperities and reduce the interactions among the particles of the bulk powder.

In a previous step, the moisture sorption isotherms of corn starch and nanomaterials have been recorded. Furthermore their contact angles to water and diiodo methane have been measured in order to calculate the Hamaker constants of the selected materials. These physicochemical properties had to be characterized in order to investigate, if the hydrophilic and hydrophobic nature of the nanomaterials has an influence on their potency to improve the flow properties of bulk powders.

The measured tensile strength of the tested powder mixtures of corn starch and nanomaterials in function of the blending time show the same general functional relationship. With increasing blending time, the interparticle forces are reduced to a significant minimum tensile strength  $\sigma_{\min}$ . This minimum tensile strength correlates with the improved flow properties of the powder as defined on a macroscopic scale. That mixing time from which on no further statistical significant decrease in tensile strength is observed, is called the essential mixing time  $t_{\min}$ . Having reached this essential mixing time, the interparticle forces remain almost constant. After a very long blending time of up to several days, nearly all the nanomaterials show a re-increase in tensile strength. For hydrophilic nanomaterials this re-increase starts significantly sooner and is more pronounced (15-20 Pa). This observed re-increase in tensile strength after a mixing time of 4320 minutes is so high that the previously achieved improvements in flowability are lost despite of the presence of the flow regulator. For the majority of the hydrophobic nanomaterials this re-increase starts later and has almost no effect on the flow properties (0,5-5 Pa). As a consequence, hydrophobic nanomaterials are extremely robust against exceeded blending times. They maintain their high power to improve the flowability of cohesive powders even after a blending time of 2 to 3 days. In contrast,

binary mixtures of corn starch with hydrophilic glidants, e. g. Aerosil<sup>®</sup> OX 50 lose the flowability, they have accomplished, after comparable blending times.

On the basis of the tensile strength measurements as a function of the blending time, the terms of “efficiency” and “effectiveness” have been introduced to characterize the potency of the nanoscale glidants. The efficiency describes the essential mixing time  $t_{\min}$  which is needed to achieve the minimum tensile strength. The effectiveness is determined by the absolute minimum tensile strength  $\sigma_{\min}$  of a given glidant. All the hydrophobic nanomaterials can be classified by their high efficiency and high effectiveness. They are highly potent glidants (with the exception of Printex<sup>®</sup> G). Among the group of the hydrophobic nanomaterials, Printex<sup>®</sup> 95 could be identified as the top-rated glidant. It has the power to reduce the tensile strength down to 1,0 Pa within a blending time of only 6 minutes. Contrary to this, all tested hydrophilic glidants are less efficient and less effective, e. g. Aerosil<sup>®</sup> 200. Therefore these nanomaterials are much less suitable to improve the flowability of cohesive powders. Nevertheless, hydrophilic glidants are still propagated for industrial purposes.

Prior to adsorption on the surface of the bulk particles, nearly all added nanomaterials are reduced in size during the mixing process, e. g. Aerosil<sup>®</sup> 200. This group of nanomaterials is broken down up to 40%. After a blending time of 720 minutes they have an average radius of 26-38 nm, whereas the second group of glidants is not reduced in size at all. Even after a mixing process of 720 minutes the radius of the second group remains constant, e. g. Aerosil<sup>®</sup> OX 50 or Printex<sup>®</sup> 95. In contrast to all investigated nanomaterials, the size of the Printex<sup>®</sup> G agglomerates even increases by 19%. This exceptional characteristic of Printex<sup>®</sup> G corresponds to its poor effectiveness and efficiency as stated above. However the high potency of Printex<sup>®</sup> 95 can be explained by the fact that its agglomerates are already small enough because of the manufacturing process. Therefore they are not broken up during the mixing process. The size of these agglomerates is at its optimum to be irreversibly adsorbed on the surface of the corn starch particles.

It has been proved that the gradual adsorption of nanoparticles on the surface of corn starch can be described as an irreversible, particulate adsorption. This model of adsorption complies with the strong adhesive forces between the nanoscale adsorbates and corn starch particles. According to this irreversible adsorption process, the surface coverage  $\Theta$  can be well computed by means of the model of random sequential adsorption (RSA) with correlation coefficients of  $0,7278 < r^2 < 0,9557$ . From its fundamental rate law the kinetics of the

adsorption process could be derived. From this result the characteristic maximum surface coverage  $\Theta_{\max}$  and constant of adsorption rate  $k_a$  for each glidant could be calculated.

Comparing all the investigated nanomaterials, no correlation between their potency and their maximum surface coverage  $\Theta_{\max}$  could be proved. The maximum surface coverage  $\Theta_{\max}$  does not depend on the chemical nature of the various nanomaterials and averages from 0,12 to 0,21.

However, a strong correlation could be found between the effectiveness and efficiency of a glidant and its rate of adsorption. All the hydrophobic nanomaterials are adsorbed very quickly on the surface of corn starch (with the exception of Printex<sup>®</sup> G) and the surface coverage reaches its maximum  $\Theta_{\min}$  almost immediately. Their high rate of adsorption correlates with the high potency of the hydrophobic glidants to improve flowability. Printex<sup>®</sup> 95 displays the highest rate of adsorption of all tested nanomaterials and is the top-rated glidant at the same time. In contrast the hydrophilic derivatives are only adsorbed retardedly on the particle surface. Therefore they are characterized by their poor efficiency and effectiveness.

The rate of adsorption is a vital parameter which determines the potency of the nanoscale glidants. But this parameter does not depend primarily on the hydrophilic or hydrophobic nature of these nanomaterials. In fact, the rate of adsorption is specified by the question, if and to what extent the added nanomaterials need to be ground prior to irreversible adsorption. In consequence, the strength and cohesion of the nanoscale aggregates determine the rate of adsorption. Such an essential reduction in size could be identified as being the rate-determining factor which delays the surface coverage and leads to a poorer potency. It is an advantage that the nanoscale aggregates of Printex<sup>®</sup> 95 are already small enough from the very beginning, so that they do not have to be milled during the mixing process. They are irreversibly adsorbed on the surface of corn starch immediately. In contrast, nearly all hydrophilic glidants have to be milled and therefore they are adsorbed more slowly.

These individual rates of adsorption of the tested nanomaterials are reflected in the graphs of the measured tensile strengths as a function of the blending time. The tensile strength of the binary mixtures decreases as the surfaces coverage increases until the minimum tensile strength is attained. Then the tensile strength remains constant. Simultaneously, the surface coverage of the corn starch keeps on increasing. Despite this proceeding surface coverage, the tensile strength is not reduced, but it remains almost constant. It has been proved that this

observation complies with the theoretical considerations based on the model of “3-point-contact” according to Meyer. This model demonstrates that the interparticle forces between two bulk particles are independent of the increasing surfaces coverage, as soon as a limiting value has been exceeded. In that case no further reduction of interparticle interactions can be observed in spite of the increasing surface coverage.

Due to the adsorbed nanomaterials the surface roughness alters. This is expressed by roughness parameter RMS or  $R_q$ . With increasing blending time this surface roughness rises, while the measured tensile strength is reduced. After having reached the minimum tensile strength, both parameters remain nearly constant and they are axially symmetrical in function of the blending time. In general, the minimum tensile strength correlates with the maximum surface roughness value. It must be noted that the relationship which could be observed here, cannot be an absolute, quantitative correlation of the two parameters. It must be interpreted in terms of a qualitative correlation. The chosen roughness parameter RMS represents only a relative quantity since it strongly depends on the scan-size and the size of the adsorbates. Nevertheless, the results have pointed out that the reduction of interparticle forces is due to the adsorbed nanomaterials' function as artificial surfaces asperities.

Up to now the efficiency and effectiveness of nanoscale glidants have only been applied to dry powder mixtures. Therefore the influence of ambient humidity on the interparticle interactions of bulk particles has been evaluated by means of the atomic force microscopy. The flow properties of dry powders are determined by van-der-Waals forces. Above a so-called critical humidity the adsorbed water film on the bulk particles becomes large enough to form water necks between the corn starch particles. At a high humidity, the stronger capillary forces dominate over the comparatively weak van-der-Waals forces. In the case of corn starch this critical humidity amounts to approximately  $rH_{krit} = 39\%$ . This corresponds to condensed water films of about 2 nm thickness on the corn starch particles.

For the hydrophilic Aerosil<sup>®</sup> 300 it could be demonstrated that hydrophilic glidants may only improve the flow properties of cohesive powders under dry conditions below the critical humidity. At a high humidity, strong capillary forces begin and they are even reinforced because of the proceeding adsorption of hydrophilic nanomaterials during the mixing process. It could be shown that the potency of hydrophilic glidants is very moisture-dependant. In consequence these nanomaterials are not suitable for developing powder mixtures which are robust against environmental influences.

It has already been proved that hydrophobic glidants possess a high efficiency and effectiveness in dry powder mixtures. At a high humidity, their potency is damaged partially, but it is not lost completely as seen for the hydrophilic nanomaterials. In fact, the initially strong capillary forces are gradually decreased during the mixing process because of the increasing surface coverage. The hydrophobic glidants are adsorbed at high speed on the surface of the bulk particles and they hydrophobize the surface. Because of contact angles larger than  $90^\circ$ , repulsive capillary interactions result. In order to guarantee reasonable flow properties at higher moisture contents, longer blending times of up to several days have to be accepted.

Summing up it can be said that hydrophobic nanomaterials are highly potent glidants (with exception of Printex<sup>®</sup> G). The agglomerates of the top-rated hydrophobic Printex<sup>®</sup> 95 are already small enough because of the manufacturing process, so that they do not have to be broken up during the mixing process. As a consequence, Printex<sup>®</sup> 95 is adsorbed most quickly on the surface of corn starch to fulfill the function of surface asperities. Because of this increasing surface roughness the interparticle forces are rapidly diminished. In contrast to all the hydrophilic nanomaterials, Printex<sup>®</sup> 95 does not show a pronounced re-increase in tensile strength even after a blending time of 4320 minutes. Moreover the binary powder mixtures with Printex<sup>®</sup> 95 are very robust against capillary forces at higher moisture levels. Altogether, it can combine all the requested demands for a top-rated glidant and may also serve as a model nanomaterial in order to develop further glidants. So far it could not be applied broadly since its cancerigenous potential has not been finally evaluated.

## 9 Anhang

### 9.1 Berechnung von Adhäsions- und Gravitationskräften der Nanopartikel-Adsorbate

Nanomaterial	Hamaker-Konstante $A_{12}$ [J]	mittlerer Adsorbatradius [nm]	Adhäsionskraft $F_A$ [N]
Aerosil <sup>®</sup> 300	$6,65 \cdot 10^{-20}$	42	$2,90 \cdot 10^{-9}$
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	$6,75 \cdot 10^{-20}$	80	$5,58 \cdot 10^{-9}$
Printex <sup>®</sup> 95	$3,61 \cdot 10^{-20}$	25	$9,37 \cdot 10^{-10}$
Printex <sup>®</sup> G	$3,70 \cdot 10^{-20}$	125	$4,76 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 29.

Adhäsionskräfte zwischen Nanopartikel-Adsorbaten und Maisstärkepartikeln für Haftabstand  $H = 0,4 \cdot 10^9$  m.

Nanomaterial	Feststoffdichte $\rho$ [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	mittlerer Adsorbatradius [nm]	Gravitationskraft $F_G$ [N]
Aerosil <sup>®</sup> 300	$2,90 \cdot 10^{-9}$	42	$6,70 \cdot 10^{-19}$
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	$5,58 \cdot 10^{-9}$	80	$4,63 \cdot 10^{-17}$
Printex <sup>®</sup> 95	$9,37 \cdot 10^{-10}$	25	$1,16 \cdot 10^{-18}$
Printex <sup>®</sup> G	$4,76 \cdot 10^{-9}$	125	$1,44 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 30.

Wirksame Gravitationskräfte auf die Nanopartikel-Adsorbate auf der Oberfläche von Maisstärkepartikeln.

## 9.2 Oberflächenbelegung am Zugspannungsminium

Nanomaterial	Zugspannungs- minimum $\sigma_{\min}$ [Pa]	notwendige Mischdauer $t_{\min}$ [min]	Oberflächen- belegung $\Theta$ für $t=t_{\min}$
Aerosil <sup>®</sup> 200	11,6	12	0,0395
Aerosil <sup>®</sup> 300	2,8	10	0,0457
Aerosil <sup>®</sup> OX 50	8,5	60	0,0954
Aerosil <sup>®</sup> R 805	2,8	10	0,0355
Aerosil <sup>®</sup> R 812	1,6	30	0,1313
Aerosil <sup>®</sup> R 972	2,5	15	0,1419
Aeroxide <sup>®</sup> Alu C	1,5	180	0,1979
Aeroxide <sup>®</sup> TiO <sub>2</sub> P 25	2,4	180	0,1469
Aerosil <sup>®</sup> T 805	6,2	10	0,0492
Printex <sup>®</sup> 25	3,7	30	0,1149
Printex <sup>®</sup> 95	1,0	6	0,1303
Printex <sup>®</sup> G	11,0	720	0,1967

Tabelle 31.  
Oberflächenbelegungen  $\Theta$  zum Zeitpunkt des Zugspannungsminimums.

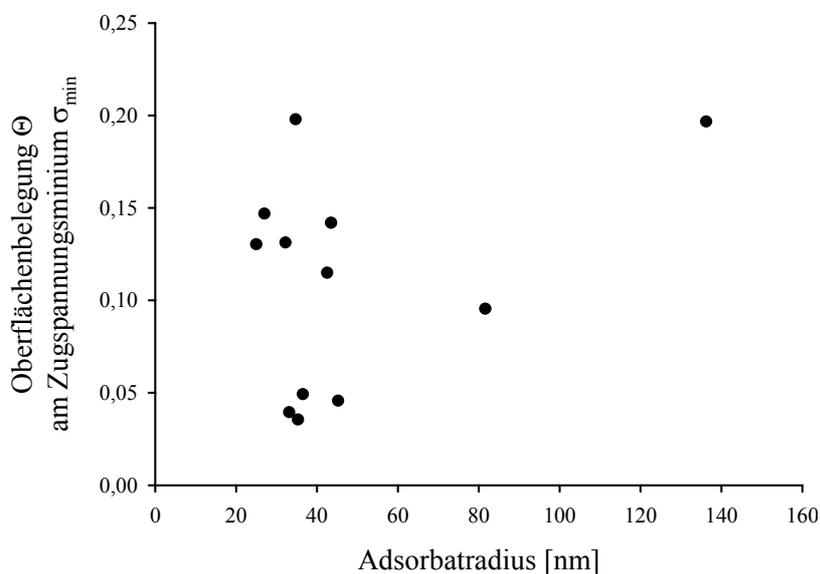


Abbildung 109.  
Fehlende Korrelation zwischen Oberflächenbelegung zum Zeitpunkt des Zugspannungsminimums und der Größe der Adsorbate.

## 10 Literaturverzeichnis

1. F. Podczeck, J. M. Newton und M. B. James. Variations in the adhesion force between a drug and carrier particles as a result of changes in the relative humidity of the air, *International Journal of Pharmaceutics*, 149 (1997), 151-160.
2. K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili und R. J. Full. Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99 (2002), 12252-12256.
3. K. Autumn und A. M. Peattie. Mechanisms of adhesion in geckos, *Integr. Comp. Biol.*, 42 (2002), 1081-1090.
4. J. N. Israelachvili. Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London, New York (1991).
5. J. Tomas und H. Schubert. Zum Fließverhalten von feuchten und leichtlöslichen Schüttgütern, *Verfahrenstechnik*, 1 (1983), 33-37.
6. A. W. Jenike. Storage and flow of solids, *Engin. Exp. Station Bull.*, 123 (1964).
7. D. Schulze. Zur Fließfähigkeit von Schüttgütern - Definition und Meßverfahren, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 67 (1995), 60-68.
8. R. Tawashi. Aerosil and the flow properties of powders, *Pharm. Ind.*, 25 (1963), 64-66.
9. R. Tawashi. Influence of Aerosil on powder behavior, *Pharm. Ind.*, 25 (1963), 655-658.
10. H. Sucker, P. Fuchs und P. Speiser. Pharmazeutische Technologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991).
11. T. M. Jones und N. Pilpel. Some physical properties of lactose and magnesia, *J. Pharm. Pharmacol.*, 17 (1965), 440-448.
12. B. H. Kaye, J. Gratton-Liimatainen und J. Lloyd. The effect of flowagents on the rheology of a plastic powder, *Part. Part. Syst. Charact.*, 12 (1995), 194-197.
13. M. Ramlakhan, C. Y. Wu und S. Watano. Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating parameters, *Powder Technology*, 112 (2000), 137-148.
14. R. Mei, H. Shang, J. F. Klausner und E. Kallman. A contact model for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders, *Kona*, 15 (1997), 132-140.
15. N. Pilpel. Some effects of moisture on the flow and cohesiveness of powders, *Chem. Aerosol News*, 41 (1970), 19-22.
16. R. Voigt. Pharmazeutische Technologie, Ullstein Mosby, Berlin (1992).
17. J. Weigand. Einfluß der Partikelgröße auf das Fließverhalten von pharmazeutischen Schüttgütern, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
18. Winopal Forschungsbedarf GmbH. Powder Flow Analyser, [www.winopal.com/Pulver\\_Rheometer/pulver\\_rheometer.html](http://www.winopal.com/Pulver_Rheometer/pulver_rheometer.html), (2003).

19. K. Kretzler. Eine neue Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaft von Schüttgütern, Dissertation, Universität Würzburg (2002).
20. A. Otsuka, K. Iida, K. Danjo und H. Sunada. Measurement of the adhesive force between particles of powdered materials and a glass substrate by means of the impact separation method. III. Effect of particle shape and surface asperity, *Chem. Pharm. Bull.*, 36 (1988), 741-749.
21. A. Otsuka, K. Iida, K. Danjo und H. Sunada. Measurements of the adhesive force between particles of powdered organic substances and a glass substrate by means of the impact separation method. II. Effect of addition of light anhydrous silicic acid on the adhesive force of potato starch, *Chem. Pharm. Bull.*, 33 (1985), 4054-4056.
22. A. Otsuka, K. Iida, K. Danjo und H. Sunada. Measurements of the adhesive force between particles of powdered organic substances and a glass substrate by means of the impact separation method. I. Effect of temperature, *Chem. Pharm. Bull.*, 31 (1983), 4483-4488.
23. A. D. Zimon. Adhesion of Dust and Powder, Kluwer Academic Publishers Group, New York (1969).
24. F. Podczec, J. M. Newton und M. B. James. Adhesion and friction between powders and polymer or aluminium surfaces determined by a centrifuge technique, *Powder Technology*, 83 (1995), 201-209.
25. K. K. Lam und J. M. Newton. Investigation of applied compression on the adhesion of powders to a substrate surface, *Powder Technology*, 65 (1991), 167-175.
26. K. Hein, Th. Hucke, M. Stintz und S. Ripperger. Analysis of adhesion forces between particles and wall based on the vibration method, *Part. Part. Syst. Charact.*, 19 (2002), 269-276.
27. T. Hucke, K. Hein, M. Stintz und S. Ripperger. Vibration method for measurement of adhesive forces between particles and walls, *Chemie Ingenieur Technik*, 74 (2002), 809-812.
28. R. Wicke. Haftkraftanalyse für verdichtete Schüttgüter aus Petrolkokos und Steinkohle, Dissertation, (1987).
29. A. Schweiger. Untersuchungen zum Fließverhalten feinkörniger Schüttgüter, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
30. T. Köhler, J. Tomas und H. Schubert. The influence of humidity on the flow behaviour of powders, *World Congress Particle Technology including 6. European Symposium on comminution, Nürnberg, 16. -18. April, 1986*, (1986), 203-211.
31. D. Schulze. Vergleich des Fliessverhaltens leicht fließender Schuettgueter, *Schuettgut*, 2 (1996), 347-356.
32. H. O. Kono, C. C. Huang und M. Xi. Function and mechanism of flow conditioners under various loading pressure conditions in bulk powders, *Powder Technology*, 63 (1990), 81-86.
33. D. Schulze. Flowability and time consolidation measurements using a ring shear tester, *Powder Handling & Processing*, 8 (1996), 221-226.
34. H. Rumpf. Zur Theorie der Zugfestigkeit von Agglomeraten bei Kraftübertragung an Kontaktpunkten, *Chem. -Ing. -Tech.*, 42 (1970), 538-540.

35. O. Molerus. Theory of yield of cohesive powders, *Powder Technology*, 12 (1975), 259-275.
36. D. Schulze. Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Ringschergerätes, *Aufbereit. -Tech.*, 35 (1994), 524-535.
37. I. Anstett. Untersuchungen zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln auf partikulärer Ebene, Dissertation, Universität Würzburg (2001).
38. H. Fukuzawa und S. Kimura. Cohesion of particulate solids, *Yakugaku Zasshi*, 92 (1972), 42-50.
39. E. Fukuoka, S. Kimura, M. Yamazaki und T. Tanaka. Cohesion of particulate solids. VI. Improvement of apparatus and application to measurement of cohesiveness at various levels of humidity, *Chem. Pharm. Bull.*, 31 (1983), 221-229.
40. P. C. Schmidt und R. Walter. Investigation of the cohesion behaviour of powders and their adhesion to a carrier by an electronic tensiometer, *Pharmazie*, 49 (1994), 183-187.
41. U. Sindel. Messung interpartikulärer Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie, Dissertation, Universität Würzburg (1999).
42. G. Binnig und C. F. Quate. Atomic force microscope, *Physical Review Letters*, 56 (1986), 930-933.
43. W. A. Ducker, T. J. Senden und R. M. Pashley. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope, *Nature (London, United Kingdom)*, 353 (1991), 239-241.
44. J. Tamayo, A. D. L. Humphrs und M. J. Miles. Piconewton regime dynamic force microscopy in liquid, *Applied Physics Letters*, 4 (2000), 582-584.
45. H. Schubert. Grundlagen des Agglomerierens, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 51 (1979), 266-277.
46. H. Schubert. Food particle technology. Part: Properties of particles and particulate food systems, *J. Food Eng.*, 6 (1987), 1-32.
47. I. Zimmermann. Pharmazeutische Technologie, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1998).
48. H. Rumpf. Die Wissenschaft des Agglomerierens, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 46 (1974), 1-11.
49. M. S. Mohammadi und N. Harnby. Bulk density modelling as a means of typifying the microstructure and flow characteristics of cohesive powders, *Powder Technology*, 92 (1997), 1-8.
50. E. C. Abdullah und D. Geldart. The use of bulk density measurements as flowability indicators, *Powder Technology*, 102 (1999), 151-165.
51. H. Rumpf. Grundlagen und Methoden des Granulierens, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 3 (1958), 144-158.
52. O. Molerus. Schüttgutmechanik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1985).
53. M. C. Coelho und N. Harnby. The effect of humidity on the form of water retention in a powder, *Powder Technology*, 20 (1978), 197-200.

54. E. Teunou und J. J. Fitzpatrick. Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability, *Journal of Food Engineering*, 42 (1999), 109-116.
55. M. A. E. Plinke, D. Leith, R. Hathaway und F. Löffler. Cohesion in granular materials, *Bulk Solids Handling*, 14 (1994), 101-106.
56. H. Krupp. Particle adhesion theory and experiment, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1 (1967), 111-239.
57. M. Chikazawa, T. Kanazawa und T. Yamaguchi. The role of adsorbed water on adhesion force of powder particles, *Kona*, 2 (1984), 54-61.
58. J. Visser. Particle adhesion and removal: a review, *Particulate Science and Technology*, 13 (1995), 169-196.
59. M. Pahl und R. Wicke. Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern, *Aufbereit. -Tech.*, 7 (1988), 371-380.
60. L. Bergstrom. Hamaker constants of inorganic materials, *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 (1997), 125-169.
61. H. C. Hamaker. The London-van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, 4 (1937), 1058-1072.
62. D. Tabor und F. R. S. Winterton. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces, *Proc. Roy. Soc. , Ser. A*, A 312 (1969), 435-450.
63. J. Visser. Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization, *Powder Technol.*, 58 (1989), 1-10.
64. H.-J. Butt, K.-H. Graf und M. Kappl. Physics and chemistry of interfaces, Wiley-VCH, Berlin (2003).
65. L. R. Fisher, R. A. Gamble und J. Middlehurst. The Kelvin equation and the capillary condensation of water, *Nature (London, United Kingdom)*, 290 (1981), 575-576.
66. L. M. Skinner und J. R. Sambles. Kelvin equation. Review, *J. Aerosol Sci.*, 3 (1972), 199-210.
67. J. C. Melrose. Applicability of the Kelvin equation to vapor/liquid systems in porous media, *Langmuir*, 5 (1989), 290-293.
68. M. M. Kohonen, N. Maeda und H. K. Christenson. Kinetics of Capillary Condensation in a Nanoscale Pore, *Physical Review Letters*, 82 (1999), 4667-4670.
69. L. R. Fisher und J. N. Israelachvili. Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci, *J. Colloid Interface Sci.*, 80 (1981), 528-541.
70. A. W. Adamson and A. P. Gast. Physical Chemistry of Surfaces, Wiley - Interscience, New York (1997).
71. H. K. Christenson. Adhesion between surfaces in undersaturated vapors - a reexamination of the influence of meniscus curvature and surface forces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 121 (1988), 170-178.
72. J. E. Curry und H. K. Christenson. Adsorption, Wetting, and Capillary Condensation of Nonpolar Fluids in Mica Slits, *Langmuir*, 12 (1996), 5729-5735.

73. R. E. Bolz and G. Tuve. Handbook of Tables for Applied Engineering Science, CRC Press, Cleveland, Ohio (1973).
74. N. L. Cross und R. G. Picknett. The effect of capillary liquid on the force of adhesion between spherical solid particles. Comment, *J. Colloid Interface Sci.*, 26 (1968), 247-249.
75. A. De Lazzer, M. Dreyer und H. J. Rath. Particle-Surface Capillary Forces, *Langmuir*, 15 (1999), 4551-4559.
76. Ch. Gerthsen and H. Vogel. Physik, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1997).
77. K. L. Johnson, K. Kendall und A. D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. Roy. Soc. , Ser. A*, 324 (1971), 301-313.
78. D. Tabor. Surface forces and surface interactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 58 (1977), 2-13.
79. B. J. Briscoe und S. S. Panesar. The effect of surface topography on the adhesion of poly(urethane-metal contacts, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 25 (1992), A20-A27.
80. H. A. Mizes. Surface roughness and particle adhesion, *Journal of Adhesion*, 51 (1995), 155-165.
81. J. A. Greenwood und J. B. P. Williamson. Contact of nominally flat surfaces, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 295 (1966), 300-319.
82. J. Czarnecki und T. Dabros. Attenuation of the van der Waals attraction energy in the particle/semi-infinite medium system due to the roughness of the particle surface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 78 (1980), 25-30.
83. J. Czarnecki und V. I. Ichenskii. The van der Waals attraction energy between unequal rough spherical particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 98 (1984), 590-591.
84. H. Y. Xie. The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles, *Powder Technology*, 94 (1997), 99-108.
85. Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh und B. M. Moudgil. Adhesion between nanoscale rough surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 232 (2000), 17-24.
86. Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh und B. M. Moudgil. Adhesion between nanoscale rough surfaces. Part I: Role of asperity geometry, *Journal of Colloid and Interface Science*, 232 (2000), 10-16.
87. K. Fuller und F. Tabor. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, A 345 (1975), 327-342.
88. H. Rumpf. The strength of granules and agglomerates, *Agglomeration Intern. Symp. Philadelphia, Pa.*, (1962), 379-418.
89. H. Rumpf. Particle Technology, Chapman & Hall, London (1990).
90. D. M. Schaefer, M. Carpenter, B. Gady, R. Reinfenberger, L. P. DeMejo und D. S. Rimai. Surface roughness and its influence on particle adhesion using atomic force techniques, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 9 (1995), 1049-1062.

91. B. V. Derjaguin. Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, *Kolloid-Zeitschrift*, 69 (1934), 155-164.
92. K. Meyer und I. Zimmermann. Effect of glidants in binary powder mixtures on a particulate level, *Powder Technology*, submitted for publication (2002).
93. K. Meyer. Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel, Dissertation, Universität Würzburg (2003).
94. I. Zimmermann, M. Eber und K. Meyer. Nanomaterials as flow regulators in dry powders, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, (2004).
95. T. Dabros und T. G. M. Van de Ven. A direct method for studying particle deposition onto solid surfaces, *Colloid and Polymer Science*, 261 (1983), 694-707.
96. Z. Adamczyk, P. Warszynski, L. Szyk-Warszynska und P. Weronki. Role of convection in particle deposition at solid surfaces, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 165 (2000), 157-187.
97. G. A. Bornzin und I. F. Miller. The kinetics of protein adsorption on synthetics and modified natural surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 86 (1982), 539-558.
98. Z. Adamczyk. Kinetics of Diffusion-Controlled Adsorption of Colloid Particles and Proteins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 229 (2000), 477-489.
99. C. A. Johnson und A. M. Lenhoff. Adsorption of charged latex particles on mica studied by atomic force microscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, 179 (1996), 587-599.
100. M. Semmler, E. K. Mann, J. Ricka und M. Borkovec. Diffusional Deposition of Charged Latex Particles on Water-Solid Interfaces at Low Ionic Strength, *Langmuir*, 14 (1998), 5127-5132.
101. Z. Adamczyk, B. Siwek, M. Zembala und P. Belouschek. Kinetics of localized adsorption of colloid particles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 48 (1994), 151-280.
102. Z. Adamczyk und P. Weronki. Application of the DLVO theory for particle deposition problems, *Advances in Colloid and Interface Science*, 83 (1999), 137-226.
103. B. Widom. Some topics in the theory of fluids, *Journal of Chemical Physics*, 39 (1963), 2808-2812.
104. B. Widom. Random sequential addition of hard spheres to a volume, *Journal of Chemical Physics*, 44 (1965), 3888-3894.
105. J. Toth. Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis, Marcel Dekker, New York (2002).
106. P. Schaaf und J. Talbot. Surface exclusion effects in adsorption processes, *Journal of Chemical Physics*, 91 (1989), 4401-4409.
107. S. M. Ricci, J. Talbot, G. Tarjus und P. Viot. Random sequential adsorption of anisotropic particles. II. Low coverage kinetics, *Journal of Chemical Physics*, 97 (1992), 5219-5228.
108. J. W. Evans. Random and cooperative sequential adsorption, *Reviews of Modern Physics*, 65 (1993), 1281-1329.

109. J. Talbot, G. Tarjus, P. R. Van Tassel und P. Viot. From car parking to protein adsorption: an overview of sequential adsorption processes, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 165 (2000), 287-324.
110. E. L. Hinrichsen, J. Feder und T. Joessang. Geometry of random sequential adsorption, *Rep. Ser. - Univ. Oslo, Inst. Phys.*, (1986), 44.
111. J. Feder. Random sequential adsorption, *Journal of Theoretical Biology*, 87 (1980), 237-254.
112. Y. Pomeau. Some asymptotic estimates in the random parking problem, *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 13 (1980), L193-L196.
113. R. H. Swendsen. Dynamics of random sequential adsorption, *Physical Review A*, 24 (1981), 504-508.
114. P. Viot, G. Tarjus, S. M. Ricci und J. Talbot. Random sequential adsorption of anisotropic particles. I. Jamming limit and asymptotic behavior, *Journal of Chemical Physics*, 97 (1992), 5212-5218.
115. G. Gassner. Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1973).
116. Cerestar Deutschland GmbH. Analysenzertifikat: Maisstärke Cerestar GL 03406, (2002).
117. E. Shotton und N. Harb. The effect of humidity and temperature on the cohesion of powders, *J. Pharm. Pharmacol.*, 18 (1966), 175-178.
118. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Synthetische Kieselsäuren als Fließhilfsmittel und Trägersubstanz, Nummer 31, (2002).
119. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Grundlagen von Aerosil<sup>®</sup>, Nummer 11, (1998).
120. Degussa AG. Was ist Ruß?, (1996).
121. D. Chulia, M. Deleuil und Y. Pourcelot. Powder Technology and Pharmaceutical Processes, Elsevier (1994).
122. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Zur Bedeutung und Existenz von Primärteilchen bei hochdispersen Stoffen, Nummer 60, (1984).
123. A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glimac, B. H. Kear und R. D. Hunt. On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis, *Nanostructured Mat.*, 112 (1999), 545-552.
124. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Aerosil<sup>®</sup>, Aluminiumoxid C und Titandioxid P 25 für Katalysatoren, Nummer 72, (1981).
125. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Hydrophobes Aerosil<sup>®</sup> - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Nummer 6, (1998).
126. Degussa AG. Aerosil<sup>®</sup> invented to improve, [www1.sivento.com/wps3/portal/sivento/](http://www1.sivento.com/wps3/portal/sivento/), (2003).
127. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Zur Bedeutung und Existenz von Primärteilchen bei hochdispersen Stoffen, Nummer 60, (1984).
128. Degussa AG. Spezifikation Aerosil<sup>®</sup> OX 50, (2003).

129. Degussa AG. Spezifikation Aerosil<sup>®</sup> R 812, (1998).
130. Degussa AG. Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Aerosil<sup>®</sup> R 812, (2003).
131. Degussa AG. Spezifikation Aerosil<sup>®</sup> R 805, (1998).
132. Degussa AG. Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Aerosil<sup>®</sup> R 805, (2003).
133. Degussa AG. Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Aerosil<sup>®</sup> R 972, (2003).
134. Degussa AG. Aerosil<sup>®</sup> - Pyrogene Kieselsäuren, (2001).
135. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Steuerung der Fließeigenschaften von Lacken mit neuen hydrophoben Aerosil<sup>®</sup>-Typen, Nummer 53, (1993).
136. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Hydrophobe Aerosil<sup>®</sup>-Typen und ihr Einsatz in der Lackindustrie, Nummer 18, (2000).
137. Degussa AG. TI Technische Information Titandioxid: Hochdisperses Titandioxid für Sonnenschutzmittel, (1996).
138. J. Mathias und G. Wannemacher. Basic characteristics and applications of aerosil. 30. The chemistry and physics of the aerosil surface, *J. Colloid Interface Sci.*, 125 (1988), 61-68.
139. Degussa AG. Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Aeroxide<sup>®</sup> Alu C, (2003).
140. Degussa AG. Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25, (2003).
141. W. A. Ritschel. Über den Einsatz von Antistatica bei Haufwerken in der pharmazeutischen Verfahrenstechnik, *Pharm. Ind.*, 28 (1966), 689-694.
142. K. Klein. Principles and applications of silicic acid prepared by flame hydrolysis. IV. Aerosil for improvement of the flow behavior of powders, *Chem. -Tech. Ind.*, 64 (1968), 849-858.
143. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Hochdisperse Metalloxide nach dem Aerosil<sup>®</sup> - Verfahren, Nummer 56, (1989).
144. Degussa AG. Physikalisch-chemische Kenndaten: Furnaceruße, (2000).
145. Degussa AG. Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Printex<sup>®</sup> 25, (1997).
146. Degussa AG. Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Printex<sup>®</sup> 95, (1997).
147. Degussa AG. Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Printex<sup>®</sup> G, (1997).
148. Degussa AG. Schriftenreihe Pigmente: Eigenschaften von Pigmentrußen und Methoden zu ihrer Charakterisierung, Nummer 14, (2000).
149. Degussa AG. Degussa - Fillers and Pigments, [www.degussa-fp.com/de.html](http://www.degussa-fp.com/de.html), (2003).
150. L. Qi, D. L. Feke und I. Manas-Zloczower. Influence of aggregate structure and matrix infiltration of the dispersion behavior of carbon black agglomerates, *Rubber Chem. Technol.*, 65 (1995), 836-841.
151. Degussa AG. Neuwertung von Industrierußen durch IARC, (1996).

152. L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *Journal of Research of the National Institute of Standards - A. Physics and Chemistry*, 81A (1976), 89-96.
153. D. M. Ruthven, M. Hussain und R. Desai. Adsorption of water vapour on activated alumina, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 80 (1993), 545-552.
154. L. N. Bell and T. P. Labuza. Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use, Eagan Press, St. Paul, Minnesota (2000).
155. G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg und J. Israelachvili. Interactions of silica surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 165 (1994), 367-385.
156. C. van den Berg. Development of B.E.T.-like models for sorption of water on foods, theory and relevance., (1985) 119-131.
157. Krüss GmbH. Produktinformation Tropfenkonturanalyse-System G10/DSA10, (2003).
158. A. W. Neumann und R. J. Good. Techniques of measuring contact angles [in surface studies], *Surface and Colloid Science*, 11 (1979), 31-91.
159. F. Fowkes. Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles, and heats of immersion, *Advances in Chemistry Series*, 43 (1964), 99-111.
160. F. M. Fowkes. Attractive forces at interfaces, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington, D. C. )*, 56 (1964), 40-52.
161. C. J. Van Oss, R. J. Good und M. K. Chaudhury. Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, *Langmuir*, 4 (1988), 884-891.
162. C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury und R. J. Good. Monopolar surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 28 (1987), 35-64.
163. C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury und R. J. Good. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, 88 (1988), 927-941.
164. L. A. Girifalco und R. J. Good. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957), 904-909.
165. R. J. Good und L. A. Girifalco. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data, *Journal of Physical Chemistry*, 64 (1960), 561-565.
166. F. M. Fowkes. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces, *Journal of Physical Chemistry*, 66 (1962), 382.
167. C. J. Van Oss, R. J. Good und M. K. Chaudhury. The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 111 (1986), 378-390.
168. M. Morra, E. Occhiello und F. Garbassi. Effect of surface treatment on the Hamaker constant of intermediate modulus carbon fibers, *Colloid and Polymer Science*, 270 (1992), 58-63.
169. S. Wu. Polymer interface and adhesion, Dekker, New York (1982).

170. D. B. Hough und L. R. White. The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena, *Advances in Colloid and Interface Science*, 14 (1980), 3-41.
171. V. A. Parsegian und G. H. Weiss. Spectroscopic parameters for computation of van der Waals forces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 81 (1981), 285-289.
172. C. Caramella, F. Ferrari und M. C. Bonferoni. Characterization of particle swelling of materials of pharmaceutical interest, *Particle & Particle Systems Characterization*, 7 (1990), 131-135.
173. R. H. Harris und O. Banasik. A further inquiry regarding effect of electrolytes on swelling of cereal starches, *Food Research*, 13 (1948), 70-81.
174. G. R. Ziegler, D. B. Thompson und J. Casasnovas. Dynamic measurement of starch granule swelling during gelatinization, *Cereal Chemistry*, 70 (1993), 247.
175. F. Schierbaum und K. Taeufel. The hydration of starch. VIII. The swelling of starch of different water content in pyridine-water mixtures, *Stärke*, 15 (1963), 93-98.
176. J. A. Barreiro, S. Fernandez und A. J. Sandoval. Water sorption characteristics of six row barley malt (*hordeum vulgare*), *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 36 (2003), 37-42.
177. C. Washington und T. Sizer. Stability of TPN mixtures compounded from Lipofundin S and Aminoplex amino-acid solutions: Comparison of laser diffraction and Coulter counter droplet size analysis, *International Journal of Pharmaceutics*, 83 (1992), 227-231.
178. U. Koenig. Analysis of particle size distribution with simultaneous detection of single particles - a contradiction?, *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 47 (2003), 356-357.
179. Beckman Coulter. Produktinformation Multisizer<sup>®</sup> 3 Coulter Counter<sup>®</sup>, (2003).
180. A. Schweiger und I. Zimmermann. A new approach for the measurement of the tensile strength of powders, *Powder Technology*, 101 (1999), 7-15.
181. Physik Instrumente GmbH & Co. Operating Manual MS 38 E, (1996).
182. Wipotech GmbH. Technische Dokumentation Wägezelle Baureihe ZER, (1996).
183. D. A. Bonnell. Scanning probe microscopy and spectroscopy, Wiley-VCH Verlag GmbH, New York (2000).
184. Ch. H. Messerschmidt. Meso- und Nanostrukturierung von Oberflächen mit supramolekularen Aggregaten und deren Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop, Dissertation, (1999).
185. S. B. C. Veeco Metrology Group. Command Reference Manual - Software Version 5.12 Rev. B, (2002).
186. S. B. C. Veeco Metrology Group. Scanning Probe Microscopy - Training Notebook, (2001).
187. M. Jaschke und H. J. Butt. Height calibration of optical level atomic force microscopes by simple laser interferometry, *Review of Scientific Instruments*, 66 (1995), 1258.
188. F. Jensen. z calibration of the atomic force microscope by means of a pyramidal tip, *Review of Scientific Instruments*, 64 (1993), 2595-2597.

189. O. P. Behrend, F. Oulevey, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, G. Gremaud und N. A. Burnham. Intermittent contact. Tapping or hammering?, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, *A66* (1998), S219-S221.
190. F. Dubourg und J. P. Aime. Role of the adhesion between a nanotip and a soft material in tapping mode AFM, *Surface Science*, *466* (2000), 137-143.
191. Y. Ebenstein, E. Nahum und U. Banin. Tapping Mode Atomic Force Microscopy for Nanoparticle Sizing: Tip-Sample Interaction Effects, *Nano Letters*, *2* (2002), 945-950.
192. R. Garcia und A. San Paulo. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, *60* (1999), 4961-4967.
193. A. Knoll, R. Magerle und G. Krausch. Tapping Mode Atomic Force Microscopy on Polymers: Where Is the True Sample Surface?, *Macromolecules*, *34* (2001), 4159-4165.
194. A. Kuhle, A. H. Sorensen und J. Bohr. Role of attractive forces in tapping tip force microscopy, *Journal of Applied Physics*, *81* (1997), 6562-6569.
195. C. Moller, M. Allen, V. Elings, A. Engel und D. J. Muller. Tapping-mode atomic force microscopy produces faithful high-resolution images of protein surfaces, *Biophysical Journal*, *77* (1999), 1150-1158.
196. D. Sarid, J. P. Hunt, R. K. Workman, X. Yao und C. A. Peterson. The role of adhesion in tapping-mode atomic force microscopy, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, *A66* (1998), S283-S286.
197. J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Moeller, R. G. Winkler, P. Reineker und O. Marti. Tapping Scanning Force Microscopy in Air - Theory and Experiment, *Langmuir*, *13* (1997), 4699-4703.
198. L. Zitzler, S. Herminghaus und F. Mugele. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, *66* (2002), 155436-1-155436/8.
199. R. D. Jaggi, A. Franco-Obregon, P. Studerus und K. Ensslin. Detailed analysis of forces influencing lateral resolution for Q-control and tapping mode, *Appl. Phys. Lett.*, *79* (2001), 135-137.
200. T. Kowalewski. New directions in tapping mode AFM of polymers: towards full control of tip-sample forces and superior resolution, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, *41* (2000), 1480.
201. J. L. Hutter und J. Bechhoefer. Calibration of atomic-force microscope tips, *Review of Scientific Instruments*, *64* (1993), 1868-1873.
202. S. N. Magonov, V. Elings und M. H. Whangbo. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy, *Surface Science*, *375* (1997), L385-L391.
203. G. Bar, R. Brandsch und M.-H. M. H. Whangbo. Correlation between frequency-sweep hysteresis and phase imaging instability in tapping mode atomic force microscopy, *Surface Science*, *436* (1999), L715-L723.
204. G. Bar, R. Brandsch und M. H. Whangbo. Description of the frequency dependence of the amplitude and phase angle of a silicon cantilever tapping on a silicon substrate by the harmonic approximation, *Surface Science*, *411* (1998), L802-L809.

205. M. H. Whangbo, G. Bar und R. Brandsch. Description of phase imaging in tapping mode atomic force microscopy by harmonic approximation, *Surface Science*, *411* (1998), L794-L801.
206. A. Noy, C. H. Sanders, D. V. Vezenov, S. S. Wong und C. M. Lieber. Chemically-Sensitive Imaging in Tapping Mode by Chemical Force Microscopy: Relationship between Phase Lag and Adhesion, *Langmuir*, *14* (1998), 1508-1511.
207. D. Sarid, T. G. Ruskell, R. K. Workman und D. Chen. Driven nonlinear atomic force microscopy cantilevers: from noncontact to tapping modes of operation, *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures*, *14* (1996), 864-867.
208. B. B. Sauer, R. S. McLean und R. R. Thomas. Tapping Mode AFM studies of nano-phases on fluorine-containing polyester coatings and octadecyltrichlorosilane monolayers, *Langmuir*, *14* (1998), 3045-3051.
209. A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht und C. F. Quate. Forces in atomic force microscopy in air and water, *Applied Physics Letters*, *54* (1989), 2651-2653.
210. B. Cappella und G. Dietler. Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surface Science Reports*, *34* (1999), 1-104.
211. J. W. G. Tyrrell und J. A. S. Cleaver. Development of an instrument for measuring inter-particle forces, *Advanced Powder Technology*, *12* (2001), 1-15.
212. H.-J. Butt und M. Jaschke. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy, *Nanotechnology*, *6* (1995), 1-7.
213. J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek und P. K. Hansma. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy, *Review of Scientific Instruments*, *64* (1993), 403-405.
214. C. T. Gibson, B. L. Weeks, J. R. I. Lee, C. Abell und T. Rayment. A nondestructive technique for determining the spring constant of atomic force microscope cantilevers, *Review of Scientific Instruments*, *72* (2001), 2340-2343.
215. C. T. Gibson, G. S. Watson und S. Myhra. Scanning force microscopy - calibrative procedures for best practice, *Scanning*, *19* (1997), 564-581.
216. J. E. Sader, I. Larson, P. Mulvaney und L. R. White. Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers, *Review of Scientific Instruments*, *66* (1995), 3789-3798.
217. J. E. Sader, J. W. M. Chon und P. Mulvaney. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers, *Rev. Sci. Instrum.*, *70* (1999), 3967-3969.
218. T. Thundat, R. J. Warmack, G. Y. Chen und D. P. Allison. Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers, *Applied Physics Letters*, *64* (1994), 2894-2896.
219. M. Kappl und H. J. Butt. The colloidal probe technique and its application to adhesion force measurements, *Particle & Particle Systems Characterization*, *19* (2002), 129-143.
220. W. A. Ducker, T. J. Senden und R. M. Pashley. Measurement of forces in liquids using a force microscope, *Langmuir*, *8* (1992), 1831-1836.

221. L. O. Heim, J. Blum, M. Preuss und H. J. Butt. Adhesion and Friction Forces between Spherical Micrometer-Sized Particles, *Physical Review Letters*, 83 (1999), 3328-3331.
222. U. Sindel und I. Zimmermann. Measurement of interaction forces between individual powder particles using an atomic force microscope, *Powder Technology*, 117 (2001), 247-254.
223. D. J. Taatjes, A. S. Quinn, M. R. Lewis und E. G. Bovill. Quality assessment of atomic force microscopy probes by scanning electron microscopy: correlation of tip structure with rendered images, *Microscopy Research and Technique*, 44 (1999), 312-326.
224. J. Vesenka, S. Manne, R. Giberson, T. Marsh und E. Henderson. Colloidal gold particles as an incompressible atomic force microscope imaging standard for assessing the compressibility of biomolecules, *Biophysical Journal*, 65 (1993), 992-997.
225. C. Odin, J. P. Aime, Z. El Kaakour und T. Bouhacina. Tip's finite size effects on atomic force microscopy in the contact mode: simple geometrical considerations for rapid estimation of apex radius and tip angle based on the study of polystyrene latex balls, *Surface Science*, 317 (1994), 321-340.
226. T. Thundat, X. Y. Zheng, S. L. Sharp, D. P. Allison, R. J. Warmack, D. C. Joy und T. L. Ferrell. Calibration of atomic force microscope tips using biomolecules, *Scanning Microscopy*, 6 (1992), 903-910.
227. K. L. Westra und D. J. Thomson. The microstructure of thin films observed using atomic force microscopy, *Thin Solid Films*, 257 (1995), 15-21.
228. K. L. Westra und D. J. Thomson. Atomic force microscope tip radius needed for accurate imaging of thin film surfaces, *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 12 (1994), 3176-3181.
229. L. S. Dongmo, J. S. Villarrubia, S. N. Jones, T. B. Renegar, M. T. Postek und J. F. Song. Experimental test of blind tip reconstruction for scanning probe microscopy, *Ultramicroscopy*, 85 (2000), 141-153.
230. S. Dongmo, J. S. Villarrubia, S. N. Jones, T. B. Renegar, M. T. Postek und J. F. Song. Tip characterization for scanning probe microscope width metrology, *AIP Conference Proceedings*, 449 (1998), 843-848.
231. J. S. Villarrubia. Morphological estimation of tip geometry for scanned probe microscopy, *Surface Science*, 321 (1994), 287-300.
232. J. S. Villarrubia. Scanned probe microscope tip characterization without calibrated tip characterizers, *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 14 (1996), 1518-1521.
233. J. S. Villarrubia. Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 102 (1997), 425-454.
234. J. D. Kiely und D. A. Bonnell. Quantification of topographic structure by scanning probe microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 15 (1997), 1483-1493.
235. R. J. Colton, A. Engel und J. Frommer. Procedures in scanning probe microscopies, John Wiley & Sons, New York (1998).
236. N. A. Burnham, R. J. Colton und H. M. Pollock. Interpretation of force curves in force microscopy, *Nanotechnology*, 4 (1993), 64-80.

237. N. A. Burnham, R. J. Colton und H. M. Pollock. Interpretation issues in force microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 9 (1991), 2548-2556.
238. F. K. Dey, J. A. S. Cleaver und P. A. Zhdan. Atomic force microscopy study of adsorbed moisture on lactose particles, *Advanced Powder Technology*, 11 (2000), 401-413.
239. C. M. Mate, M. R. Lorenz und V. J. Novotny. Atomic force microscopy of polymeric liquid films, *Journal of Chemical Physics*, 90 (1989), 7550-7555.
240. Zentrum für angewandte Forschung und Technologie an der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (FH). Akustischer Gasfeuchtesensor, [www.htw-dresden.de/fe/zipser/zi\\_gas.htm](http://www.htw-dresden.de/fe/zipser/zi_gas.htm), (2003).
241. L. Zipser. Dokumentation: Fluidisch-akustischer Feuchtesensor, (2003).
242. U. Köster. Massenbilanzierung einer Wirbelschichtgranulierung, Dissertation, Universität Würzburg (2002).
243. M. J. Rosen. Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley-Interscience, New York (1978).
244. M. J. Rosen. Relationship of structure to properties in surfactants: II. Efficiency in surface and interfacial tension reduction, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 51 (1974), 461-465.
245. M. J. Rosen. The relationship of structure to properties in surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 56 (1976), 320-327.

## Lebenslauf

---

<b>Persönliche Angaben:</b>	Marcus Eber geboren am 30.09.1974 in Oettingen i. Bay.  Familienstand: ledig
<b>Schulbildung:</b>	1981-1985      Grundschule Schillerstraße, Nördlingen  1985-1994      Theodor-Heuss-Gymnasium, Nördlingen Abschluß mit der allgemeinen Hochschulreife
<b>Zivildienst:</b>	Okt. 1994      Bayerisches Rotes Kreuz – KV Nordschwaben bis Dez. 1995      beim Blutspendedienst Donauwörth
<b>Studium:</b>	1995-2000      Studium der Pharmazie an der Bayerischen Julius- Maximilians-Universität Würzburg  Mai 2000      2. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung  Mai 2000      Praktische Ausbildung bei der ASTA Medica AG bis Okt. 2000      (Galenische Entwicklung und Klinikmuster-Herstellung) in Frankfurt am Main  Nov. 2000      Praktische Ausbildung in der Struwelpeter-Apotheke in bis April 2001      Frankfurt am Main  Juni 2001      3. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung  Juni 2001      Approbation als Apotheker
<b>Promotion:</b>	ab Juli 2001      Aufnahme der Promotionsarbeit „Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließ- regulierungsmitteln“ bei Prof. Dr. I. Zimmermann am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie der Universität Würzburg im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Handhabung hochdispenser Pulver“ (SPP 1062) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).