

# **Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Fließeigenschaften von kohäsiven Schüttgütern**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

## **Doktoringenieurin**

**(Dr.-Ing.)**

von M. Sc. Zinaida Ivanova Todorova  
geb. am 11.04.1988 in Kardzhali, Bulgarien

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:	Prof. Dr.-Ing. Frank Beyrau	(Vorsitz)
	Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler	(Gutachter)
	Prof. Dr.-Ing. Manja Krüger	(Gutachter)
	Prof. Dr.-Ing. Dietmar Schulze	(Gutachter)

eingereicht am: 19.06.2017

Promotionskolloquium am: 16.10.2017



© docupoint Verlag || Otto-von-Guericke-Allee 14 || 39179 Barleben

ISBN 978-3-86912-137-6

**Autor**            ZinaidaTodorova  
**Titel**             Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Fließeigenschaften von  
                         kohäsiven Schüttgütern  
**Layout**          ZinaidaTodorova  
**Umschlag**       Marco Borchardt  
**Druck**            docupoint GmbH, 2017

Alle Rechte vorbehalten.

Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung der docupoint GmbH reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme, verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Jürgen Tomas<sup>†</sup> bedanken, für die Möglichkeit diese Dissertation an seinem Lehrstuhl zu bearbeiten. Das in mich gesetzte Vertrauen, seine zahlreichen Anregungen, Hinweise und seine fachliche Unterstützung ermöglichten die erfolgreiche Bearbeitung dieses Forschungsvorhabens. Ohne ihn wäre das nicht möglich gewesen, ich hoffe ihm hätte diese Arbeit gefallen.

Mein weiterer Dank gilt Frau Prof. Dr. rer. nat. Franziska Scheffler, Inhaberin des Lehrstuhls für Technischen Chemie des Chemischen Institutes der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg sowie Frau Prof. Dr.-Ing. habil. Manja Krüger, Professorin für Werkstoffmechanik an der Rheinisch-Westfälischen technischen Hochschule Aachen und Abteilungsleiterin Werkstoffmechanik am Forschungszentrum Jülich, die am Ende der Arbeit die Betreuung und die Begutachtung übernommen haben. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dietmar Schulze für seine Unterstützung und für die Bereitschaft zur Begutachtung der Dissertation.

Des Weiteren gilt mein Dank den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Mechanische Verfahrenstechnik für die Unterstützung und gute Zusammenarbeit. In diesem Zusammenhang möchte ich mich speziell bei Katja Mader-Arndt für die schöne und spannende Zusammenarbeit, für die schöne Atmosphäre im Büro, für die Unterstützung, für die fachlichen Diskussionen und besonders für das Korrekturlesen bedanken. Katja, was hätte ich nur ohne dich gemacht. Ich möchte mich zudem noch bei Herrn Dr. Werner Hintz für die Betreuung und Hilfe bei der Lösung wissenschaftlicher Probleme bedanken. Herrn Dr. rer. nat. Sergej Aman, Herrn Dr.-Ing. Andreas Schlinkert, Zheni Radeva, Madeleine Ruhbaum, Nicolle Degen, Peter Siebert, Talea Hopf, Michael Trüe und Eduard Lukas möchte ich für die tolle Zusammenarbeit und für die Diskussionen und Unterstützung danken. Meiner HiWine Steffi Wünsche, die mich die meiste Zeit begleitet hat, möchte ich für die Hilfe bei der Durchführung der Experimente und für die interessanten Diskussionen danken. Ich bedanke mich ebenso bei allen weiteren beteiligten wissenschaftlichen Hilfskräften für die durchgeführten Experimente und gute Zusammenarbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsschwerpunktes „PiKo – Partikel im Kontakt“. Weiterhin danke ich dem Graduiertenkolleg 1554 „Micro-Macro-Interactions in Structured Media and Particle Systems“.

Von ganzem Herzen bedanke ich mich bei meinem Mann Todor Todorov. Ohne seine Unterstützung und seinen Rückhalt wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Außerdem gilt mein besonderer Dank meinen Eltern und meinen Freunden, die mich ebenso die ganze Zeit unterstützt haben. Das hat mir viel Kraft gegeben.

## Kurzfassung

Feine, ultrafeine und nanodisperse Materialien finden eine breite Anwendung in vielen Bereichen der Industrie. Aufgrund von starken Haftkräften, die die Gewichtskräfte über mehrere Größenordnungen überschreiten, besitzen diese Materialien aber ein großes Haftpotential, welches ihre Fließfähigkeit verschlechtert und zu Schwierigkeiten bei der Handhabung führt. Um dieses Problem zu lösen, müssen die Anziehungskräfte überwunden werden. Dies kann durch Einführung externer Energien, die aber anwendungsbegrenzt sind und keinen dauerhaften Einfluss auf die Hafteigenschaften haben, oder aber durch eine gezielte Gestaltung der Oberfläche, wodurch die Haftkräfte direkt reduziert werden können, erreicht werden.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit richtete sich auf die Herstellung von Hybridpartikeln mit einer maßgeschneiderten Oberfläche und die Untersuchung des Einflusses, den die Modifizierung der Oberfläche auf die Fließeigenschaften dieser Hybridpartikelsysteme ausübt. Die Oberflächen-gestaltung erfolgte zum einen durch die Anbindung hydrophober organischer Substanzen, die die Reduktion der Oberflächenenergie zum Ziel hatten, und zum anderen durch Beschichtung mit nanoskaligen Partikeln, um die Oberflächenrauigkeit zu modifizieren. Durch die Verwendung von Nanopartikelsystemen mit einem bestimmten Modellkontaktverhalten wurde der Einfluss des mechanischen Verhaltens der erzeugten Nanorauigkeiten auf das Fließverhalten der Partikel untersucht. Die Beurteilung der Fließeigenschaften erfolgte mit Hilfe der Ringscherversuche.

Die Untersuchungen zeigten, dass beide Ansätze zur Reduktion der Oberflächenhaftkräfte führten und die Fließfähigkeit der Partikel verbessert wurde. Die fließverbessernde Wirkung der hydrophoben Substanzen hat eine Abhängigkeit von der Schichtdicke gezeigt. Durch Erhöhung der Schichtdicken kommt es zu einer scherinduzierten Verhakung der hydrophoben Ketten, wodurch die Fließfähigkeit beeinträchtigt wird. Deshalb wird für eine optimale Wirkung der Silane die Herstellung dünner Beschichtungen empfohlen. Weiterhin wurde gezeigt, dass alle Rauigkeiten die Haftkräfte reduzieren, allerdings die mechanischen Eigenschaften der Rauigkeiten eine wesentliche Rolle spielen. Rauigkeiten aus weichen Polymerwerkstoffen werden leicht abgeplattet, wodurch sich das Haftpotential enorm erhöht und eine Verschlechterung des Fließverhaltens zustande kommt. Bei Rauigkeiten aus harten (anorganischen) Materialien ist der Rauigkeitsdurchmesser der wesentliche Parameter, der die Fließfähigkeit bestimmt. Bei einem kleinen Rauigkeitsdurchmesser im Vergleich zu der Trägerpartikelgröße können kohäsive Materialien, wie das  $\text{TiO}_2$ , als Fließhilfsmittel eingesetzt werden.

Mittels eines modell-gestützten Mikro-Makro-Überganges wurden aus den Scherversuchen die mikromechanischen Haft- und Kontakteigenschaften der oberflächenmodifizierten Partikel bestimmt, welches zu einem besseren Verständnis der makroskopischen Fließeigenschaften dieser Pulver beigetragen hat. Die Ergebnisse bilden einen Beitrag zur Produktgestaltung und sollen die Herstellung von Hybridpartikeln mit kontrollierten Funktionalitäten und steuerbaren Fließ- und Hafteigenschaften ermöglichen.

## Abstract

Fine, ultrafine and nanodisperse materials have a wide application in many industries. Easily adhesive these materials can be difficult to handle, as the strong adhesive forces, which exceed the gravitational forces over several orders of magnitude, impair their flowability. To solve this problem, the interparticle attraction forces have to be overcome. This can be achieved in two ways: by the introduction of external energies, which are limited in application and do not have a permanent influence on the adhesion properties, or by targeted design of the particles' surface, whereby the adhesive forces can be directly reduced.

The current work is focused on the production of hybrid particles with a tailor-made surface and the investigation of the influence of the surface modifications on the flow properties of the produced hybrid particle systems. The surface was modified in two ways first, by attaching hydrophobic organic substances in order to alter the surface energy and second by coating with nanoscale particles to modify the surface roughness. Nanoparticle systems with a specific model contact behavior were applied to investigate the influence of the mechanical behavior of the produced nano-asperities on the flow behavior of the particles. The assessment of the flow characteristics was carried out with the aid of the ring shear test.

The investigations showed that both approaches reduce the surface forces and improve the flowability of the modified particles. The flow-improving effect of the hydrophobic substances depends on the thickness of the coating layer. The increase of the layer thickness results in a shear-induced interlocking of the hydrophobic chains ultimately undermining particles' flowability. Thus, thin coating layers are recommended for the optimum flow enhancement effect of the hydrophobic substances. Further, it was shown that particle surface roughnesses in nanoscopic scale reduce the adhesive forces, but their mechanical properties play an important role for the modified particles' flowability. Asperities comprised of soft polymer materials are easily flattened, which increases substantially the adhesion potential and deteriorates the flow behavior. Whereas, for roughness from rigid (inorganic) materials the roughness diameter is an essential parameter determining the flowability. Cohesive materials, such as  $\text{TiO}_2$ , can be used as flow enhancers but only if their diameter is small compared to the diameter of the carrier particles.

The micromechanical adhesion and contact properties of the surface-modified particles were determined from the shear tests by means of a model-based reverse micro-macro transition. The determination of the micromechanical properties helps to better understand the flow properties of the modified powders on macroscopic level.

These results are contributing to the product design and should enable the production of hybrid particles with controlled functionalities and controllable flow and adhesion properties.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>1. Einleitung und Zielstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1. Haftkräfte zwischen feinen Partikeln .....	4
2.1.1 Oberflächen- und Feldkräfte im Partikelkontakt .....	4
2.1.1.1 Van-der-Waals-Kräfte .....	4
2.1.1.2 Elektrostatische und magnetische Kräfte .....	5
2.1.2 Materialbrücken zwischen kontaktierenden Partikeln .....	6
2.1.2.1 Flüssigkeits- und Feststoffbrücken .....	6
2.1.2.2 Bindungen durch organische Makromoleküle .....	6
2.1.3 Formschlüssige Bindungen durch mechanische Verhakung .....	7
2.1.4 Einflussfaktoren auf die Haftkraft .....	7
2.1.4.1 Abstandsabhängigkeit .....	7
2.1.4.2 Oberflächenrauigkeit .....	8
2.1.4.3 Adsorptionsschichten .....	9
2.2 Mechanik der kohäsiven Schüttgüter .....	9
2.2.1 Spannungszustand in Schüttgütern .....	10
2.2.2 Fließverhalten von Schüttgütern .....	11
2.2.3 Zweiachiale Spannungszustände in der fließenden Partikelpackung .....	13
2.2.4 Kompressionsverhalten kohäsiver Pulver .....	16
2.2.5 Mikro-Makro-Übergang und physikalisch begründete Auswertemethodik direkter Scherversuche .....	17
2.3 Ansätze zur Verbesserung des Fließverhaltens .....	22
2.3.1 Externer Energieeintrag .....	23
2.3.2 Veränderung der Oberflächenkräfte .....	23
2.3.2.1 Energetischer Zustand an der Grenzfläche und Modifizierung der Grenzflächenenergie .....	23
2.3.2.2 Nanopartikel als Fließhilfsmittel .....	31
<b>3. Charakterisierungs- und Messmethoden</b> .....	<b>42</b>
3.1 Einzelpartikel-Untersuchung .....	42
3.1.1 Rasterelektronenmikroskop .....	42
3.1.2 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie .....	42
3.2 Untersuchung der Partikelkollektive .....	44
3.2.1 Dynamische Wasserdampfadsorption .....	44

3.2.2	Thermogravimetrie .....	45
3.2.3	Partikelgrößenverteilung .....	46
3.2.3.1	Statische Lichtstreuung - Laserbeugung.....	46
3.2.3.2	Dynamische Lichtstreuung – Photonenkorrelationspektroskopie.....	47
3.2.4	Zeta-Potential und Strömungspotential .....	48
3.2.5	Spezifische Oberfläche .....	50
3.2.6	Scherversuche.....	51
<b>4.</b>	<b>Partikelsysteme und Chemikalien.....</b>	<b>54</b>
4.1	Glas-Trägerpartikel .....	54
4.2	Nanopartikelsysteme – Gastpartikelsysteme .....	55
4.2.1	Silizium(IV)-oxid .....	56
4.2.1.1	Der Sol-Gel-Prozess .....	56
4.2.2	Titandioxid .....	59
4.2.3	Polystyrol.....	61
4.3	Verwendete Chemikalien .....	63
4.3.1	Polyelektrolyte.....	63
4.3.2	Organische Silane.....	64
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung.....</b>	<b>66</b>
5.1	Vorbehandlung der Oberfläche .....	66
5.2	Silanisierung.....	66
5.3	Modifizierung der Oberflächenmorphologie durch Heterokoagulation .....	68
5.4	Messung der Pulverfließigenschaften.....	70
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>71</b>
6.1	Charakterisierung der beschichteten Partikel .....	71
6.1.1	Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenchemie .....	72
6.1.2	Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenmorphologie .....	84
6.1.2.1	Glaspartikel mit metalloxidischen Gastpartikeln .....	84
6.1.2.2	Glaspartikel mit polymeren Gastpartikeln.....	92
6.2	Fließverhalten der oberflächenmodifizierten Partikel .....	95
6.2.1	Fließkennwerte der Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenchemie .....	95
6.2.2	Fließkennwerte der Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenmorphologie .....	102
6.2.2.1	Beschichtung mit metalloxidischen Nanopartikeln .....	103
6.2.2.2	Beschichtung mit polymeren Nanopartikeln .....	110
6.2.3	Vergleich zwischen den Fließkennwerten.....	111
6.3	Modellgestützte Rückrechnung der mikromechanischen Eigenschaften .....	114
6.3.1	Charakteristische Haftkraft.....	114

6.3.2	Elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient.....	115
6.3.3	Lineare Haftkraftfunktion.....	118
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>122</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>127</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>133</b>
9.1	Spezifische Oberfläche der silanisierten Partikel.....	133
9.2	Zeta-Potential als Funktion des pH-Wertes.....	133
9.2	Partikelgrößenverteilungen der Core-Shell-Partikel.....	134
9.3	REM-Aufnahme von Glas-PS-Core-Shell-Partikeln.....	135
9.4	Kompressionsfunktion der silanisierten Glaspartikel.....	135

## Symbolverzeichnis

<b>Lateinische Symbole</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
a	Kontaktabstand	[nm]
a <sub>0</sub>	Gleichgewichtskontaktabstand	[nm]
A	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
A <sub>H</sub>	Fläche eines Hexagons	[m <sup>2</sup> ]
A <sub>M,g</sub>	Platzbedarf eines Moleküls	[nm <sup>2</sup> ]
A <sub>S,BET</sub>	spezifische Oberfläche nach BET-Modell	[m <sup>2</sup> /g]
A <sub>S,0</sub>	spezifische Oberfläche vor der Modifizierung	[m <sup>2</sup> /g]
A <sub>S,M</sub>	spezifische Oberfläche nach der Modifizierung	[m <sup>2</sup> /g]
c	Konzentration	[mol/l]
c <sub>s</sub>	Sättigungskonzentration	[mol/l]
C <sub>BET</sub>	BET- Konstante	[-]
C <sub>H,sls</sub>	Hamaker-Konstante	[J]
d	Partikeldurchmesser	[µm]
d <sub>k</sub>	kritischer Durchmesser	[nm]
d <sub>50</sub>	mittlerer Partikeldurchmesser	[µm]
d <sub>G</sub>	Gastpartikeldurchmesser	[nm]
d <sub>r</sub>	Rauigkeitsdurchmesser	[nm]
d <sub>T</sub>	Trägerpartikeldurchmesser	[µm]
D	Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
E	elektrische Feldstärke	[V · m <sup>-1</sup> ]
f	relative Luftfeuchte	[%]
ff <sub>c</sub>	Fließfähigkeit	[-]
ff <sub>c,5</sub>	Fließfähigkeit bei Verfestigungsspannung von 5 kPa	[-]
ff <sub>c,10</sub>	Fließfähigkeit bei Verfestigungsspannung von 10 kPa	[-]
F <sub>ad</sub>	Abreißkraft	[nN]
F <sub>G</sub>	Gewichtskraft	[nN]
F <sub>H</sub>	Haftkraft	[nN]
F <sub>H,vdW</sub>	Van-der-Waals-Haftung	[nN]
F <sub>H0</sub>	charakteristische Haftkraft	[nN]
F <sub>N</sub>	Normalkraft	[nN]
F <sub>N,H</sub>	adhäsionsabhängige Normalkraft	[nN]
F <sub>T</sub>	Tangentialkraft	[nN]
F <sub>T,C,H</sub>	kritische Tangentialkraft	[nN]
h	Abstand	[nm]
I	Intensität	[W · m <sup>-2</sup> ]
k <sub>B</sub>	Boltzmann-Konstante	[J/K]
k <sub>G</sub>	Koordinationszahl	[-]
K	Streulichtvektor	[-]
K <sub>L</sub>	Leitfähigkeit der flüssigen Phase	[S · m <sup>-1</sup> ]
m	Masse	[kg]
m <sub>G</sub>	Masse eines Gastpartikels	[g]

$m_s$	Feststoffmasse	[kg]
$m_T$	Masse eines Trägerpartikels	[g]
$M$	molare Masse	[g/mol]
$n$	Kompressibilitätsindex	[-]
$n_G$	Anzahl der Gastpartikel	[-]
$N_A$	Avogadro-Konstante $6 \cdot 10^{23}$	[1/mol]
$p$	Druck	[Pa]
$p_0$	Sättigungsdruck	[Pa]
$p_f$	Mikrofließdruck	[MPa]
$p_{vaw}$	Van-der-Waals-Druck	[MPa]
$q(r)$	Häufigkeitsverteilung	[1/nm]
$q_3$	Verteilungsdichte Volumenbasis	[1/nm]
$Q_3$	Quantil Volumenbasis	[-]
$r$	Radius	[m]
$R$	Oberflächenkrümmung	[ $\mu\text{m}$ ]
$R_g$	allgemeine Gaskonstante	[J/mol·K]
$S$	absolute Übersättigung	[mol/l]
$T$	absolute Temperatur	[K]
$U$	Strömungspotential	[mV]
$U_E$	elektrophoretische Mobilität	[ $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ]
$v$	Geschwindigkeit	[m/s]
$V$	Volumen	[ $\text{m}^3$ ]
$V_g$	Gasvolumen	[ $\text{m}^3$ ]
$V_{g,mono}$	Volumen einer Gasmonolage	[ $\text{m}^3$ ]
$V_{m,l}$	Molvolumen des kondensierten Adsorptivs	[ $\text{m}^3/\text{mol}$ ]
$W$	Arbeit	[J]
$W_A$	Adhäsionsarbeit	[mJ]
$W_K$	Kohäsionsarbeit	[mJ]
$x$	Kantenlänge des Hexagons	[nm]
$x_1$	Abstand zwischen den Rauigkeiten	[nm]

<b>Griechische Symbole</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
$\alpha$	Benetzungswinkel	[grd]
$\beta$	Winkel	[grd]
$\gamma$	Oberflächenenergie	[mJ/m <sup>2</sup> ]
$\gamma_{sv}$	Grenzflächenspannung Feststoff-Gas	[mN/m]
$\gamma_{sl}$	Grenzflächenspannung Feststoff-Flüssigkeit	[mN/m]
$\gamma_{lv}$	Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Gas	[mN/m]
$\delta$	Platzbedarf der Kopfgruppe	[nm <sup>2</sup> ]
$\Delta$	Differenz	[-]
$\epsilon$	Porosität	[-]
$\epsilon_0$	Porosität der lockeren Partikelpackung	[-]
$\epsilon_D$	Dielektrizitätskonstante	[F·m <sup>-1</sup> ]
$\zeta$	Zeta-Potential	[mV]

$\eta$	dynamische Viskosität	[Pa·s]
$\theta$	Kontaktwinkel	[grd]
$\theta^*$	scheinbarer Kontaktwinkel	[grd]
$\Theta$	Streuwinkel	[grd]
$\kappa$	elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient	[-]
$\kappa_A$	elastisch-plastischer Kontaktflächenkoeffizient	[-]
$\kappa_P$	plastischer Repulsionskoeffizient	[-]
$\lambda$	Wellenlänge	[nm]
$\lambda_h$	Spannungsverhältnis (Ruhedruckbeiwert)	[-]
$\mu_i$	Reibungskoeffizient	[-]
$\pi$	Kreiszahl ca. 3,1415926	[-]
$\pi_e$	Spreitungsdruck	[mN/m]
$\rho_b$	Schüttgutdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{b,0}$	Schüttgutdichte des lockeren Pulvers	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{l,A}$	Dichte des flüssigen Adsorpts	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	Feststoffdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Spannung	[kPa]
$\sigma_{an}$	Anscherspannung	[kPa]
$\sigma_{ab}$	Abscherspannung	[kPa]
$\sigma_\alpha$	Normalspannung	[kPa]
$\sigma_c$	einaxiale Druckfestigkeit	[kPa]
$\sigma_h$	horizontale Spannung	[kPa]
$\sigma_M$	Mittelpunktspannung eines Mohr'schen Spannungskreises	[kPa]
$\sigma_{M,st}$	Mittelpunktspannung beim stationären Fließen	[kPa]
$\sigma_R$	Radiusspannung eines Mohr'schen Spannungskreises	[kPa]
$\sigma_V$	vertikale Spannung	[kPa]
$\sigma_0$	isostatische Zugfestigkeit	[kPa]
$\sigma_1$	größte Hauptspannung	[kPa]
$\sigma_2$	kleinste Hauptspannung	[kPa]
$\tau$	Verzögerungszeit	[s]
$\tau_c$	Kohäsion	[kPa]
$\tau_\alpha$	Scherspannung	[kPa]
$\varphi_e$	effektiver Reibungswinkel	[grd]
$\varphi_i$	innerer Reibungswinkel	[grd]
$\varphi_{st}$	stationärer Reibungswinkel	[grd]
$h \cdot \varpi$	Lifschitz-Van-der-Waals-Konstante	[J]

## Indizes und Abkürzungen

	Bezeichnung
D	dispers
P	polar
s	Feststoff
l	Flüssigkeit
v	Dampf/Gas

SM	Silanmolekül
EBS	effektive Silanbeschichtung
KW	Kontaktwinkel
IEP	isoelektrischer Punkt
RH	relative Feuchte

# 1. Einleitung und Zielstellung

Feindisperse ( $d < 100 \mu\text{m}$ ), ultrafeine ( $d < 10 \mu\text{m}$ ) sowie nanodisperse ( $d < 100 \text{nm}$ ) Materialien sind in den letzten Jahrzehnten zu interessanten und gefragten Ausgangsprodukten für verschiedenste Anwendungen geworden. Partikel in diesen Größenordnungen finden vermehrt Einsatz in einer Vielzahl wichtiger Industriebranchen wie Chemie-, Pharma-, Lebensmittel-, Baustoff- oder Automobilindustrie. Die Ursache für die zunehmende Verwendung der fein- und ultradispersen Partikel liegt in ihren speziellen Stoffeigenschaften, wovon eine deren große spezifische Oberfläche ist. Darüber hinaus bieten die ultradispersen Partikel häufig eine kontrollierte Funktionalität und eine erhöhte Reaktivität, die sie im Vergleich zu anderen herkömmlich verwendeten Materialien vorteilhaft machen [1]. Ihre großen spezifischen Oberflächen führen allerdings zu einer Intensivierung der interpartikulären Wechselwirkungskräfte, weswegen sich die Eigenschaften dieser Partikel im Vergleich zu chemisch gleichen, grobdispersen Partikeln entscheidend ändern. Eine Art von diesen Wechselwirkungen sind die Van-der-Waals-Anziehungskräfte, die bei trockenen feindispersen und ultrafeinen Pulvern die Gewichtskräfte um mehrere Größenordnungen übersteigen und zu einem hohen Haftvermögen dieser Partikel führen [2]. Aufgrund des hohen Haftvermögens kommt es zu Handhabungsproblemen der nano- und mikroskaligen granularen Medien, die in der problematischen Fließfähigkeit dieser Pulver ihre Ursache haben. Solche Pulver werden als kohäsiv bezeichnet. Typische Probleme von kohäsiven Pulvern in Transport- und Lagerbehältern oder Prozessvorrichtungen, im Zusammenhang mit der hohen interpartikulären Anziehung, sind Brücken- oder Schachtbildung, schwankende Massenströme sowie Dosierprobleme. Um diese Probleme zu lösen, kommen oft apparative Hilfsmittel zum Einsatz wie Rührwerke, Luftströme, mechanische Schwingungen oder akustische Wellen [3]. Diese Hilfsmittel haben jedoch keinen dauerhaften Einfluss auf die Fließfähigkeit der behandelten Pulver, da ihr Effekt nach dem Einsetzen der Behandlung abklingt. Deshalb sind solche apparativen Hilfsmittel für Produkte, die für den Endverbraucher gedacht sind, nicht geeignet.

Einen alternativen Ansatz dazu bildet die Oberflächenmodifizierung, um direkt die Oberflächenkräfte zu reduzieren, die von der chemischen Zusammensetzung und der Morphologie der Oberfläche abhängig sind. So können die Oberflächeneigenschaften der kohäsiven Partikelsysteme direkt und gezielt durch dünne Schichten funktioneller Materialien gesteuert werden. Diese Schichten können an der Oberfläche absorbiert, gebunden oder angebracht werden. Die sogenannten Core-Shell-Partikel stellen eine neuartige Klasse von Materialien dar, die aus einem Kern eines Materials und einer Hülle eines anderen Materials, oder aber des gleichen, jedoch strukturierten Materials bestehen. Der Aufbau dieser Hybridpartikel erlaubt eine Kopplung der Eigenschaften zweier Materialien und vermeidet das Auftreten unerwünschter Eigenschaften. Eine dieser unerwünschten Eigenschaften können beispielsweise die Haft Eigenschaften dieser Partikel sein.

Das Hauptziel dieser Arbeit richtet sich auf die Herstellung von Hybridpartikelsystemen mit modifizierter Oberflächenzusammensetzung und -morphologie sowie die Untersuchung des

Einflusses, den die unterschiedlichen Oberflächenmodifizierungen auf die Haft- und Fließeigenschaften dieser Partikel ausüben.

Durch die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung soll die Oberflächenenergie beeinflusst werden, die eine wesentliche Rolle für die Partikelhaftung spielt. Somit wird zum Beispiel die Oberflächenenergie der Glaspartikel durch das Aufbringen dünner Schichten hydrophober Substanzen, der sogenannten Silane, reduziert. Die zu beantwortende Frage hier ist, ob die Steuerung der Oberflächenenergie ebenso eine effektive Methode zur Verbesserung des Fließverhaltens kohäsiver Pulver sein kann oder die auf diese Weise erreichte Reduktion der Wechselwirkungskräfte nicht stark genug ist, um die Fließfähigkeit dieser Pulver zu verbessern. Ein Augenmerk lag dabei auf der Untersuchung der Wirkung verschiedener Silane mit unterschiedlichen hydrophoben Resten und Kettenlängen auf die Haft- und Fließeigenschaften der modifizierten Partikel. Wichtig war dabei ebenso die Auswirkung der Schichtdicke dieser hydrophoben Schichten auf die Fließfähigkeit der Glaspartikel.

Ein weiterer Einflussparameter – die Oberflächenmorphologie – hat einerseits Einfluss auf den Kontaktabstand und andererseits auf die Kontaktfläche der Kontaktpartner und reduziert somit die wirkenden Oberflächenkräfte. Eine derartige Gestaltung der Oberfläche ist durch Beschichtung mit nanoskaligen Partikeln möglich. Diese Technik zur Reduktion der Wechselwirkungskräfte ist seit Jahrzehnten bekannt und derartige Nanopartikel werden als Fließhilfsmittel, Rieselhilfen oder Fließregulierungsmittel bezeichnet. Allerdings gibt es einige Unklarheiten bezüglich ihrer Wirkung. Beispielsweise ist noch immer unklar, ob die Größe der Nanopartikel der einzige Parameter ist, der die Nanopartikel zum Fließhilfsmittel macht, oder ob die chemische Natur der Partikel ebenso eine Rolle spielt. Können auch organische Nanopartikel als Fließhilfsmittel eingesetzt werden? Des Weiteren soll geklärt werden, ob das Kontaktverhalten der Nanorauigkeiten einen Einfluss auf die Eigenschaften der Nanopartikel als Fließhilfsmittel hat. Um dies zu untersuchen, werden drei Nanopartikelsysteme verwendet, wovon jedes für ein typisches Kontaktverhalten steht. Deren Wirkung auf die Fließfähigkeit der modifizierten Partikel wird im Anschluss miteinander verglichen.

Durch die Herstellung solcher unterschiedlicher Hybridpartikelsysteme soll untersucht werden, ob es möglich ist, durch maßgeschneiderte Oberflächenmodifizierung eine Kombination zwischen der Einstellung neuer Funktionalitäten und einem kontrollierten Haftvermögen zwischen den Partikeln zu erreichen.

Als Modell-Partikelsystem wird im Rahmen dieser Arbeit kohäsives Glaspulver verwendet. Dieses wurde aufgrund der engen Partikelgrößenverteilung, hoher Sphärizität sowie dem Vorhandensein funktioneller Gruppen, die sowohl die Modifizierung der Morphologie als auch der Oberflächenchemie ermöglichen, ausgewählt. Zur Modifizierung der Glaspartikelmorphologie werden Siliziumdioxid, Titandioxid sowie Polystyrol-Nanopartikel eingesetzt.

Die Untersuchung des Fließverhaltens der oberflächenmodifizierten Pulver erfolgte mit Hilfe direkter Scherversuche. Diese Methode ist international standardisiert und findet breite Anwendung in der Schüttguttechnik zur Charakterisierung der Fließeigenschaften sowie zur Auslegung von Silos. Mittels eines physikalisch begründeten Mikro-Makro-Überganges werden die mikromechanischen

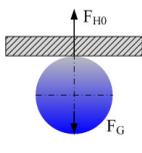
Kontakteigenschaften der oberflächenmodifizierten Partikel modellgestützt aus den Scherversuchen ermittelt. Dies soll zum Verständnis der Schervorgänge auf makroskopischem Niveau beitragen.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Haftkräfte zwischen feinen Partikeln

Feine ( $d < 100 \mu\text{m}$ ), ultrafeine ( $d < 10 \mu\text{m}$ ) und nanodisperse ( $1 < d < 100 \text{nm}$ ) Partikel besitzen ein großes Haftpotential bedingt durch die Tatsache, dass die Adhäsionskräfte die Schwerkraft um mehrere Größenordnungen übersteigen (Tabelle 1). Diese Haftkräfte können sowohl als einzelne Kräfte als auch als Kräftekombination im Partikelkontakt wirksam sein und haben unterschiedliche Herkunft. Tabelle 1 zeigt anhand des Beispiels eines Partikel/Wand-Kontaktes, wie sich das Absinken der Gewichtskraft bei kleiner werdendem Partikeldurchmesser auf das Haftvermögen dieses Partikels auswirkt.

**Tabelle 1.** Verhältnis Haftkraft  $F_{H0}$  zu Gewichtskraft  $F_G$  und Bewertung des dadurch entstehenden Partikelverhaltens [2]



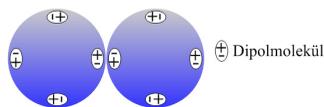
Partikelgröße $d$ in $\mu\text{m}$	Verhältnis $F_{H0} / F_G$	Bewertung
10 – 100	1 – 100	gering adhäsiv
1 – 10	$100 - 10^4$	adhäsiv
0,01 – 1	$10^4 - 10^8$	sehr adhäsiv

Allgemein können die Ursachen für die mikroskopische Partikelhaftung durch folgende Unterteilung beschrieben werden: Haftung durch Oberflächen- und Feldkräfte, Haftung durch Materialbrücken zwischen zwei kontaktierenden Partikeln und Haftung durch formschlüssige Bindungen (mechanische Verhakung). Im Folgenden werden diese näher ausgeführt.

#### 2.1.1 Oberflächen- und Feldkräfte im Partikelkontakt

##### 2.1.1.1 Van-der-Waals-Kräfte

Die Van-der-Waals-Kräfte (VdW-Kräfte) sind zwischen allen Molekülen vorhanden. Sie sind ein Resultat der Wechselwirkungen zwischen elektrischen Dipolmomenten von Atomen und Molekülen (Abbildung 1). Alle Moleküle, auch unpolare, besitzen zumindest kurzzeitig Dipolmomente [4].



**Abbildung 1.** Van-der-Waals-Wechselwirkung durch elektrische Dipole (Vorlage aus [2])

Die Van-der-Waals-Kräfte setzen sich aus Keesom-Orientierungskräften (Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen), aus Debye-Induktionskräften (Dipol-induzierte Dipol-Wechselwirkung zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol) und London-

Dispersionskräften (Wechselwirkung zwischen wechselseitig induzierten Dipolen) zusammen. Im Gegensatz zu den Orientierungs- und Induktionskräften, die nur in polaren Molekülen auftreten, sind die Dispersionskräfte allgegenwärtig und entstehen durch Zufallsschwankungen der Elektronendichte innerhalb der Moleküle. Allgemein existieren zwei Ansätze zur Berechnung der Van-der-Waals-Kräfte: die mikroskopische Berechnung von Hamaker [5,6] (Gleichung (1)) und die makroskopische (Kontinuumstheorie) nach Lifschitz [6,7] (Gleichung (2)). Die mikroskopische Berechnung beruht auf einer Aufsummierung aller Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülpaaren in der Kontaktfläche und kann für einen Kontakt zwischen zwei glatten Partikeln durch die Gleichung (1) berechnet werden:

$$F_{H,VdW} = \frac{C_{H,sls} \cdot d}{24 \cdot a^2} \quad (1)$$

$C_{H,sls}$  ist die Hamaker-Konstante, die als eine stoffspezifische flächenbezogene Wechselwirkungsarbeit anzusehen ist,  $a$  ist der molekulare Gleichgewichtsabstand zwischen den Kontaktpartnern (die Kontaktpartner berühren sich nicht direkt, sondern nähern sich bis zum Gleichgewichtsabstand  $a_0$  an, bei dem die Summe aus molekularer Anziehungs- und Abstoßungskraft gleich Null ist) und  $d = d_1 \cdot d_2 / (d_1 + d_2)$  ist der mittlere Partikeldurchmesser.

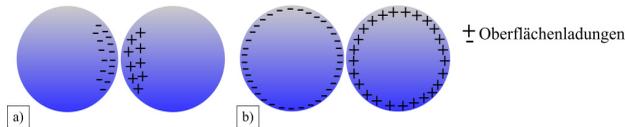
Der makroskopische Ansatz nach Lifschitz (Gleichung (2)) betrachtet zusätzlich den Einfluss der Nachbarmoleküle auf die Gesamt-VdW-Kraft und bezieht die optischen Eigenschaften der wechselwirkenden Körper mit ein:

$$F_{H,VdW} = \frac{\hbar \cdot \varpi \cdot d}{32 \cdot \pi \cdot a^2} \quad (2)$$

In Gleichung (2) ist  $\hbar \cdot \varpi$  die Lifschitz-Van-der-Waals-Konstante. Zur Vorhersage der VdW-Kraft liefert der Lifschitz-Ansatz exaktere Ergebnisse als der Ansatz nach Hamaker. Für feine Partikel unterscheiden sich die Werte aber kaum, daher wird aufgrund des geringen Rechenaufwandes in diesem Fall meist die Hamaker-Konstante benutzt.

### ***2.1.1.2 Elektrostatische und magnetische Kräfte***

Partikel mit entgegengesetzten Ladungen ziehen sich durch Coulomb-Kräfte an. Unterschiedliche Ladungen ergeben sich zum einen durch das Entstehen eines Kontaktpotentials beim Kontakt zweier Teilchen und zum anderen durch überschüssige Partikelladungen, verursacht durch eine Vorgeschichte wie z.B. Reibung (triboelektrische Aufladung), Zerkleinerung oder Aufladung durch ein elektrisches Feld (meist bei dielektrischen Materialien) [4]. Ursache des Kontaktpotentials ist eine unterschiedliche Elektronen-Austrittsarbeit der Kontaktpartner. Ein Ladungstransfer geschieht hier von dem Kontaktpartner mit der kleineren zum Kontaktpartner mit der größeren Austrittsarbeit. Elektrostatische Kräfte können sowohl bei leitenden als auch bei nicht leitenden Partikeln wirken und tragen zum Gesamtbetrag der Adhäsion bei (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Elektrostatische Anziehungskräfte bei a) elektrischen Leitern und b) elektrischen Isolatoren (Vorlage aus [2])

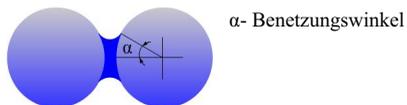
Magnetische Haftkräfte entstehen durch magnetische Dipole und sind bei ferromagnetischen Stoffen eine weitere Ursache für interpartikuläre Adhäsion.

## 2.1.2 Materialbrücken zwischen kontaktierenden Partikeln

Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Haftmechanismen, die auf der Oberfläche wirken, beruht die Haftung durch Stoffbrücken auf Materialbrücken, die sich im Partikelkontakt bilden und die Haftpartner zusammenhalten.

### 2.1.2.1 Flüssigkeits- und Feststoffbrücken

In der freien Atmosphäre befinden sich auf der Partikeloberfläche meist Wasserdampf- oder andere Adsorptionsschichten. Beim Kontakt zweier Partikel mit Adsorptionsschichten können diese interagieren (z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen im Falle von Wasseradsorptionsschichten), was zum Haftvermögen der Kontaktpartner beiträgt. Beim Vorhandensein mehrerer Monoschicht-Dicken können sich ebenfalls Flüssigkeitsbrücken im Partikelkontakt ausbilden (Abbildung 3). Die Partikel erfahren dabei eine Anziehung durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und zusätzlich durch einen sich einstellenden Kapillarunterdruck in der Flüssigkeitsbrücke.

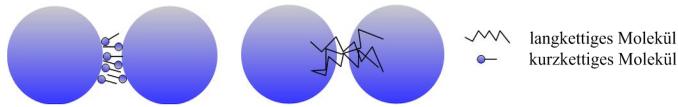


**Abbildung 3.** Flüssigkeitsbrückenbindung zwischen zwei kontaktierenden Partikeln (Vorlage aus [2])

Ähnlich wie die Entstehung der Flüssigkeitsbrücken können sich auch Feststoffbrücken zwischen den Feststoffkörpern bilden. Dies passiert beispielsweise durch Auskristallisieren von in der Flüssigkeitsbrücke gelösten Substanzen, durch Einfrieren der flüssigen Brücken, durch Verhärtung von hochviskosen Bindemitteln, durch chemische Feststoff-Feststoff-Reaktionen und durch Sinterung [2].

### 2.1.2.2 Bindungen durch organische Makromoleküle

Feine Partikel können auch durch organische Makromoleküle aneinander haften (Abbildung 4).



**Abbildung 4.** Bindung durch organische Makromoleküle im Partikelkontakt (Vorlage aus [2])

Diese Makromoleküle verfügen über bindungsaktive Gruppen und adsorbieren gleichzeitig auf der Oberfläche zweier oder mehrerer Partikel, wodurch große Agglomeratstrukturen entstehen. Auf diesem Mechanismus basiert beispielsweise das Abtrennen eines Feststoffes aus einer Suspension durch Flockung. Zusätzlich können sich ebenso verzweigte, kurzkettige organische Moleküle ineinander verhaken und eine Partikel-Haftung verursachen.

### 2.1.3 Formschlüssige Bindungen durch mechanische Verhakung

Ein Haftmechanismus, der bei fasrigen, plättchenförmigen, sehr rauen Partikeln oder bei Partikeln mit einer extremen Form auftreten kann, ist die mechanische Verhakung. Dabei verhaken sich die Partikel ineinander oder verfilzen und bilden dadurch relativ feste Agglomerate aus.

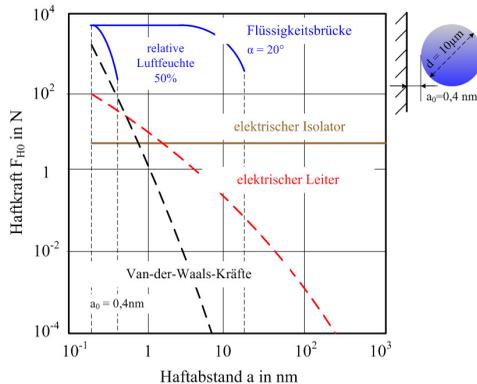
### 2.1.4 Einflussfaktoren auf die Haftkraft

Die Haftung von feinen Partikeln ist ein sehr komplexer Prozess. Ihre theoretische Berechnung ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil diese von vielen Faktoren beeinflusst wird, wie:

- Größe und Abstand der Haftpartner,
- Partikelform und Oberflächenmorphologie,
- Verformbarkeit der Kontakte sowie
- Anwesenheit von Adsorptionsschichten.

#### 2.1.4.1 Abstandsabhängigkeit

Der Großteil der Haftkräfte hängt vom Abstand zwischen den Kontaktpartnern ab [4]. Abbildung 5 stellt am Beispiel eines Partikel-Wandkontaktes den von Schubert [4] ermittelten Einfluss des Haftabstandes auf die Größe der unterschiedlichen Haftkräfte dar. Wie in Abbildung 5 zu sehen ist (und auch aus den Gleichung (1) und Gleichung (2) hervorgeht), hängen die Van-der-Waals-Kräfte sehr stark vom Kontaktabstand ab. Sie haben beim Mindestgleichgewichtsabstand  $a_0 = 0,4$  nm ihren höchsten Wert und sinken dann mit erhöhtem Haftabstand steil ab. Werden nun die elektrostatischen Kräfte betrachtet, so wird ersichtlich, dass sie erheblich weniger abstandsabhängig sind, aber beim Gleichgewichtsabstand ( $a_0 = 0,4$  nm) um circa eine Zehnerpotenz schwächer sind als die Van-der-Waals-Kräfte.

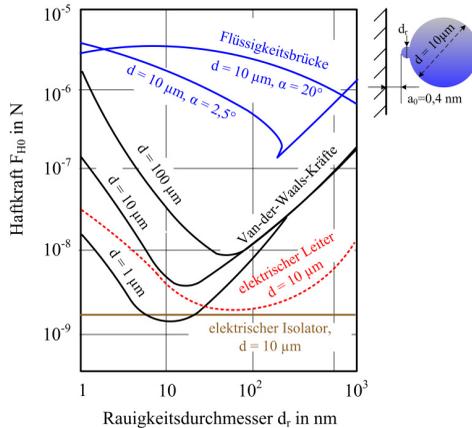


**Abbildung 5.** Abstandsabhängigkeit der Haftkräfte für ein glattes Partikel und eine glatte Wand nach Schubert [4]

Die Flüssigkeitsbrücke hat im Nahbereich den größten Einfluss auf die Haftung und zeigt keine Abhängigkeit vom Haftabstand bis zum Abstand, bei dem die Brücke anfängt sich auszudehnen und dann letztendlich zerreißt. Wenn die Brücke reißt, verschwindet die Haftkraft zwischen den Kontaktpartnern. Angesichts des oben Beschriebenen kann daraus geschlussfolgert werden, dass bei feinen, trockenen Partikeln die VdW-Kräfte den stärksten Einfluss auf das Haftvermögen der Partikel ausüben und daraus folgend die Hauptursache für zahlreiche Adhäsionsphänomene darstellen.

#### 2.1.4.2 Oberflächenrauigkeit

Die starke Abstandsabhängigkeit der VdW-Kräfte hat zur Folge, dass die Oberflächenmorphologie der Kontaktfläche eine entscheidende Rolle für die Wechselwirkungsintensität spielt. Folglich sind die Partikelform und Oberflächenrauigkeit maßgeblich für die interpartikulären Wechselwirkungen. Abbildung 6 veranschaulicht den Haftkraftverlauf im Kontaktpartnersystem raues Partikel/glatte Wand als Funktion des Rauigkeitsdurchmessers nach Rumpf [8]. Rauigkeiten der Kontaktfläche vergrößern den Abstand zwischen den Haftpartnern und verursachen eine Verminderung der Haftkraft. Demzufolge sinkt die Haftkraft mit zunehmendem Rauigkeitsdurchmesser bis zu einem Minimum ab und steigt bei weiterer Erhöhung jedoch wieder an. Grund für die erneute Erhöhung der Haftkraft ist die vergrößerte Kontaktfläche zwischen der Rauigkeit und der Platte, die dann maßgeblich für die Gesamthaftkraft wird. Diese Abstandsabhängigkeit ist bei den VdW-Kräften am stärksten und bei den elektrostatischen Kräften und der Flüssigkeitsbrückenbindung weniger bis gar nicht ausgeprägt. Im Falle einer Flüssigkeitsbrücke ist das Volumen der Brücke maßgeblich für die Haftung. Bei einem großen Volumen ist die Rauigkeit von der Flüssigkeit umgeben und hat keinen Einfluss auf die Stärke der Haftkraft. Bei einem unzureichenden Brückenvolumen bildet sich die Brücke meistens zwischen der Rauigkeit und der Wand aus und die Haftung sinkt.



**Abbildung 6.** Haftkraftverlauf zwischen einem rauen Partikel und einer glatten Wand als Funktion des Rauigkeitsdurchmessers nach Rumpf [8]

Diese Erkenntnis findet eine praktische Anwendung z.B. zur Lösung der Fließfähigkeitsprobleme von kohäsiven Pulvern und wird im Kapitel 2.3.2 näher betrachtet.

### 2.1.4.3 Adsorptionsschichten

Auch Adsorptionsschichten können die Haftkräfte beeinflussen. Werden die Adsorptionsschichten von einer grenzflächenaktiven Substanz oder von anderen organischen Molekülen gebildet, können diese durch sterische Abschirmungseffekte die Haftkräfte deutlich herabsetzen. Welchen Einfluss die Adsorptionsschichten hierbei auf die Adhäsionskräfte haben, hängt von den Hamaker-Konstanten und dem rheologischen Verhalten der Schichten ab [9].

## 2.2 Mechanik der kohäsiven Schüttgüter

Schüttgüter werden in den meisten industriellen Zweigen in der einen oder anderen Form produziert, transportiert, gelagert oder verarbeitet. Besonders die Pulver, die aus feinkörnigen (0,01 - 100 µm) Partikeln bestehen, finden zunehmende Beliebtheit aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften wie beispielsweise die hohe spezifische Oberfläche oder die kleine Partikelgröße. Diese Schüttgüter sind im angegebenen Größenbereich aber in der Regel kohäsiv. Im Hinblick auf Pulver bedeutet kohäsiv bindig und nicht rieselfähig. Die Fließeigenschaften werden sowohl von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikel, wie Größe, Form, Oberflächenbeschaffenheit, Porosität und Härte, als auch von Umgebungsfaktoren wie Feuchtigkeit, Temperatur und Lagerungszeit beeinflusst [10]. Diese Vielfalt an Faktoren, die sich auf die Handhabung kohäsiver Pulver auswirken, erschwert das Erarbeiten allgemein gültiger Lösungen für alle vorkommenden Probleme. Dies hat zur Entwicklung

der Schüttguttechnik geführt, die sich als Teildisziplin der mechanischen Verfahrenstechnik mit dem Umgang mit Pulvern und Schüttgütern beschäftigt.

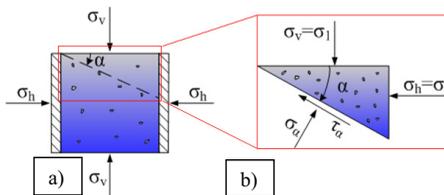
### 2.2.1 Spannungszustand in Schüttgütern

Allgemein existieren zwei Ansätze zur Beschreibung des Schüttgutverhaltens: Ein mikroskopischer (partikelmechanischer), der die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln berücksichtigt, und ein makroskopischer (kontinuumsmechanischer) Ansatz, der das Schüttgut als ein Volumenelement darstellt und die Spannungen an der Grenzfläche dieses Elementes betrachtet. Obwohl das Verhalten kohäsiver Pulver auf makroskopischer Ebene seinen Ursprung in den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln hat, wird in der Schüttgutmechanik vorzugsweise der kontinuumsmechanische Ansatz herangezogen. Der Grund dafür liegt in der großen Anzahl der zu berücksichtigenden Wechselwirkungen bei der mikroskopischen Betrachtungsweise [10].

In einem Schüttgut können reversible (elastische), irreversible (plastische) oder zeitabhängige (viskose) Verformungen auftreten, die durch das Einwirken des Eigengewichts oder äußerer Belastungen verursacht werden. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten, bei denen der Druck linear mit der Höhe der Flüssigkeitssäule ansteigt und in allen Richtungen gleich ist, ist die Druckverteilung bei Pulvern richtungsabhängig. Aufgrund von auftretenden Reibungskräften werden Spannungen in einem Schüttgut ungleichmäßig übertragen (keine lineare Tiefen- und keine homogene Raumverteilung). Dies kann anhand eines Schüttgutelementes aus einem mit Pulver gefüllten Container veranschaulicht werden (Abbildung 7 a). Unter der Annahme, dass zwischen Containerwänden und Schüttgut keine Reibungskräfte wirken, stellt sich das Spannungsverhältnis  $\lambda_h$  (Horizontallastverhältnis, Ruhedruckbeiwert) ein (Gleichung (3)):

$$\lambda_h = \frac{\sigma_h}{\sigma_v}, \quad 0 < \lambda < 1. \quad (3)$$

$\lambda$  ist der Quotient zwischen der auftretenden vertikalen  $\sigma_v$  und horizontalen  $\sigma_h$  Spannung und liegt für Schüttgüter meistens zwischen 0,3 und 0,6 (Flüssigkeiten  $\lambda_h = 1$ , Festkörper  $\lambda_h = 0$ ).



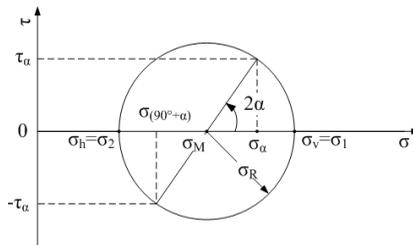
**Abbildung 7.** a) Schüttgutelement mit den darauf horizontal und vertikal wirkenden Kräften ( $\sigma_v > \sigma_h$ ), b) Rechteckiges Schüttgutelement mit den darauf wirkenden Kräften

Um die Spannungsverteilung für das in Abbildung 7 a) abgebildete Schüttgutelement darzustellen, wird daraus ein dreieckiges Element ausgeschnitten (siehe Abbildung 7 b)) und dafür das Kräftegleichgewicht aufgestellt. Unter der Annahme, dass auf der oberen und unteren Fläche des Schüttgutes sowie an den Behälterwänden (die als reibungsfrei angenommen wurden) keine Schubspannungen ausgeübt werden, ergeben sich die Gleichungen (4) und (5) für die Normal- bzw. Schubspannung,  $\sigma_\alpha$  und  $\tau_\alpha$ , die auf der um den Winkel  $\alpha$  geneigten Gleitebene wirken:

$$\sigma_\alpha = \frac{\sigma_v + \sigma_h}{2} + \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \cdot \cos(2\alpha) = \sigma_M + \sigma_R \cdot \cos(2\alpha), \quad (4)$$

$$\tau_\alpha = \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \cdot \sin(2\alpha) = \sigma_R \cdot \sin(2\alpha). \quad (5)$$

Werden alle Wertepaare in einem  $\sigma$ - $\tau$ -Diagramm eingetragen, entsteht daraus ein Kreis – der sog. Mohr'sche Spannungskreis (Abbildung 8). Mit diesem Spannungskreis lassen sich alle Spannungsverhältnisse in jeder beliebigen Ebene eines Schüttgutes beschreiben [11].



**Abbildung 8.** Mohr'scher Spannungskreis mit seinen Schnittpunkten, den Hauptspannungen,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ , dem Mittelpunkt  $\sigma_M$  und dem Radius  $\sigma_R$

Die Schnittpunkte des Spannungskreises mit der Normalspannungssache beschreiben die Spannungen an den Begrenzungsflächen des betrachteten Schüttgutvolumens (an denen keine Schubspannungen wirken) und werden als Hauptspannungen bezeichnet. Die Vertikalspannung  $\sigma_v$  ist dabei die größte Hauptspannung  $\sigma_1$  und die Horizontalspannung  $\sigma_h$  die kleinste Hauptspannung  $\sigma_2$ . Durch die Kenntnis dieser zwei Spannungen ist der Mohr'sche Spannungskreis eindeutig definiert. Der Mittelpunkt- und der Radius des Spannungskreises ergibt sich aus Gleichung (6) und Gleichung (7):

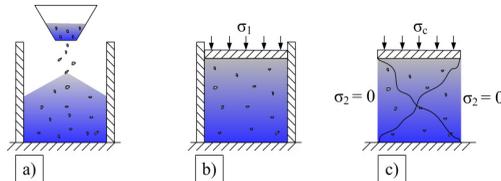
$$\sigma_M = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad (6)$$

$$\sigma_R = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}. \quad (7)$$

## 2.2.2 Fließverhalten von Schüttgütern

In der Schüttguttechnik wird der Fließvorgang durch eine irreversible plastische Verformung innerhalb des Schüttgutes beschrieben. Diese Verformung wird von inneren Scherspannungen verursacht, die auf einer beliebigen Ebene innerhalb des Pulvolumens eine bestimmte

Belastungsgrenze, den Fließort, überschreiten. In der Festkörpermechanik ist diese Fließgrenze (yield limit) spezifisch für jeden Feststoff und kann in der Literatur nachgelesen werden. Im Fall von Schüttgütern beeinflussen zahlreiche Faktoren wie die Umgebung, granulometrische Eigenschaften und die Belastungsvorgeschichte die Lage dieses Fließortes. Darum spielt seine Bestimmung eine äußerst wichtige Rolle bei der Beschreibung der Schüttgutfließeigenschaften.



**Abbildung 9.** Das Prinzip des uniaxialen Drucktests: a) Pulverfüllung in einem hohlen Zylinder mit entfernbar Wänden, b) Pulververdichtung bei einer bestimmten Normalspannung, c) Verformung und Bruch (beginnendes Fließen) bei einer kritischen Spannung  $\sigma_c$  (Schüttgutfestigkeit)

Die Messung dieser Belastungsgrenze wird anhand eines uniaxialen Drucktests, dessen Prinzip in Abbildung 9 zu sehen ist, veranschaulicht. In diesem Experiment wird zunächst das Schüttgut in einem Behälter mit abnehmbaren Wänden locker eingefüllt (Abbildung 9 a). Darauf folgt die Verdichtung des Pulvers unter der Einwirkung einer Normallast, die als Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  bezeichnet wird, mittels eines Verdichtungsstempels (Abbildung 9 b). Bei diesem Experiment wird der Einfluss der Reibungskräfte vernachlässigt, indem die Berührungsflächen zwischen Pulver und Behälter (Behälterwände, Verdichtungsstempel) als reibungsfrei angenommen werden. Zuletzt wird das Pulver entlastet und die Wände des Behälters entfernt. Dann wird das verfestigte Probestück einer zunehmenden vertikalen Last ausgesetzt, bis das Pulver bei einer kritischen Spannung  $\sigma_c$ , bekannt als einaxiale Druckfestigkeit (Schüttgutfestigkeit), bricht (Abbildung 9 c). Dieser Bruchvorgang wird als beginnendes Fließen bezeichnet. Die Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  ist maßgeblich bei der Charakterisierung der Pulverfließfähigkeit und hängt von der Vorverdichtung ab. Je höher die einaxiale Druckfestigkeit  $\sigma_c$  ausfällt, desto kohäsiver ist das Pulver. Das Pulverfließverhalten wird durch die Fließfähigkeit  $ff_c$  numerisch charakterisiert. Die Fließfähigkeit  $ff_c$  stellt das Verhältnis zwischen der größten Hauptspannung, also der Verfestigungsspannung  $\sigma_1$ , und der einaxialen Druckfestigkeit (Schüttgutfestigkeit)  $\sigma_c$  dar. Je größer  $ff_c$  ist, desto fließfähiger ist das Pulver. In Tabelle 2 ist die Klassifizierung der Pulverfließfähigkeit nach Jenike [12] mit einer Erweiterung nach Tomas [13] dargestellt.

**Tabelle 2.** Klassifizierung der Pulverfließfähigkeit nach Jenike [12] und Tomas [13]

Fließfähigkeit $ff_C = \sigma_1 / \sigma_c$	Schüttgutbewertung
$ff_C < 1$	nicht fließend, verhärtet
$1 < ff_C < 2$	sehr kohäsiv
$2 < ff_C < 4$	kohäsiv
$4 < ff_C < 10$	leicht fließend
$ff_C > 10$	frei fließend

Die Messung der Fließfähigkeit mittels des uniaxialen Drucktests ist in der Tat realisierbar, jedoch mit einem sehr hohen Aufwand und hohen Messfehlern verbunden [10]. Aus diesem Grund wird in der Schüttguttechnik meistens auf die physikalisch begründeten direkten Scherversuche, die international standardisiert sind (ASTM D6128 [14]), zurückgegriffen. Zur Durchführung direkter Schertests steht eine Reihe an Schergeräten zur Verfügung wie Translations-, Torsions- sowie Ringschergerät. Im folgenden Abschnitt werden die Ermittlung der Fließfähigkeit mittels der Scherversuchstechnik sowie die wichtigsten Charakteristiken eines gescherten Pulvers erläutert.

### 2.2.3 Zweiaxiale Spannungszustände in der fließenden Partikelpackung

Das Versagen einer gescherten Partikelpackung kann analog zur Festkörpermechanik mit dem Mohr-Coulomb'schen Bruchkriterium beschrieben werden [15]. Dieses Bruchkriterium hat zum Inhalt, dass ein Bruchvorgang in einem Festkörper erst dann eintreten kann, wenn die Festigkeitsgrenze des inneren Scherwiderstands aufgrund einer von außen einwirkenden Belastung überschritten wird. Diese Grenzspannungsfunktion (der Fließort) lässt sich unter Annahme eines geradlinigen Fließortes mit folgender Geradengleichung ausdrücken (Gleichung (8)) und kann mit dem Mohr'schen Spannungskreis kombiniert werden (Abbildung 10). Die Ebene, in der das Fließen einsetzt, wird als Scherzone bezeichnet:

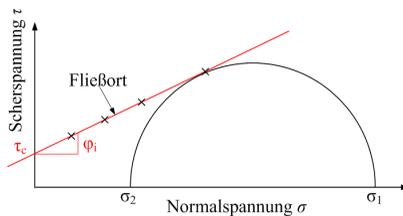
$$\tau = \sigma \cdot \tan \varphi_i + \tau_c. \quad (8)$$

Der Ordinatenabschnitt entspricht der Kohäsion  $\tau_c$  zwischen den Partikeln. Der Anstieg der Grenzspannungsfunktion stellt den inneren Reibungswinkel  $\varphi_i$  dar. Aus  $\varphi_i$  lässt sich der innere Reibungskoeffizient errechnen (Gleichung (9)):

$$\mu_i = \tan \varphi_i. \quad (9)$$

In der Schüttgutmechanik ist der Verlauf des Fließortes (besonders im Bereich niedriger Spannungen) meistens gekrümmt [10], lässt sich aber mit ausreichender Genauigkeit auch durch eine Gerade erfassen [11]. Die Lage des Fließortes korreliert sehr stark mit der Verfestigung des Schüttgutes, d.h. jedem Fließort wird eine Schüttgutdichte zugeordnet [16]. Aus diesem Grund wird für eine ausführliche Charakterisierung des Schüttgutverhaltens die Messung mehrerer Fließorte für zweckmäßig gehalten. Diese werden mittels des direkten Scherversuchs punktweise gemessen.

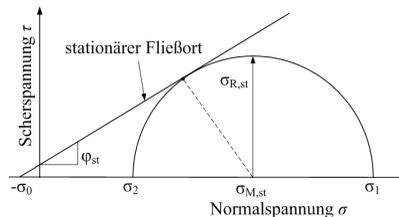
Bevor aber das Messprinzip der Fließfunktion mit einem Schergerät erläutert wird, soll zunächst auf zwei wichtige Zustände eines fließenden Schüttgutes eingegangen werden. Der erste Zustand wird durch irreversible Schervorgänge in einer überverfestigten Partikelpackung verursacht und kann als beginnendes Fließen bezeichnet werden (Abbildung 10). Charakteristisch für das beginnende Fließen ist, dass dabei eine Volumenausdehnung in der Scherzone, die sog. Dilatanz, stattfindet. Der Grund für dieses Phänomen ist, dass sich die Partikel in der überverdichteten Partikelpackung zunächst untereinander aufschieben müssen, damit sich die Packung unter Scherkräften verformen kann. Wichtige Kennwerte des beginnenden Fließens sind der innere Reibungswinkel  $\varphi_i$ , der die Coulomb-Reibung versagender Partikelkontakte charakterisiert und die Kohäsion  $\tau_c$ , die den Scherwiderstand einer unverfestigten (lockeren) Partikelpackung beschreibt [17]. Die Höhe dieses Scherwiderstandes hängt ebenso von der Belastungsvorgeschichte ab. Abbildung 10 zeigt die Grenzspannungsfunktion eines überverfestigten Schüttgutes beim beginnenden Fließen mit dem zugehörigen Spannungskreis, der den Fließort tangiert. Spannungszustände, deren Spannungskreis die Grenzspannungsfunktion nicht berührt, führen lediglich zu elastischen Verformungen innerhalb des Pulvers und lösen keinen Fließvorgang aus. Spannungszustände, die über dem Fließort liegen, können physikalisch nicht existieren.



**Abbildung 10.** Mohr-Coulomb'sches Bruchkriterium

Im Laufe des Schervorganges wird ein Zustand erreicht, bei dem das Schüttgut unter konstanter Scherspannung und konstantem Volumen (dynamisches Gleichgewicht zwischen Dilatanz und Verdichtung) fließt. Dieser Zustand wird als stationäres Fließen bezeichnet (Abbildung 11) und ist charakteristisch für eine kritisch verfestigte Partikelpackung. Die Grenzspannungsfunktion beim stationären Fließen ist als stationärer Fließort definiert. Der Anstieg des stationären Fließortes ist der stationäre innere Reibungswinkel  $\varphi_{st}$ . Beim stationären Fließen werden in einem dynamischen Gleichgewicht, durch Kontaktannäherung, -bildung, -versagen und -ablösen der Kontaktpartner, Kontakte zwischen den Partikeln gebildet und gelöst, wobei der innere Reibungswinkel ein Maß dafür ist [17]. Bei einer Extrapolation des stationären Fließortes in den Bereich negativer (Zug)-Spannungen ist der Schnittpunkt der Gerade mit der Abszisse (Schubspannung gleich Null) die sog. isostatische (dreiaxige) Zugfestigkeit  $\sigma_0$ . Die dreiaxige Zugfestigkeit  $\sigma_0$  bezeichnet die innere Haftspannung in der Partikelpackung, die lediglich aus den Haftkräften zwischen den Partikeln (ohne von außen einwirkende Kräfte) resultiert.

Um die Fließfähigkeit mittels des Schergerätes zu messen, wird die Probe zuerst in einen kritischen Zustand, das stationäre Fließen, überführt. Das stationäre Fließen findet bei konstanten Spannungen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ , sowie bei einer, dem Spannungsniveau korrespondierenden, Schüttgutdichte  $\rho_b$  statt. Dies wird erreicht, indem die Schüttgutprobe durch eine einwirkende Normallast zuerst vorverdichtet wird und dann solange geschert wird, bis der Verlauf der Scherspannung sich nicht mehr ändert. Diese Prozedur wird „Anscheren“ genannt und entspricht der Verdichtung beim uniaxialen Drucktest (Abbildung 9 b).

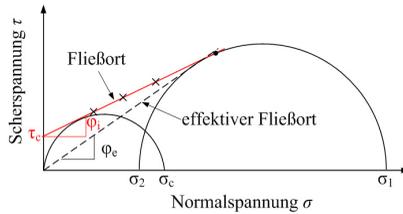


**Abbildung 11.** Stationärer Fließort im Mohr'schen Spannungskreisdiagramm

Dem Anscheren folgt das Abscheren. Das Abscheren geschieht unter einer niedrigeren Normallast, weswegen das Schüttgut als überverfestigt vorliegt. Wird also eine überverfestigte Probe abgeschert, tritt ein plastisches Fließen ein: die Probe bricht. Das Abscheren gibt das beginnende Fließen aus dem uniaxialen Drucktest (Abbildung 9 c) wieder. Im Scherversuch wird bei bekannter Normallast, die zugehörige Scherkraft, die zum beginnenden und stationären Fließen führt, gemessen und in dem  $\sigma, \tau$ -Diagramm eingetragen, um den Fließort zu erhalten. Da, wie bereits erwähnt, der Fließort bei Schüttgütern meist keine Gerade, sondern eine gekrümmte Linie ist, wird die Anscher-Abscher-Prozedur in der Regel einige Male mit steigender Normallast beim Abscheren wiederholt. Auf diese Weise wird eine erhöhte Anzahl an Wertepaaren gewonnen, welches eine genauere Approximation des Fließortes erlaubt. Hat man den Fließort konstruiert, lassen sich die Verfestigungsspannung  $\sigma_1$ , die kleinste Hauptspannung  $\sigma_2$  sowie die Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  ableiten, in dem die dazugehörigen Mohr'schen Spannungskreise erstellt werden (Abbildung 12). Für die Konstruktion der Spannungskreise werden folgende Regeln beachtet [12,18]:

- 1) Die Anscherspannung ist ein Punkt des Mohr'schen Kreises,
- 2) Der Mittelpunkt des Spannungskreises befindet sich immer auf der Abszisse und
- 3) Der Fließort ist immer eine Tangente des Mohr'schen Kreises.

Nachdem der Fließort definiert wurde, kann der Mohr'sche Spannungskreis erstellt und davon die Hauptspannung (Verfestigungsspannung)  $\sigma_1$  und die kleinste Hauptspannung  $\sigma_2$  abgelesen werden.



**Abbildung 12.** Fließort und Fließeingenschaften

Um die Schüttgutfestigkeit zu ermitteln, wird ein zweiter Spannungskreis angelegt, der ebenso den Fließort tangiert und dessen Mittelpunkt ein Punkt der  $x$ -Achse ist. Da aber der zweite Spannungskreis nur einen einaxialen Spannungszustand repräsentiert (Analogie zum Druckversuch), liegt sein Anfang im Koordinatenursprung, wo  $\sigma = 0$  ist. Sein zweiter Schnittpunkt mit der Normalspannungsaehse stellt die einaxiale Druckfestigkeit  $\sigma_c$  dar. Der Ordinatenabschnitt des Fließortes, die Kohäsion  $\tau_c$ , ist ausschlaggebend für die Größe der Schüttgutfestigkeit, welches auf den wichtigen Einfluss der interpartikulären Wechselwirkungen auf die Fließfähigkeit hindeutet.

Die gestrichelte Linie in Abbildung 12, die durch den Koordinatenursprung verläuft und den großen Mohr'schen Kreis (stationäres Fließen) tangiert ist von Jenike [12] als effektiver Fließort definiert. Die Steigung des effektiven Fließortes ist der effektive Reibungswinkel  $\varphi_e$ , welcher ein Maß für die innere Reibung beim stationären Fließen ist. Der effektive Reibungswinkel ist spannungsabhängig und legt das Verhältnis zwischen der größten und der kleinsten Hauptspannung  $\sigma_1$  bzw.  $\sigma_2$  fest. Der Zusammenhang zwischen diesen Kenngrößen lässt sich folgenderweise darstellen (Gleichung (10)):

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{1 - \sin \varphi_e}{1 + \sin \varphi_e} \quad (10)$$

## 2.2.4 Kompressionsverhalten kohäsiver Pulver

Ein kohäsives Pulver verhält sich in der Regel kompressibel. Sein Kompressibilitätsverhalten zeichnet sich durch eine Druckabhängigkeit der Packungsdichte aus. Ein unmittelbarer Zusammenhang lässt sich zwischen der Kompressibilität und dem Fließverhalten erkennen. Die Kompressibilität eines Pulvers wird durch eine Reihe von Vorgängen auf partikulärem Niveau verursacht, wie Umlagerung der Partikel zu einer dichteren Zufallspackung; Abplattungseffekte an den Kontaktflächen von harten Partikeln (wie z.B. mineralische Partikel) oder Deformation von weichen Partikeln (Polymerpartikel) [2]. Zur Beschreibung der charakteristischen Kompressibilitätsfunktion hat Tomas [13] eine isentropische Kompression des Pulvers angenommen. Dies bedeutet, dass bei einer Pulververdichtung der Ordnungszustand der Zufallspackung beibehalten wird und nicht in eine reguläre Packung (z.B. kubische oder hexagonale) übergeht. Unter diesen Annahmen erfolgt die Beschreibung der Kompressionsfunktion mit der Gleichung für adiabate Gaskompression, jedoch in Anbetracht von einer interpartikulären Haftung. Unter diesen Annahmen ergibt sich für die Kompressionsfunktion kohäsiver Schüttgüter im Bereich niedriger Normallasten ( $1 \text{ kPa} < \sigma < 50 \text{ kPa}$ )

folgende Beziehung [19], die als dichtebezogene Kompressionsrate  $d\rho_b/d\sigma_M$  beschrieben werden kann (Gleichung (11)):

$$\frac{d\rho_b}{d\sigma_{M,st}} = n \cdot \frac{\rho_b}{\sigma_{M,st} + \sigma_0}. \quad (11)$$

Durch die Integration von Gleichung (11) ergibt sich die Kompressionsfunktion (Gleichung (12)):

$$\frac{\rho_b}{\rho_{b,0}} = \left(1 + \frac{\sigma_{M,st}}{\sigma_0}\right)^n. \quad (12)$$

Hier ist  $\rho_{b,0}$  die Schüttguldichte des lockeren Pulvers ohne die Einwirkung äußerer Belastungen,  $\rho_b$  die Schüttguldichte,  $\sigma_0$  die isostatische Zugfestigkeit der unverfestigten Partikelpackung und  $\sigma_{M,st}$  die Mittelpunktspannung beim stationären Fließen. Der Index  $0 < n < 1$  ist der sog. Kompressibilitätsindex und kennzeichnet das Kompressionsverhalten des kohäsiven Schüttgutes. Ein Grenzwert von  $n = 0$  bezeichnet den Fall einer inkompressiblen Partikelpackung, die konstante Dichte aufweist und  $n = 1$  ist die Kompressibilität eines idealen Gases. Eine Bewertung des Kompressionsverhaltens nach dem Index  $n$  zusammen mit der Korrelation zur Fließfähigkeit findet sich in Tabelle 3.

**Tabelle 3.** Bewertung des Kompressibilitätsverhalten von Schüttgütern nach Tomas [20]

Kompressibilitätsindex $n$	Bewertung	Fließverhalten
0 – 0,01	inkompressibel	} frei fließend
0,01 – 0,05	wenig kompressibel	
0,05 – 0,1	kompressibel	kohäsiv
0,1 – 1	sehr kompressibel	sehr kohäsiv

In der Regel weisen Pulver mit einer hohen Kompressibilität ebenso ein schlechtes Fließverhalten auf.

### 2.2.5 Mikro-Makro-Übergang und physikalisch begründete Auswertemethodik direkter Scherversuche

In diesem Abschnitt wird ein Mikro-Makro-Übergang nach Tomas [13,21,22] vorgestellt, mit Hilfe dessen aus den wesentlichen mechanischen Fließeigenschaften feiner kohäsiver Pulver auf der makroskopischen Skala die Haftkräfte und das Kontaktverhalten der Partikel im Schüttgut bewertet werden können. Molerus [18] hat ein Modell entwickelt, indem er die Verknüpfung bekannter physikalischer Vorgänge auf der mikroskopischen Skala mit dem kontinuumsmechanischen Schüttgutverhalten ermöglicht. Eine wichtige Voraussetzung für seine Ableitungen ist, dass die Kontaktfläche zwischen den kontaktierenden Partikeln im Vergleich zur Gesamtpartikeloberfläche sehr klein ausfällt, so dass sie als Kontaktpunkte angesehen werden können. Des Weiteren nimmt er an, dass es sich bei dem betrachteten Schüttgut um eine Zufallspackung monodisperser, sphärischer Partikel handelt und geht von einer gleichmäßigen Verteilung der Kontaktstellen über die gesamte

Kontaktfläche aus. All dies lässt ihn eine isotrope Verteilung der Normal-  $F_N$  und Tangentialkräfte  $F_T$  innerhalb der gleichmäßig verteilten Kontaktstellen als plausibel annehmen. Seine Methodik wurde von Tomas [13,20–22] weiter entwickelt, um realitätsnäheres elastisch-plastisches Kontaktverhalten zu berücksichtigen und eine physikalisch begründete Auswertemethodik der direkten Scherversuche zu erarbeiten.

In Anbetracht der Porosität  $\varepsilon$  der Partikelpackung (Gleichung (13), in der  $\rho_s$  die Feststoffdichte ist) können die mikroskopischen Normal- und Tangentialkontaktkräfte  $F_N$  bzw.  $F_T$  aus den Normal-  $\sigma$  und Scherspannungen  $\tau$  im Kontinuum mit Gleichung (14) und Gleichung (15) ermittelt werden [18]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}, \quad (13)$$

$$\sigma = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{F_N}{d^2}, \quad (14)$$

$$\tau = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{F_T}{d^2}. \quad (15)$$

Die Kontaktnormalkräfte, die durch die äußeren Spannungen aufgeprägt sind, befinden sich in einem linearen Zusammenhang mit diesen Spannungen und werden zusätzlich durch die Wirkung der Haftkraft  $F_H$  (Gleichung (16)) verstärkt:

$$F_H = (1 + \kappa) \cdot F_{H0} + \kappa \cdot F_{N,H}, \quad (16)$$

wobei  $F_{H0}$  die charakteristische Haftkraft zwischen zwei Partikeln aus dem lockeren, unverfestigten Schüttgut,  $F_{N,H}$  die Normalkraft in einem adhäsiven (haftenden) Partikel-Kontakt und  $\kappa$  den elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten darstellt. Da, wie bereits erwähnt, die van-der-Waals-Anziehung von der Größe der Kontaktfläche abhängt, kann eine Belastungsvorgeschichte eine Verstärkung dieser Haftkraft aufgrund von plastischen Deformationen in der Kontaktzone verursachen. Die Abhängigkeit von der Belastungsvorgeschichte wird in dem sog. elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten  $\kappa$  berücksichtigt, der die momentane Kontaktnachgiebigkeit charakterisiert, d.h. wie sich ein Kontakt als Antwort auf eine verfestigende Normalkraft verhält. Steifes Verhalten zeigt ein Kontakt, wenn er sich unter der Einwirkung einer Normalkraft nicht oder wenig deformiert. Ein weicher Kontakt wird dagegen leicht abgeplattet, wodurch sich die Kontaktfläche erhöht. Die Vergrößerung der Kontaktfläche wiederum führt zu einer Intensivierung der Haftkraft, da diese, wie bereits aufgeführt, mit der Größe der Kontaktfläche zusammenhängt. Eine Bewertung des Kontaktverhaltens anhand des Koeffizienten  $\kappa$  nach Tomas [2] ist in Tabelle 4 dargestellt. Wenn ein Kontakt sehr steif ist und sich nicht deformieren lässt, bleibt die Haftkraft  $F_H$  zwischen zwei Partikeln konstant.

**Tabelle 4.** Bewertung des Kontaktverhaltens gemäß des Kontaktverfestigungskoeffizienten  $\kappa$  [2,23]

elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient $\kappa$	Bewertung des Kontaktverhaltens
$< 0,1$	steif
$0,1 - 0,3$	weich
$0,3 - 0,8$	sehr weich
$> 0,8$	extrem weich

Gleichung (16) beschreibt die charakteristische Haftkraft  $F_{H0}$  zwischen zwei Partikeln aus dem lockeren, unverfestigten Schüttgut. Diese ist ein Resultat aus den wirkenden Oberflächenkräften. Auf makroskopischer Skala ist die Wirkung der charakteristischen Haftkraft  $F_{H0}$  eine direkte Ursache für die isostatische Zugfestigkeit  $\sigma_0$ , und die Höhe von  $F_{H0}$  zeigt sich in der Ausprägung von  $\sigma_0$ . Die Haftkraft  $F_{H0}$  lässt sich aus der Zugfestigkeit  $\sigma_0$ , der Porosität des unverfestigten Pulvers  $\varepsilon_0$  und dem (mittleren) Partikeldurchmesser  $d_{50}$  berechnen (Gleichung (16)):

$$F_{H0} = \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \cdot \sigma_0 \cdot d_{50}^2. \quad (17)$$

Die Porosität des lockeren Pulvers  $\varepsilon_0$  kann durch Gleichung (13) mit der Schüttgutdichte des lockeren Pulvers  $\rho_{b,0}$  berechnet werden.

Die gesamte wirkende Kontaktkraft eines haftenden Partikel-Kontaktes  $F_{N,H}$  lässt sich dann aus der Gleichung (18) errechnen:

$$F_{N,H} = (1 + \kappa) \cdot (F_{H0} + F_N). \quad (18)$$

Das Einsetzen eines Pulverfließvorganges wird auf der mikroskopischen Ebene als massenhaftes Kontaktversagen ausgedrückt. Damit es zu diesem Fließen kommt, muss in den reibungsbehafteten Kontakten ein kritisches Verhältnis zwischen der übertragenen Tangential- und Normalkraft überschritten  $F_T$  bzw.  $F_N$  werden (Gleichung (19)):

$$F_{T,H} / F_{N,H} \leq \tan \varphi_i. \quad (19)$$

Der Index H wird verwendet, um den haftenden Partikelkontakt zu bezeichnen. Dieses Verhältnis ist gleich dem Tangens des inneren Reibungswinkels  $\varphi_i$ , dem sogenannten Reibungskoeffizienten  $\mu_i$ . Somit lässt sich die kritische Tangentialkraft  $F_{T,C,H}$ , bei der der Kontakt versagt und die Partikel aneinander vorbeigleiten (die sog. Coulomb-Reibungsgrenze), für einen adhäsiven Kontakt zweier Partikel folgendermaßen definieren (Gleichung (20)):

$$F_{T,C,H} = \mu_i \cdot (1 + \kappa) \cdot (F_{H0} + F_N). \quad (20)$$

Wird der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient  $\kappa$  bei dem Fließprozess als konstant angenommen und mit dem Mikro-Makro-Übergang der Kräfte als Spannungen dargestellt, ergibt sich folgende lineare Gleichung für den stationären Fließort (Gleichung (21)):

$$\tau = \tan \varphi_i \cdot (1 + \kappa) \cdot (\sigma + \sigma_0) = \tan \varphi_{st} \cdot (\sigma + \sigma_0). \quad (21)$$

Der Zusammenhang zwischen dem inneren Reibungswinkel beim beginnenden  $\varphi_i$  und beim stationären Fließen  $\varphi_{st}$  ist durch Gleichung (22) definiert:

$$\tan \varphi_{st} = (1 + \kappa) \cdot \tan \varphi_i . \quad (22)$$

Aus der Beziehung der beiden Winkel lässt sich der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient  $\kappa$  bestimmen (Gleichung (23)). Je mehr sich die beiden Reibungswinkel voneinander unterscheiden, desto kohäsiver verhält sich das Schüttgut:

$$\kappa = \frac{\tan \varphi_{st}}{\tan \varphi_i} - 1 . \quad (23)$$

Die abgeleitete Gleichung für den stationären Fließort lässt sich ebenso durch die Radius- und Mittelpunktspannungen  $\sigma_{R,st}$  bzw.  $\sigma_{M,st}$  ausdrücken (Gleichung (24)) [22–24]:

$$\sigma_{R,st} = \sin \varphi_{st} \cdot (\sigma_{M,st} + \sigma_0) . \quad (24)$$

Für das beginnende Fließen hat Tomas [22] folgende Gleichung (25) hergeleitet:

$$\sigma_R = \sin \varphi_i \cdot (-\sigma_M + \sigma_{M,st}) + \sigma_{R,st} , \quad (25)$$

wobei  $\sigma_R$  die Radius- und  $\sigma_M$  die Mittelpunktspannung darstellt. Wie aus den Gleichungen (24) und (25) hervorgeht, lassen sich das beginnende und stationäre Fließen mit drei physikalisch begründeten Parametern beschreiben [18,22,24], dem inneren Reibungswinkel  $\varphi_i$ , dem inneren Reibungswinkel beim stationären Fließen  $\varphi_{st}$  sowie der isostatischen Zugfestigkeit  $\sigma_0$ . Daraus lassen sich die Partikeleigenschaften am mikroskopischen Niveau bestimmen.

Die Parameter  $\varphi_{st}$  und  $\sigma_0$  lassen sich aus der Grenzspannungsfunktion beim stationären Fließen (Gleichung (24)) für unterschiedliche Verfestigungsbedingungen ermitteln. Bei diesen Bedingungen handelt es sich um unterschiedliche Anschernormalspannungen. Die Grenzspannungsfunktion wird als eine einhüllende Gerade aller End-Mohrspannungskreise dargestellt und hat die Form einer linearen Regression mit dem Anstieg  $a_1$  und einem Ordinatenabschnitt  $b_1$ . Die Radius- und Mittelpunktspannungen werden für alle Verfestigungsbedingungen mit den Gleichungen (6) und (7) ermittelt. Aus dem Anstieg  $a_1$  und dem Ordinatenabschnitt  $b_1$  lassen sich der stationäre innere Reibungswinkel  $\varphi_{st}$  und die isostatische Zugfestigkeit  $\sigma_0$  bestimmen (Gleichungen (26) und (27)):

$$\varphi_{st} = \arcsin(a_1) , \quad (26)$$

$$\sigma_0 = \frac{b_1}{\sin \varphi_{st}} . \quad (27)$$

Im nächsten Schritt der modellgestützten Scherversuch-Auswertung folgt die Ermittlung der Kompressionsfunktion. Dafür wird Gleichung (12) umgestellt und logarithmiert [13,25]. Diese lässt sich durch lineare Regression mit dem Anstieg  $n$  und dem Ordinatenabschnitt  $b_2$  beschreiben (Gleichung (34)):

$$\ln \rho_b = n \cdot \ln \left( 1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_0} \right) + \ln \rho_{b,0} - \ln (1 + \sin \varphi_{st})^n = n \cdot \ln x + b_2 \quad (28)$$

Hier ist  $\rho_b$  die Schüttgutedichte,  $\sigma_1$  die größte Hauptspannung,  $\varphi_{st}$  der innere Reibungswinkel beim stationären Fließen,  $\sigma_0$  die isostatische Zugfestigkeit,  $\rho_{b,0}$  die Schüttgutedichte des lockeren Pulvers,  $n$  der Kompressibilitätsindex und  $x$  die dimensionslose Verfestigungsspannung nach Gleichung (29):

$$x = (1 + \sigma_1 / \sigma_0). \quad (29)$$

Aus dem Parameter  $b_2$  der transformierten Gerade kann die Schüttgutedichte des lockeren (unverfestigten) Pulvers  $\rho_{b,0}$  ermittelt werden (Gleichung (30)):

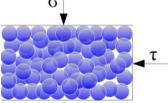
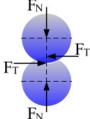
$$\rho_{b,0} = \exp [b_2 + n \cdot \ln(1 + \sin \varphi_{st})]. \quad (30)$$

Auf diese Weise lassen sich die wesentlichen mikromechanischen Kontakteigenschaften, wie die charakteristische Haftkraft  $F_{H0}$  (Gleichung (17)), der elastisch-plastische Kontaktverfestigungskoeffizient  $\kappa$  (Gleichung (23)), die (linearisierte) Haftkraftfunktion des adhäsiven Partikel-Partikel-Kontaktes  $F_H(F_{N,H})$  (Gleichung (16)) sowie die Coulomb-Reibungsgrenze der Tangentialkraft  $F_{T,C,H}(F_{N,H})$  (Gleichung (20)) bestimmen. Zusätzlich kann durch diesen Mikro-Makro-Übergang noch der sog. plastische Repulsionskoeffizient  $\kappa_p$  ermittelt werden. Er stellt das dimensionslose Verhältnis zwischen der Anziehung infolge des Van-der-Waals-Drucks  $p_{vdw}$  und der Abstoßung, verursacht durch einen Mikrofließdruck  $p_f$ , innerhalb der Kontaktfläche, zwischen den Partikeln dar [13,26]. Dieser Repulsionskoeffizient  $\kappa_p$  lässt sich aus dem Kontaktverfestigungskoeffizienten  $\kappa$  und dem elastisch-plastischen Kontaktflächenkoeffizienten  $\kappa_A$  mit Gleichung (31) berechnen:

$$\kappa_p = \frac{p_{vdw}}{p_f} = \frac{C_{H,sls}}{6 \cdot \pi \cdot a_0^3 \cdot p_f} = \frac{\kappa}{1 + \kappa} \cdot \kappa_A, \quad (31)$$

wobei  $C_{H,sls}$  die Hamakerkonstante und  $a_0$  der molekulare Mindestabstand ist. Der elastisch-plastische Kontaktflächenkoeffizient  $\kappa_A$  gibt das Verhältnis zwischen plastisch deformierter Kontaktfläche zur gesamten Kontaktfläche wieder. Ein gewisser elastischer Anteil, der nach der Kontaktzerstörung zurückgedehnt wird, ist ebenso berücksichtigt. Somit ergibt sich für  $\kappa_A$  näherungsweise ein Wert von  $5/6$  [13,26]. Eine Übersicht der mit dem Mikro-Makro-Übergang gemäß Tomas erhaltbaren Schüttgut- und Partikeleigenschaften befindet sich in Tabelle 5.

**Tabelle 5.** Makroskopische Fließeigenschaften der Partikel, messbar mit dem direkten Scherversuch und mikroskopische Eigenschaften ermittelbar mittels des Modells des Mikro-Makro-Überganges

Partikeleigenschaften auf Makroniveau	Partikeleigenschaften auf Mikroniveau
	
<p>Individuelle Fließeorte <math>\tau = f(\sigma)</math>  <i>(größte Hauptspannung <math>\sigma_1</math>, einaxiale Druckfestigkeit <math>\sigma_c</math>, Fließfähigkeit <math>ff_c</math>, innerer Reibungswinkel <math>\varphi_i</math>, effektiver Reibungswinkel <math>\varphi_e</math>, Schüttgutedichte <math>\rho_b</math>)</i></p> <p>Stationärer Fließort <math>\sigma_{R,st} = f(\sigma_{M,st})</math>  <i>(stationärer Reibungswinkel <math>\varphi_{st}</math>, isostatische (dreiaxiale) Zugfestigkeit des unverfestigten Pulvers <math>\sigma_0</math>)</i></p> <p>Kompressionsfunktion <math>\rho_b = f(\sigma_1)</math>  <i>(Schüttgutedichte des unverfestigten Pulvers <math>\rho_{b,0}</math>, Kompressibilitätsindex <math>n</math>)</i></p>	<p>Mittlere Haftkraft eines repräsentativen unverfestigten Kontaktes <math>F_{H0}</math> (Gl. (17))</p> <p>Elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient <math>\kappa</math> (Gl. (23))</p> <p>Plastischer Repulsionskoeffizient <math>\kappa_p</math> (Gl. (31))</p> <p>Charakteristische Haftkraftfunktion zwischen zwei Partikeln im Kontakt <math>F_H = f(F_N)</math> (Gl. (18))</p> <p>Charakteristischer Reibungsbeiwert eines Partikelkontaktes <math>\mu_i = \tan \varphi_i</math> (Gl. (9))</p>

### 2.3 Ansätze zur Verbesserung des Fließverhaltens

Im vorherigen Kapitel wurde in die Grundlagen der Schüttguttechnik eingeführt und die Ermittlung des Schüttgutfließverhaltens erläutert. Im Folgenden wird auf die Probleme eingegangen, die aufgrund des hohen Haftpotentials (sich. Tabelle 1) der feinen Pulver während ihrer Handhabung entstehen und so ihre Handhabung deutlich erschweren. Wie bereits erwähnt, überwiegen bei feinen Pulvern die Haftkräfte gegenüber den Gewichtskräften. Dies führt zu einer schlechten Fließfähigkeit der Pulver, die infolgedessen als kohäsiv bezeichnet werden.

Neben der schlechten Fließfähigkeit besitzen kohäsive Schüttgüter noch eine ganze Reihe problematischer Eigenschaften, wie große Kompressibilität, geringe Permeabilität sowie schlechte Fluidisierbarkeit, weshalb ihre Förderung, Transport, Dosierung und Lagerung also allgemein die Handhabung, problembehaftet ist [2,23,27]. Angesichts der Lagerung beispielsweise kann die schlechte Fließfähigkeit zu mangelhafter Dosierung, Verfestigung des Schüttgutes (durch Kristallisationsbrücken oder lokale Sintervorgänge infolge von Reibungswärme) sowie zu Austragsstörungen aufgrund von Schacht- und Brückenbildung führen [13]. Dazu kommen noch Havariegefahren.

Die einfachste Strategie, um die Fließfähigkeitsprobleme zu bekämpfen, ist die gezielte Agglomeration oder Granulation der feinen Partikel in größere Strukturen, um das Verhältnis der Haftkraft zur Gewichtskraft zu reduzieren. Allerdings wird dadurch die spezifische Oberfläche der Partikel verringert und ist in den Fällen, wo letztere eine wichtige Charakteristik ist, nicht anwendbar. In diesen Fällen sollen die technischen Lösungen auf die Beeinflussung der interpartikulären Haftung

gerichtet werden. Das kann auf zwei Wegen erreicht werden: (i) durch das Eintragen externer Energien oder (ii) durch eine direkte Beeinflussung der Oberflächenkräfte.

### **2.3.1 Externer Energieeintrag**

Der Eintrag von externen Energien dient dazu, die Partikelhaftung zu überwinden und somit die Fließfähigkeit zu verbessern und die Handhabung zu erleichtern. Dies kann durch Anregung mechanischer Schwingungen, Einleiten akustischer Wellen, Anwendung mechanischer Rührer erreicht werden [3]. Die mechanischen Schwingungen, die auf fließende Partikel einwirken, führen z.B. zu einer Verringerung des Scherwiderstandes und verbessern somit die Fließfähigkeit [28]. Der Schalldruck, generiert durch den hochintensiven Ultraschall, induziert Widerstandskräfte. Diese Herangehensweise hat aber keinen andauernden Einfluss auf das Fließverhalten und ihr Effekt lässt am Ende der Behandlung nach. Deshalb ist das für kommerzielle Produkte, die dem Endverbraucher zugeordnet sind, nicht anwendbar. In solchen Fällen ist die Veränderung des Fließverhaltens lediglich durch einen direkten Einfluss auf die interpartikulären Kräfte möglich.

### **2.3.2 Veränderung der Oberflächenkräfte**

Die Oberflächenkräfte sind von entscheidender Bedeutung für Haftphänomene [29], haben also einen direkten Einfluss auf das Fließverhalten eines Partikelkollektives. Wie in Kapitel 2.1 erläutert, ist die Oberflächenbeschaffenheit (chemische Zusammensetzung und Morphologie) maßgeblich für das Adhäsionsvermögen der feinen Teilchen.

Die Oberflächeneigenschaften lassen sich durch Oberflächenmodifizierung und Funktionalisierung, also durch das Aufbringen dünner Schichten eines anderen (oder desselben) Stoffes, maßgeblich verändern. In den folgenden Kapiteln wird auf den Einfluss der Oberflächenchemie und –morphologie auf die Adhäsionsphänomene sowie auf ausgewählte Prozesse für ihre gezielte Modifizierung näher eingegangen.

#### ***2.3.2.1 Energetischer Zustand an der Grenzfläche und Modifizierung der Grenzflächenenergie***

Beim Kontakt einer Feststoffoberfläche mit Dämpfen, einer Flüssigkeit oder einem anderen Feststoff werden die Wechselwirkungen zwischen diesen von der Oberflächenenergie des Systems beeinflusst [30]. Die freie Oberflächenenergie von Feststoffen ist von den Kräften bestimmt, die zwischen den Oberflächenmolekülen wirken. Folglich ist die Oberflächenchemie maßgeblich für den energetischen Zustand der Oberfläche und dementsprechend auch für das Adhäsionsvermögen des Feststoffes verantwortlich [31]. Es ist möglich, die Eigenschaften der Feststoffoberfläche durch maßgeschneiderte Modifizierung mit dünnen Schichten aus geeigneten Verbindungen gezielt zu beeinflussen. Diese dünnen Schichten können auf der Oberfläche physisorbiert, chemisch gebunden oder abgeschieden werden.

Unter den wirkenden Oberflächenkräften sind die Van-der-Waals-Kräfte von maßgeblichem Einfluss auf Haft- und Benetzungspänomene [31]. Das Phänomen der Adhäsion ist stark abhängig von der Oberflächenenergie. Die Moleküle im Inneren eines Feststoffes treten in Wechselwirkung mit den benachbarten Molekülen, so dass die resultierende Kraft null ist und die Moleküle sich im Gleichgewicht befinden. Wird nun die Feststoffoberfläche betrachtet, wird deutlich, dass dort ein Mangel an Wechselwirkungspartnern vorliegt. Die Oberflächenmoleküle neigen zwar zur Interaktion mit den Molekülen des sich darüber befindenden Gases bzw. Dampfes, allerdings ist das Wechselwirkungspotential an der Feststoffphasengrenze viel höher als das in der Gasphase. Dies führt zu einem höheren Energiezustand auf der Oberfläche im Vergleich zum Inneren des Feststoffes, welcher als Oberflächenenergie bezeichnet wird. Die Oberflächenenergie  $\gamma$  ergibt sich aus der Arbeit  $W$ , die verrichtet werden muss, um eine Oberfläche  $A$  um eine Flächeneinheit zu vergrößern (Gleichung (32)) und hat die Dimension Energie pro Fläche ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  für Feststoffe und  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  für Flüssigkeiten):

$$\gamma = \frac{dW}{dA} . \quad (32)$$

Die Arbeit  $W$ , die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche eines Feststoffes zu verdoppeln, wird als reversible Kohäsionsarbeit  $W_K$  bezeichnet und durch die vereinfachte Dupré-Gleichung (Gleichung (33)) definiert:

$$W_K = 2\gamma \quad (33)$$

Sollen zwei Körper unterschiedlicher Oberflächenenergien (flüssig oder fest) voneinander getrennt werden, dann muss laut der Dupré-Gleichung die reversible Adhäsionsarbeit  $W_A$  verrichtet werden (Gleichung (34)):

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} . \quad (34)$$

Hierbei ist  $\gamma_1$  die Oberflächenspannung oder -energie des einen Stoffes,  $\gamma_2$  die des anderen und  $\gamma_{12}$  die Grenzflächenspannung, die auf die Kontaktfläche zwischen den beiden Körpern wirkt. Sie wird frei, wenn der Kontakt gelöst wird. Wie aus der Dupré-Gleichung hervorgeht, ist der Energiezustand der Oberfläche ein maßgebender Parameter für das Haftvermögen eines Körpers. Eine der bekanntesten Theorien, die die Oberflächenkräfte mit der Adhäsion in Verbindung bringt, ist die von Johnson, Kendall und Roberts (JKR) [32]. Johnson, Kendall und Roberts definieren die Adhäsionskraft  $F_{ad}$  als die Abreißkraft, bei der ein Kontakt zwischen zwei sphärischen Partikeln gelöst wird (Gleichung (35)):

$$F_{ad} = \frac{3}{2} \pi R W_A . \quad (35)$$

Diese Adhäsionskraft hängt nicht von den Materialeigenschaften, sondern nur von den Oberflächenenergien und den Krümmungen der Oberflächen ( $R = r_1 \cdot r_2 / (r_1 + r_2)$  ist der mittlere Partikelradius) ab. Die JKR-Theorie berücksichtigt lediglich die Adhäsionseffekte innerhalb der Kontaktfläche.

Eine weitere Theorie, die zusätzlich die Adhäsionskräfte außerhalb der Kontaktfläche betrachtet, ist die Derjaguin, Muller und Toporov-Theorie (DMT) [33]. Laut der DMT-Theorie können Wechsel-

wirkungen auch außerhalb der Kontaktfläche zur Adhäsion beitragen. Dies führt zu einer höheren Abreißkraft  $F_{ad}$  (Gleichung (36)) als bei der JKR-Theorie vorhergesagt wird:

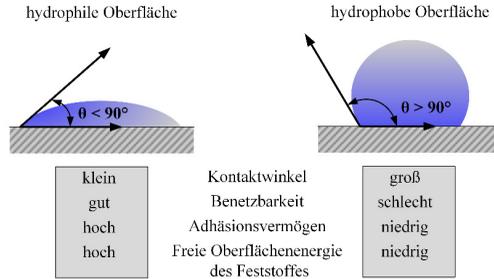
$$F_{ad} = 2\pi R W_A. \quad (36)$$

Das JKR-Modell beschreibt das Adhäsionsvermögen von nachgiebigen Materialien mit hoher Oberflächenenergie präziser, während die DMT-Theorie sich besser für starre Körper mit niedriger Oberflächenenergie eignet [34].

Fowkes [35] hat die freie Oberflächenenergie der Feststoffe in zwei Arten von Wechselwirkungen untergliedert - einer dispersen und einer polaren. Der polare Anteil resultiert aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen (Keesom-Kraft), den Wechselwirkungen zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol (Debye-Kraft), Wasserstoffbrückenbindungen, Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen und Metallbindungen [36]. Der disperse Teil der Oberflächenenergie kommt durch die London-Dispersionskraft zustande [37]. Fowkes hat ebenso angenommen, dass die Wechselwirkungen an der Oberfläche ausschließlich über gleichartige Komponenten stattfinden. Während aber polare Wechselwirkungen nur zwischen polaren Oberflächen auftreten, sind die dispersen Wechselwirkungen zwischen allen Substanzen vorhanden.

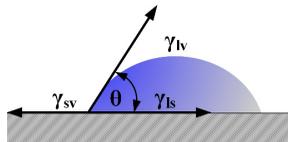
Im Gegensatz zur Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, die sich mittels verschiedenster Messmethoden (Du-Noüy-Ringmethode, Wilhelmy-Plattenmethode, Pendant-Drop-Methode usw. [38]) direkt messen lässt, kann die Feststoffoberflächenenergie nur indirekt über Testflüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung ermittelt werden. Dennoch ist eine Vielzahl von Techniken verfügbar, um die freie Oberflächenenergie von Festkörpern zu bestimmen, wie z.B. das Kontaktwinkel-Verfahren, die Methode des kapillaren Eindringens, die Partikel-Sedimentation sowie mittels Testtinten usw. [31,39].

Unter allen Techniken zur Bestimmung der Oberflächenenergie ist die Bestimmung der Benetzbarkeit mittels Kontaktwinkelmessungen am einfachsten experimentell durchführbar. Die am weitesten verbreitete Flüssigkeit für Kontaktwinkelmessungen auf komplexen Oberflächen ist Wasser. Wird ein Wassertropfen auf eine Feststoffoberfläche gesetzt, so ist das Ausbreiten dieses Tropfens durch die Wechselwirkungen an der Grenzfläche Feststoff/Wasser bestimmt. Wenn die Adhäsionskräfte zwischen Tropfen und Oberfläche die Kohäsionskräfte zwischen den Wassermolekülen überschreiten, breitet sich der Tropfen aus und die Oberfläche wird als hydrophil oder benetzbar bezeichnet [40]. Sind hingegen die Wechselwirkungskräfte auf der Kontaktfläche niedrig, dann überwiegen die Kohäsionskräfte des Wassers und der Tropfen perlt ab, unter Bildung eines messbaren Kontaktwinkels. Solche Oberflächen gelten als hydrophob oder nicht benetzbar. Allgemein werden Oberflächen mit einem Kontaktwinkel unter  $90^\circ$  als hydrophil und Oberflächen, auf denen der Wassertropfen einen Kontaktwinkel größer als  $90^\circ$  ausbildet, als hydrophob bezeichnet. Ein quantitatives Maß für die Hydrophobie einer Feststoffoberfläche wird durch den statischen Kontaktwinkel (Methode des liegenden Tropfens) geliefert. Die Messung des statischen Kontaktwinkels eines ruhenden Tropfens auf einer festen Oberfläche ist eine empfindliche Methode, die die Wechselwirkungen in der äußersten Molekülschicht beschreibt.



**Abbildung 13.** Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel, Benetzbarkeit und Adhäsionsvermögen

Wie schon erwähnt, können die aus der Kontaktwinkelmessung gewonnen Informationen zu einer modellgestützten Berechnung der freien Oberflächenenergie eines Feststoffes eingesetzt werden. Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine feste Oberfläche gesetzt, so wird der Feststoff von der Flüssigkeit unter Ausbildung eines charakteristischen Benetzungswinkels (Kontaktwinkel) benetzt. Die Größe des Kontaktwinkels wird von der Oberflächenenergie des Feststoffes  $\gamma_{sv}$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma_{lv}$  und der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff  $\gamma_{ls}$  bestimmt, d.h. der Kontaktwinkel  $\theta$  hängt vom energetischen Gleichgewicht an der Dreiphasenkontakfläche ab, wie in Abbildung 14 dargestellt ist.



**Abbildung 14.** Kräftegleichgewicht auf der Dreiphasenkontakfläche

Diese Abhängigkeit wurde 1805 von Thomas Young [41] beschrieben (Gleichung (37)):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}} \quad (37)$$

Ein wichtiger Punkt, der beachtet werden muss, ist, dass die freie Oberflächenenergie eines Feststoffes, die in einer feuchten Luftatmosphäre gemessen wird, nicht der Oberflächenenergie des reinen Stoffes entspricht. Auf allen Oberflächen, die sich in der Luftatmosphäre befinden, werden aus der Atmosphäre Gase oder Dämpfe adsorbiert. Dies hat die Ausbildung eines dünnen Films auf der Feststoffoberfläche zur Folge und führt zu einer scheinbaren Herabsetzung der Oberflächenenergie (Gleichung (38)):

$$\gamma_s = \gamma_s^0 - \pi_e \quad (38)$$

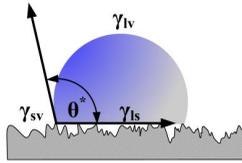
Hierbei ist  $\pi_e$  der Gleichgewichts- oder Spreitungsdruck des adsorbierten Flüssigkeitsdampfes an der Feststoffoberfläche. Der Spreitungsdruck  $\pi_e$  nimmt im Vakuum den Wert Null an und demnach ist die gemessene Oberflächenenergie gleich der des reinen Stoffes. Der Wert  $\pi_e$  kann für niedrigerenergetische Oberflächen auf Null approximiert werden, da er vernachlässigbar klein ausfällt. Weiterhin wird für die praktischen Messungen des Kontaktwinkels der Spreitungsdruck auch vernachlässigt, da alle industrierelevanten Haft- und Benetzungsphänomene ohnehin in einer Luftatmosphäre stattfinden. Eine modellgestützte Berechnung der Feststoffoberflächenenergie kann unter Verwendung von Testflüssigkeiten mit bekannten Komponenten der Oberflächenspannung durchgeführt werden. Es existiert eine Vielzahl an theoretischen Ansätzen, wobei die am weitesten verbreitete Methode für komplexe Feststoffe das von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble entwickelte Modell (OWRK-Methode) [42,43,43] ist. Sie haben das Fowkes-Modell [44], das nur die dispersen Wechselwirkungen beschreibt, ergänzt, um es auch für polare Oberflächen anwendbar zu machen. Mittels der OWRK-Methode kann die freie Oberflächenenergie des zu untersuchenden Feststoffes nach Messungen mit mindestens zwei Standard-Flüssigkeiten berechnet werden: einer polaren und einer rein dispersen. Mit der OWRK-Methode wird die Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff  $\gamma_{ls}$ , die sonst nicht messbar ist, als geometrisches Mittel dargestellt (Gleichung (39)):

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sv} + \gamma_l - 2 \left( \sqrt{\gamma_s^D \cdot \gamma_l^D} \right) + \left( \sqrt{\gamma_s^P \cdot \gamma_l^P} \right). \quad (39)$$

Wird die Young'sche Gleichung (37) in Gleichung (39) eingesetzt und zu einer linearen Regression transformiert, kann die freie Oberflächenenergie eines Feststoffes mit ihrem dispersen und polaren Anteil mit Gleichung (40) bestimmt werden. Die Indices P und D stehen hierbei für polar bzw. dispers:

$$\frac{(1 + \cos\theta) \cdot \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^D}} = \sqrt{\gamma_s^P} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^P}{\gamma_l^D}} + \sqrt{\gamma_s^D}. \quad (40)$$

Ein wichtiger Aspekt, den die Young'sche Gleichung nicht berücksichtigt, ist die Oberflächenrauheit. Die Anwesenheit von Rauigkeiten verändert die Benetzbarkeit der Oberfläche und der Kontaktwinkel  $\theta$  scheint bei hydrophoben Oberflächen größer und bei hydrophilen kleiner zu sein (scheinbarer Kontaktwinkel  $\theta^*$ ) [45]. Der Effekt der Rauigkeit auf die Benetzbarkeit einer festen Oberfläche wurde von Wenzel [46] und von Cassie und Baxter [47] mathematisch beschrieben. Diesen Effekt macht man sich bei der Herstellung von selbstreinigenden superhydrophilen oder superhydrophoben Oberflächen zu Nutze [48–50]. Die Benetzung einer rauen, hydrophoben Oberfläche nach Cassie und Baxter ist in Abbildung 15 dargestellt.



**Abbildung 15.** Benetzung einer rauen, hydrophoben Oberfläche nach Cassie und Baxter [47] mit dem sich dabei bildenden scheinbaren Kontaktwinkel  $\theta^*$

Eine effektive Herangehensweise, um die Benetzbarkeit und demzufolge die freien Oberflächenenergien von Glas oder Siliziumdioxid zu modifizieren, ist die Beschichtung mit Silanen.

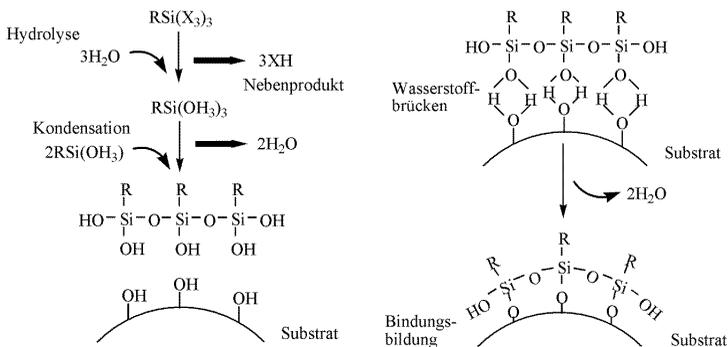
### 2.3.2.1.1 Modifizierung der Oberflächenenergie durch Silanisierung

Die Silanisierung ist ein häufig angewandter Prozess, um die Oberfläche von Gläsern, Silicaten und Metallen zu modifizieren. Silane besitzen einen breiten Anwendungsbereich als Kupplungsmittel, Haftvermittler, Silikatstabilisatoren, Vernetzungsmittel, Hydrophobierungs- und Dispergiermittel [51,52]. Allgemein besteht das Silan-Molekül aus einem anorganischen und einem organischen Teil. Der anorganische Teil verfügt über mindestens eine hydrolysierbare Abgangsgruppe (Halogen, Alkoxygruppe, Hydroxylgruppe etc.), die mit dem Substrat unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagiert. Der organische Teil der Silane modifiziert die physikalischen Wechselwirkungen des behandelten Substrates.

Die Silane, die zum Zwecke der Veränderung der Substrat-Oberflächenenergie verwendet werden, können hydrophil oder hydrophob sein. Arkles [40] ordnet die hydrophilen Silane in der Reihenfolge zunehmender Hydrophilie folgenderweise ein: polar, nicht wasserstoffbrückenbildend; polar, wasserstoffbrückenbildend; hydroxylhaltig; mit Ionenladung. Die hydrophoben Silane, andererseits, besitzen einen nicht polaren organischen Rest (Kohlenwasserstoff- oder Fluorkohlenstoffkette, Phenylrest etc.), der die Oberflächenenergie verringert, indem er die hochpolaren Hydroxyl-Gruppen auf der Substratoberfläche ersetzt. In den letzten Jahren entwickelte sich ein großes Interesse an den fluorierten Silanen für Oberflächenmodifikationsprozesse, da nach der Modifizierung die Oberfläche nicht nur hydrophob, sondern auch lipophob wird [53].

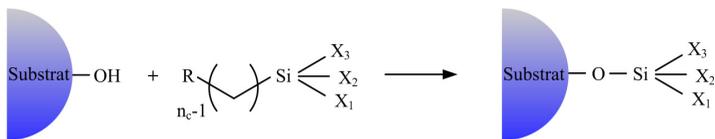
Es existieren verschiedene Techniken für die Abscheidung der Silane. Die Modifizierungsreaktion kann entweder nasschemisch oder in der Dampfphase erfolgen. Die Reaktion in der Dampfphase wird als chemische Gasphasenabscheidung (englisch: chemical vapor deposition CVD) bezeichnet. Die CVD-Reaktion wird in Adsorptionsvorrichtungen durchgeführt, wobei sowohl dynamische als auch statische Adsorption angewandt werden kann. Für die Beschichtung mittels chemischer Gasphasenabscheidung wird das Silan verflüchtigt und verdünnt mit einem Trägergas über das vorgeheizte Substrat geleitet. Das Silan kann direkt [54] oder gelöst in einem trockenen Lösungsmittel (Toluol [55]) verwendet werden. Die Substrattemperatur soll zwischen 50 und 120 °C aufrechterhalten werden, um die Reaktion zu begünstigen [56].

Die Silanisierung mittels CVD wird bevorzugt zur Modifikation von planaren Substraten angewandt und findet eine breite Anwendung in der Industrie. Nichtsdestotrotz ist sie für die Silanisierung von partikelförmigen Substraten schwer anwendbar. Dafür wird die Reaktion in der Flüssigphase eingesetzt. Für die nasschemische Silanisierung steht eine Reihe von Lösungsmitteln zur Verfügung. Je nach der Art des verwendeten Lösungsmittels, wasserfrei oder wasserhaltig, unterscheiden sich die Bindungsmechanismen der Silane. Die Silanisierung in Anwesenheit von Wasser führt zu einer Hydrolyse und Kondensation der Silane im Lösungsmittel (Abbildung 16), wodurch Silan-Oligomerstrukturen entstehen. Diese werden dann durch Wasserstoffbrücken an der Oberfläche gebunden und nach einem Kondensationsprozess unter Abspaltung von Wasser an der Oberfläche physi- oder chemisorbiert. Die vollständige Chemisorption kann durch thermische Nachbehandlung (dem sog. Aushärtungsprozess) gewährleistet werden. Ein großer Nachteil der Silanisierung in Anwesenheit von Wasser ist die schwer steuerbare Schichtdicke [57].



**Abbildung 16.** Schematischer Ablauf der Silanisierung in Anwesenheit von Wasser [57]

Findet hingegen die Silanisierung in einem wasserfreien Lösungsmittel statt, reagieren die hydrolysierbaren Silangruppen direkt mit den auf der Substratoberfläche vorhandenen OH-Gruppen (Abbildung 17). Dadurch wird die Reproduzierbarkeit der Schichten erhöht. Für die wasserfreie Silanisierung finden verschiedene trockene organische Lösungsmittel (sowohl polar als auch unpolar) Anwendung.



**Abbildung 17.** Schematischer Ablauf der Silanisierung im wasserfreien Lösungsmittel - direkte Reaktion mit den OH-Gruppen auf der Glasoberfläche

Mc. Govern et al. [58] haben elf verschiedene Lösungsmittel und ihre Wirksamkeit für die Abscheidung eines dreifunktionellen Chlorsilans auf einer Glasoberfläche untersucht. Sie haben herausgefunden, dass der dichteste Film bei der Verwendung von trockenem Toluol erzeugt wird. Bei der Silanisierung im trockenen Lösungsmittel neigen die langkettigen Silane in der Regel dazu hochgeordnete Filme, so genannte selbstorganisierte Monoschichten (SAMs), zu bilden. In einer SAM interagieren die Film bildenden Moleküle mit den Nachbarmolekülen und mit der Oberfläche. Auf diese Weise können z.B. die dreifunktionellen Silane geschlossene und dichte Monolagen ausbilden, wenn die Hydroxyl-Konzentration an der Oberfläche ausreichend hoch ist [20]. Die nasschemische Silanisierung eignet sich zur Modifizierung sowohl von planaren Oberflächen als auch von Partikeln. Die Modifizierung von planaren Oberflächen kann durch Tauchbeschichtung (Dip-Coating) durchgeführt werden, während die Partikel in der Reagenzlösung gerührt werden. Nach der Silanisierung ist die Mehrzahl der Silanmoleküle nur physikalisch an der Oberfläche gebunden. Ein zusätzlicher Aushärtungsschritt ist notwendig, um eine chemische Anbindung der Silane zu gewährleisten [59]. Bei der Modifikation von Partikeln können unterschiedliche Einwirkzeiten angewendet werden. Forny et al. [60] haben den Einfluss der Reaktionszeit auf die Hydrophobizität und die Wasseradsorptionskapazität von mit Chlortrimethylsilan modifizierten Glaspartikeln untersucht. Sie haben herausgefunden, dass bereits eine Stunde Behandlung ausreichend ist, um die Oberfläche zu hydrophobieren, da das Chlorsilan eine hohe Reaktivität besitzt. Jedoch sind längere Reaktionszeiten zu bevorzugen.

#### **2.3.2.1.2 Vorbehandlung der Substrate vor der Silanisierung**

Die Reinigung der Oberfläche ist von entscheidender Bedeutung für die Erzeugung von reproduzierbaren, dünnen und gleichverteilten Schichten, da die Qualität der Schicht auch von der Oberflächenreinheit abhängt. Eine gereinigte und aktivierte Oberfläche ist ausschlaggebend für den Erfolg der Modifizierung [61]. Um die Glasoberfläche für eine nachfolgende Modifikation vorzubereiten, muss sie von adsorbierten Ölen, Schmutz, Filmen oder anderen Verunreinigungen befreit werden [62]. Die Entfernung von Verunreinigungen von der Oberfläche kann durch chemische Reinigung erfolgen. Das ausgewählte Reinigungsverfahren ist von entscheidender Bedeutung für die Herstellung von sauberen und vollständigen Monoschichten. Daher wird in der Literatur über eine Vielzahl von chemischen Reinigungsverfahren berichtet, wobei Säuren, Basen und organische Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen kombiniert werden können [63]. Groover [64] unterscheidet zwischen fünf verschiedenen chemischen Reinigungsarten in Abhängigkeit von den verwendeten Chemikalien: alkalische Reinigung, Emulsionsreinigung, Lösungsmittelreinigung, Säurereinigung und Ultraschallreinigung. Cras et al. [63] haben acht verschiedene Reinigungstechniken als Vorbehandlung vor einem Silanisierungsprozess untersucht und qualitativ ausgewertet. Sie haben verschiedene Kombinationen von Säuren (Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , Salzsäure  $HCl$ ), Basen (Natronlauge  $NaOH$ , Kaliumhydroxid  $KOH$ , Ammoniumhydroxid  $NH_4OH$ ), Methanol und Wasserstoffperoxid bei unterschiedlichen Temperaturen und unter Variation der Reinigungsdauer

eingesetzt. Die Ergebnisse wurden basierend auf zwei Faktoren ausgewertet: (i) Kontaktwinkel nach der Reinigung und (ii) Kontaktwinkel nach der Silanisierung. Der Kontaktwinkel nach der Reinigung ist ein Indiz für die erfolgreiche Entfernung von Oberflächenkontaminationen und den Grad der Hydroxylierung (Hydrophilie). Der Kontaktwinkel nach der Modifizierung ist ein Maß für den Modifizierungserfolg und die Gleichmäßigkeit der gebildeten Schichten. Unter den untersuchten Techniken ist eine Mischung aus Methanol (CH<sub>3</sub>OH) und HCl im Verhältnis 1:1, gefolgt von einer Spülung mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (beides bei Raumtemperatur), am effektivsten im Bezug auf die Erfüllung der beiden Kriterien. Dennoch ist die Reinigungsprozedur mit Peroxomonoschwefelsäure (der sogenannten Piranha-Lösung oder Caro'sche-Säure), die eine Mischung aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasserstoffperoxid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Verhältnis 3:1 darstellt, die am häufigsten angewandte Methode zur Glasoberflächenvorbereitung für die Silanisierung [65–68]. Die Piranha-Lösung wird auf Grund ihrer stark oxidierenden Wirkung für eine vollständige Entfernung von organischen Kontaminationen bevorzugt. Die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure wird in der Piranha-Lösung durch die Bildung von atomarem Sauerstoff aus dem Wasserstoffperoxid ergänzt. Dieser Sauerstoff ist in der Lage, den durch die Verkohlung entstandenen elementaren Kohlenstoff zu lösen und zu Kohlenstoffdioxid zu oxidieren. Daher eliminiert die Piranha-Lösung vollständig organische Verunreinigungen. Zusätzlich hydroxyliert Piranha-Lösung die behandelte Oberfläche mittels OH-Radikalen. Der Mechanismus der Bildung von atomarem Sauerstoff und OH-Radikalen ist in den Reaktionsgleichungen (41) und (42) dargestellt:

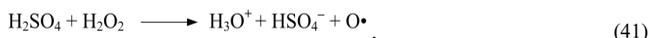
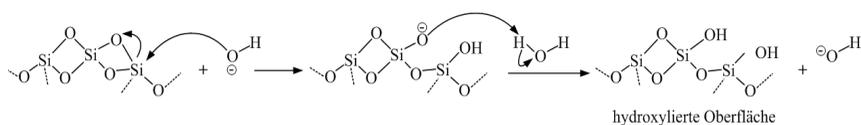


Abbildung 18 zeigt den Reaktionsmechanismus der Oberflächenhydroxylierung mittels OH-Radikalen. Ein weiterer Vorteil der Behandlung mit Piranha-Lösung ist eine Erhöhung der Zahl der Silanolgruppen auf der Glasoberfläche infolge eines Ionenaustausches von Alkalimetallionen (z.B. Natriumkationen) gegen Protonen [69].



**Abbildung 18.** Reaktionsmechanismus der Oberflächenhydroxylierung mittels OH-Radikalen [69]

Auf diese Weise wird eine erhöhte Anzahl an Hydroxylgruppen erzeugt. Ihre Dichte ist von großer Bedeutung für einen erfolgreichen Modifizierungsprozess.

### 2.3.2.2 Nanopartikel als Fließhilfsmittel

Die Morphologie der Oberfläche beeinflusst die Intensität der interpartikulären Haftung, indem sie sich zum einen auf den Abstand zwischen den Kontaktpartnern und zum anderen auf die Größe der

Kontaktfläche auswirkt. Eine gezielte Modifizierung der Oberflächenrauigkeit kann praktisch durch eine Beschichtung aus nanoskaligen Gastpartikeln auf der Oberfläche der kohäsiven Pulver erreicht werden und führt zu einer Verbesserung der Fließfähigkeit der beschichteten Partikel. Solche Nanopartikel werden als Fließhilfsmittel, Rieselhilfen oder Fließregulierungsmittel bezeichnet.

### 2.3.2.2.1 Einfluss der Nanopartikel auf die interpartikulären Wechselwirkungen

Im Kapitel 2.1.4 wurde der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die wirkenden Oberflächenkräfte anhand des Modells von Rumpf [8] demonstriert. Bei diesem einfachsten Beispiel von Rumpf ist die Rauigkeit in Form einer Halbkugel zentrisch im Partikelkontakt angeordnet. Die Haftkraft ist vom Durchmesser der Oberflächenerhebung abhängig und lässt sich mathematisch mit der Gleichung (43) beschreiben:

$$F_{H,vdW} = \frac{C_H}{12} \cdot \left[ \frac{d}{\left(\frac{d_r}{2} + a_0\right)^2 + \frac{d_r^2}{a_0^2}} \right]. \quad (43)$$

Der linke Term in den Klammern beschreibt die Haftung zwischen dem Trägerpartikel mit dem Durchmesser  $d$  und der Wand, die um einen Abstand, der sich aus dem molekularen Mindestabstand  $a_0$  und dem Radius der Rauigkeit  $d_r$  ergibt, voneinander entfernt sind. Der rechte Term gibt die Haftung zwischen der Oberflächenerhebung und der Wand wieder.

Für die Erklärung des Wirkungsmechanismus nanoskaliger Rieselhilfen sollen aber die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen zwei Kugeln, auf deren Kontaktfläche kugelförmige Rauigkeiten vorhanden sind, betrachtet werden. Um dies zu beschreiben, existieren zahlreiche Modelle, über die ein guter Überblick von Tomas und Kleinschmidt [25] gegeben wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wird allerdings nur das Sandwich-Modell von Zimmermann [70] und das darauf aufbauende 3-Punkte Modell von Meyer [71] betrachtet.

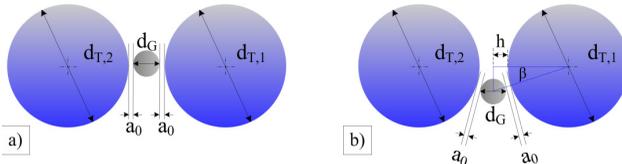
Im einfachsten Fall, dem Sandwich-Modell von Zimmermann [70], liegt ein Gastpartikel mittig im Kontakt zwischen zwei Trägerpartikeln (Abbildung 19 a)). Für diese Anordnung der Haftpartner hat Zimmermann folgende Gleichung (44) für die Haftkraft aufgestellt:

$$F_{H,vdW} = \frac{C_H}{12} \left( \frac{d_{T,1} \cdot d_{T,2}}{(2 \cdot a_0 + d_G)^2 \cdot (d_{T,1} + d_{T,2})} + \frac{d_G \cdot d_{T,1}}{(d_G + d_{T,1}) \cdot a_0^2} \right). \quad (44)$$

Analog zum Modell nach Rumpf [8] erfährt die Haftkraft ebenso ein Minimum, wobei bei kleiner werdenden Trägerpartikeln ebenso kleinere Gastpartikel benötigt werden, um eine optimale Haftkraftminimierung zu gewährleisten.

Zimmermann et al. [70] befinden allerdings die zentrische Anordnung, dargestellt in der Abbildung 19 a), für unwahrscheinlich und betrachten zusätzlich den Fall eines um den Winkel  $\beta$  vom Trägerpartikel-Mittelpunkt verschobenen Gastpartikels (Abbildung 19 b)). Der Abstand zwischen den großen Partikeln beträgt in diesem Fall  $2 \cdot h$  und ist kleiner als der Durchmesser des Gastpartikels  $d_G$ .

Nimmt der Winkel  $\beta$  zu, verkleinert sich zusätzlich der Abstand zwischen den Trägerpartikeln. Als Resultat wird die Wechselwirkung zwischen den Partikeln intensiviert. Die maximale Entfernung des Gastpartikel-Mittelpunktes vom Kontaktpunkt, bei dem sich die Trägerpartikel noch nicht direkt berühren, wird als kritischer Winkel  $\beta_{\max}$  bezeichnet. Wird er überschritten, hat die Rauigkeit keinen Einfluss mehr auf die Haftung und die Haftkraft weist ein Maximum auf.

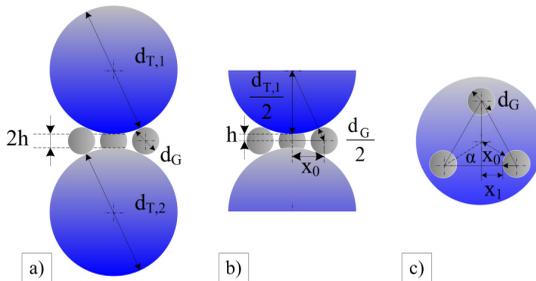


**Abbildung 19.** Sandwich-Modell nach Zimmermann [70] für a) eine zentrische Anordnung der Rauigkeit und b) eine um den Winkel  $\beta$  relativ zum Trägerpartikelmittelpunkt versetzte Rauigkeit

Die Abhängigkeit der Van-der-Waals-Kraft wird für die versetzte Rauigkeit im Trägerpartikel-Trägerpartikel-Kontakt folgendermaßen definiert (Gleichung (45)):

$$F_{H,VdW} = \frac{C_H}{12} \cdot \left( \frac{d_{T,1} \cdot d_{T,2}}{(d_{T,1} + d_{T,2}) \cdot 2 \cdot h^2} + \frac{d_{T,1} \cdot d_G}{(d_{T,1} + d_G) \cdot a_0^2} \right). \quad (45)$$

Bei dem Einsatz von Nanoteilchen als Fließhilfsmittel ist allerdings die Anwesenheit von lediglich einer Rauigkeit im Partikel-Kontakt sehr unwahrscheinlich. Um reale Systeme exakter beschreiben können, müssen mehrere Rauigkeiten berücksichtigt werden. Meyer [71] betrachtet in ihrem Modell einen mechanisch stabilen Kontakt aus drei Rauigkeiten auf der Kontaktebene der Trägerpartikel (Abbildung 20 a)). Diese Rauigkeiten ordnet sie in einem gleichseitigen Dreieck an. Wichtig für die Van-der-Waals-Haftung ist wie auch bei den vorherigen Modellen der Abstand zwischen den Trägerteilchen, der als  $2 \cdot h$  definiert ist. Dieser hängt von der Größe der Träger- und Gastpartikel  $d_T$  bzw.  $d_G$  ab, aber ebenso von dem Abstand zwischen den Rauigkeiten, der als  $2 \cdot x_1$  definiert ist (Abbildung 20 c)).



**Abbildung 20.** Schematische Darstellung des 3-Punkte-Modells nach Meyer [71] mit a) und b) Seitenansicht und c) Draufsicht

Der Abstand  $2 \cdot h$  kann über eine einfache geometrische Betrachtung (Abbildung 20 b)) mit der Gleichung (46) berechnet werden:

$$2 \cdot h = 2 \cdot \left[ \sqrt{\left(\frac{d_T + d_G}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_G + x_0}{2}\right)^2} - \frac{d_T}{2} \right]. \quad (46)$$

$x_0$  ist hier die Strecke zwischen dem Nanopartikel und dem geometrischen Schwerpunkt des gleichseitigen Dreiecks (Abbildung 20 c)) und kann nach Gleichung (47) ermittelt werden:

$$x_0 = \frac{x_1 + \frac{d_G}{2}}{\cos \alpha} - \frac{d_G}{2}. \quad (47)$$

Bei der betrachteten Rauigkeitskonfiguration ist der Winkel  $\alpha$  gleich  $30^\circ$  also ist  $\cos \alpha = \frac{1}{2}\sqrt{3}$ . Folglich ergibt sich für die Trägerpartikel-Distanz Gleichung (48):

$$2 \cdot h = 2 \cdot \left[ \sqrt{\left(\frac{d_T + d_G}{2}\right)^2 - \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d_T + x_1}{2}\right)^2} - \frac{d_T}{2} \right]. \quad (48)$$

Der Abstand zwischen den Beschichtungspartikeln  $2 \cdot x_1$  ist maßgeblich für die Ausprägung der Haftung. Liegen die Absorptionsstellen der Nanopartikel zu weit auseinander, kommt es nach einer kritischen Entfernung wieder zu einer maximalen Haftung des Träger-Träger-Kontaktes. Dieses Spezifikum des Modells erlaubt die Berücksichtigung des Einflusses der Oberflächenbelegung auf die fließregulierende Wirkung der Nanopartikel. Die niedrigste Haftkraft zwischen den Kontaktpartnern wirkt dann, wenn sich die Rauigkeiten untereinander berühren. Infolgedessen soll die Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Trägerpartikeln bei einer maximalen Oberflächenbedeckung mit Fließhilfsmitteln am geringsten ausgeprägt sein.

Die maßgebliche Distanz  $2 \cdot x_1$  zwischen den Nanoteilchen kann mit Hilfe von Gleichung (49) errechnet werden:

$$x_1 = \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot \sqrt{\left(\frac{d_T + d_G}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_T}{2} + h\right)^2} - \frac{d_G}{2}. \quad (49)$$

In der Praxis kann dieser Abstand mit Hilfe der Bildanalyse der beschichteten Oberfläche ermittelt werden und in das Modell implementiert werden.

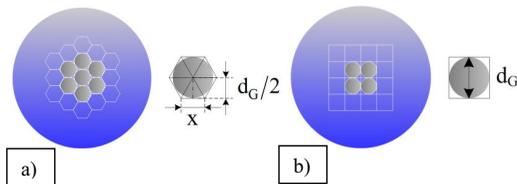
Die Haftkraft zwischen den Trägerpartikeln kann nach dem 3-Rauigkeiten-Modell mit der Gleichung (50) berechnet werden:

$$F_{H,vaw} = \frac{C_H}{12} \left( \frac{d_T}{4 \cdot h^2} + 3 \frac{d_T \cdot d_G}{(d_T + d_G) \cdot a_0^2} \right). \quad (50)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die effektivste fließregulierende Wirkung der Nanopartikel erzielt, weshalb lediglich eine maximale Belegung der Glasträgeroberfläche von Interesse war. Ihre Berechnung wird im folgenden Abschnitt betrachtet.

### 2.3.2.2.2 Modelle zur Belegung der Oberfläche mit Gastpartikeln

Zur Berechnung der benötigten Menge an Gastpartikeln, um eine maximale Bedeckung der Trägerpartikeloberfläche zu erreichen, werden sowohl die Trägerpartikel als auch die Gastpartikel als ideal sphärisch, monodispers und unporös angenommen. Die theoretisch mögliche dichteste räumliche Anordnung einer Monolage aus Gastpartikeln ist die hexagonale Packung. Bei dieser Gestaltung der Beschichtung ist ein Gastpartikel mit einer mittleren Anzahl von 6 Nachbarpartikeln umgeben (Koordinationszahl  $k_G = 6$ ). Für diese Berechnung wird angenommen, dass die Trägerpartikeloberfläche in viele Hexagone aufgeteilt ist und jedes Gastpartikel die Fläche eines Hexagons beansprucht (Abbildung 21 a)).



**Abbildung 21.** Anordnung der Gastpartikel auf der Trägerpartikeloberfläche bei einer Koordinationszahl von a) 6 (hexagonal) und b) 4 (kubisch)

Die Fläche eines Hexagons  $A_H$  lässt sich aus der Kantenlänge des Hexagons  $x$  und dem Radius des Trägerteilchens  $\frac{d_G}{2}$  mit der Gleichung (51) berechnen:

$$A_H = 6 \cdot \left( \frac{1}{4} \cdot x \cdot d_G \right). \quad (51)$$

Mit einer Kantenlänge  $x$  (Gleichung (52)):

$$x = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot d_G, \quad (52)$$

ergibt sich die Hexagonfläche  $A_H$  aus der Gleichung (53):

$$A_H = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot d_G^2. \quad (53)$$

Die Masse  $m_T$  eines Glaspartikels kann mit Gleichung (54) berechnet werden:

$$m_T = 4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \left( \frac{d_T}{2} \right)^2. \quad (54)$$

Die Anzahl  $n_G$  der Gastpartikel, die benötigt werden, um diese dichteste Packung zu erzeugen, ergibt sich aus dem Quotient der Trägerpartikel- und der Hexagonfläche. Aus der Masse der Träger- und Gastpartikel (GP und TP) und der Anzahl an Gastpartikeln  $n_G$  ergibt sich eine prozentuelle Beladung mit Nanoteilchen bei der maximal belegten Oberfläche (Gleichung (55)):

$$\frac{GP}{TP} \text{ in } \% = \frac{n_G \cdot m_G}{m_T} \cdot 100. \quad (55)$$

Eine andere mögliche dichte Anordnung der Gastpartikel ist die kubische Packung mit einer Koordinationszahl  $k_G = 4$ . In diesem Fall beansprucht ein Gastpartikel die Fläche eines Quadrats mit der Kantenlänge  $d_G$  (Abbildung 21 b)). Die notwendige Anzahl an Nanopartikeln, um diese Belegung zu gewährleisten, ergibt sich wie beim Hexagon-Modell. Die Massenbeladung wird aus Gleichung (55) bestimmt.

### **2.3.2.2.3 Herstellung nanoskaliger Partikel**

Nanoskalig sind Teilchen, die zumindest in einer Dimension eine Größe von 1 bis 100 nm aufweisen [ISO/TS 27687]. Nanopartikel werden über verschiedene etablierte Verfahren hergestellt, die allgemein in zwei Verfahrensweisen untergliedert werden können: Top-Down- und Bottom-Up-Verfahren. Der Top-Down-Ansatz umfasst das Herstellen von Nanopartikeln durch Feinstmahlung von grob-dispersen Partikeln. Im Gegensatz dazu werden mit dem Bottom-Up-Verfahren die Nanopartikel durch chemische Reaktionen, ausgehend von einer moleküldispersen Phase, durch Fällung (Kristallisation) hergestellt. Der Begriff „Fällung“ bezeichnet eine rapide Feststoffbildung aus einer homogenen Lösung in Form von meistens sehr feinen Partikeln mit einer kristallinen oder amorphen Struktur. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf die Nanopartikel-Herstellung mittels des Bottom-Up-Verfahrens näher eingegangen. Um eine Fällungsreaktion auszulösen, muss eine Übersättigung vorliegen, die die Triebkraft des Fällungsprozesses ist, d.h. die Sättigungskonzentration des gebildeten Produktes bei der vorliegenden Reaktionstemperatur muss überschritten werden [DIN 2760]. Beim Fällungsprozess wird ein übersättigter Zustand durch Bildung eines schwerlöslichen Produktes erreicht. Als Maß des Konzentrationszustandes einer Lösung wird die absolute Übersättigung  $\Delta c$  eingeführt, die die Differenz der herrschenden Lösungskonzentration  $c$  und der Sättigungskonzentration  $c_s$  beschreibt (Gleichung (56)):

$$\Delta c = c - c_s. \quad (56)$$

Alternativ kann auch die relative Übersättigung  $S$  herangezogen werden, die das Verhältnis zwischen der Lösungskonzentration  $c$  und der Sättigungskonzentration  $c_s$  darstellt:

$$S = \frac{c}{c_s}. \quad (57)$$

Bei der Nanopartikel-Fällung verlaufen allgemein drei Mikroprozesse, die für die Partikelbildung eine wichtige Rolle spielen:

- Keimbildung,
- Partikelwachstum sowie
- Agglomeration, Alterung und Reifung der Partikel.

#### **Keimbildung**

Während des ersten Mikroprozesses, der Keimbildung (Nukleation), werden die sog. Partikelkeime formiert, die später durch Wachstumsprozesse zu Primärpartikeln wachsen. Als Keime werden Aggregate bezeichnet, die aus der übersättigten Lösung (Mutterlauge) nach zwei Mechanismen

entstehen. Der erste Mechanismus beinhaltet die homogene Keimbildung, die durch lokale thermische Fluktuationen der Moleküle verursacht wird und bei sehr hohen Übersättigungen spontan eintritt. Der zweite Weg der Nukleation ist die heterogene Keimbildung, die bei der Anwesenheit fremder Oberflächen (z.B. Verunreinigungen) einsetzt, die als Nukleationsstätte agieren, und deshalb niedrigere Übersättigungsniveaus benötigt. Die Entstehung thermodynamisch stabiler Keime aus der Mutterlauge ist nur beim Erreichen eines kritischen Keimbildungsdurchmessers  $d_k$  möglich, der spezifisch für die herrschenden Prozessbedingungen ist. Dieser Durchmesser kann unter der Annahme einer sphärischen Form mit Gleichung (58) berechnet werden [72]:

$$d_k = \frac{4\gamma_{ls}M}{RT\rho_s \ln S}, \quad (58)$$

wobei T die absolute Temperatur, R die allgemeine Gaskonstante,  $\rho_s$  die Feststoffdichte des Keimes, M die molare Masse, S die relative Übersättigung und  $\gamma_{ls}$  die Grenzflächenspannung zwischen der Keimoberfläche und der Mutterlauge ist. Die Keime, die den kritischen Durchmesser nicht erreichen können, werden wieder in der Mutterlösung aufgelöst. Die Anzahl der gebildeten Partikel wird von der Keimbildungsgeschwindigkeit B bestimmt, die ihrerseits in hohem Maße von der Übersättigung abhängt. Dies bedeutet, dass bei hohen Übersättigungsniveaus, die bei einem Fällungsprozess charakteristisch sind, eine große Menge an Keimen gebildet werden.

### **Partikelwachstum**

Nach der Entstehung der stabilen Nuklei wachsen diese schrittweise durch die Anlagerung von weiteren Teilchen aus der Mutterlauge [73]. Das Partikelwachstum ist der zweite Mikroprozess bei der Partikelbildung und spielt eine entscheidende Rolle für das Erreichen der erforderlichen Produkteigenschaften. Der gesamte Wachstumsprozess kann aus drei Teilprozessen bestehend betrachtet werden. Der erste Teilprozess impliziert diffusiven oder konvektiven Transport der atomaren Bausteine zu der Oberfläche des wachsenden Keimes. Im zweiten Schritt diffundieren die Bausteine durch die Grenzschicht an die Phasengrenze, damit sie im dritten Teilprozess in das Kristallgitter eingebaut werden können. Für die Fällungsprozesse ist die Diffusion durch die Grenzschicht zur Kristalloberfläche der geschwindigkeitslimitierende Faktor. Der Wachstumsprozess setzt sich so lange fort, bis der übersättigte Zustand abgebaut ist. Die Mikroprozesse der Keimbildung und des Partikelwachstums werden meistens getrennt und aufeinanderfolgend betrachtet, verlaufen aber in der Regel simultan [74].

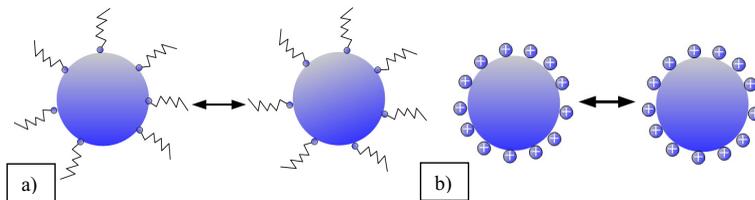
### **Agglomeration, Alterung und Reifung der gebildeten Nanopartikel**

Nachdem der Übersättigungszustand abgebaut ist, ist trotzdem eine weitere Veränderung der Partikelgröße und Morphologie durch sekundär ablaufende Prozesse wie Agglomeration, Alterung und Reifung möglich. Der wichtigste Alterungsprozess ist bekannt als Ostwald-Reifung. Dabei werden die kleineren Partikel aufgrund ihrer starken Oberflächenkrümmung (Gibbs-Thomson-Effekt) zu Gunsten der größeren Partikel aufgelöst. Als Resultat wird die Partikelanzahl verringert und die Partikelgröße erhöht [75]. Ein Vorgang, der bei der Herstellung von nanoskaligen Partikeln eine äußerst wichtige

Rolle spielt, ist die Agglomeration. Bei diesem Prozess entstehen bei Partikelkollisionen aufgrund interpartikulärer Anziehungskräfte (Van-der-Waals-Kräfte) große, poröse Strukturen aus Primärteilchen. Sie erhöhen deutlich die Größe des Endproduktes und können meistens nur durch hohe äußere Energieeinträge zerstört werden. Dieser Agglomerationsprozess ist bei der nasschemischen Nanopartikelherstellung immer vorhanden, weshalb seine Unterbindung (Stabilisierung der Partikel) von entscheidender Bedeutung für die Stabilität der Nanopartikel ist.

### Stabilisierung der Nanopartikel

Zwei grundlegende Mechanismen werden genutzt, um die Agglomeration der Nanopartikel zu verhindern: sterische und elektrostatische Stabilisierung. Bei der sterischen Stabilisierung werden u.a. langkettige Moleküle (Tenside) verwendet, die sich an der Partikeloberfläche anlagern und zu einer Stabilisierung mittels sterischer Abstoßung führen (Abbildung 22 a)). Die elektrostatische Stabilisierung wird durch eine gezielte Einstellung des pH-Wertes erreicht, wodurch geladene funktionelle Gruppen auf der Partikeloberfläche entstehen und für eine Coulombsche Abstoßung der gleichartig geladenen Partikel sorgen (Abbildung 22 b)). Auf den genauen Mechanismus der elektrostatischen Stabilisierung wird in Kapitel 2.3.2.4 näher eingegangen.



**Abbildung 22.** Mechanismus der a) sterischen und b) elektrostatischen Stabilisierung.

Neben den beiden Arten existiert auch die sog. elektrosterische Stabilisierung, die die beiden Mechanismen miteinander kombiniert.

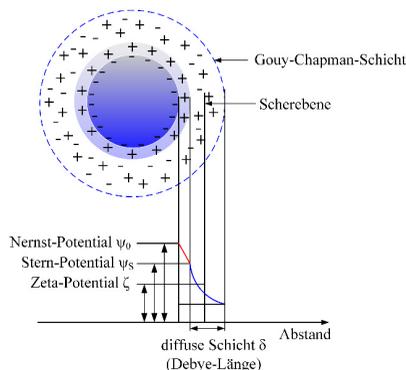
#### 2.3.2.2.4 Beschichtung mit nanoskaligen Partikeln

Die Trägerpartikeloberflächen können auf unterschiedliche Weisen mit Nanopartikeln beschichtet werden. Technisch wird die Beschichtung meistens mit Hilfe von intensiven Feststoffmischern realisiert. Die Trockenbeschichtung hat den Vorteil, dass zum einen keine Lösungsmittel anfallen und zum anderen, im Gegensatz zu einer nasschemischen Beschichtung, keine Trocknung des Produktes notwendig ist. Allerdings hat die Trockenbeschichtung den Nachteil, dass ein hoher Energieeintrag benötigt wird, um die Nanopartikel, die in trockenem Zustand in Form großer Agglomerate und Aggregate vorliegen, zu desintegrieren. Im Gegensatz dazu ermöglicht die Naßbeschichtung die Verwendung stabiler Nanopartikelsuspensionen, wodurch die aufwendige Desintegration der Agglomeratstrukturen entfällt.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde eine nasschemische Beschichtung via Heterokoagulationsprozess ausgewählt. Sie hat den Vorteil, dass die Nanopartikel in einer Flüssigkeit suspendiert und gegen Agglomeration stabilisiert sind.

### Heterokoagulation

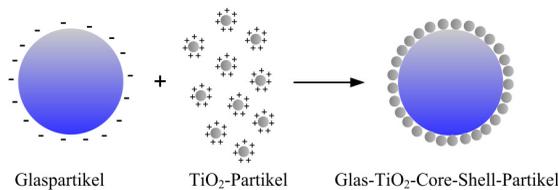
Bevor das Prinzip der Heterokoagulation beschrieben wird, soll zunächst betrachtet werden, was mit den Partikeln passiert, wenn sie in einer Flüssigkeit suspendiert werden. Ein Großteil der Partikel aus natürlich vorkommenden Materialien besitzt eine Ladung an der Oberfläche. In den meisten Fällen ist sie negativ. Die Ursachen dieser Ladungen sind unterschiedlich: z.B. Ionen sind adsorbiert auf der Oberfläche, Dissoziation von Ionengruppen usw. Diese Ladung führt dazu, dass, wenn die Partikel in Wasser suspendiert werden, sich eine elektrochemische Doppelschicht um sie herum bildet (Abbildung 23). Diese Doppelschicht sorgt dafür, dass die Oberflächenladung der Partikel kompensiert wird und die Partikel nach außen hin neutral erscheinen. Die erste Schicht (Stern-Schicht) besteht aus Gegenionen, die starr an der Oberfläche gebunden sind und mit den Partikeln mitwandern. Die zweite Schicht, die sog. „diffuse Schicht“, ist beweglich und wird bei einer Partikelbewegung im flüssigen Medium aufgrund von viskosen Reibungskräften bei der Bewegung in elektrischem Feld teilweise abgeschert. Auf der Scherebene entsteht eine Differenz des elektrischen Potentials zwischen den Teilchen und der flüssigen Phase, die als Zeta-Potential bezeichnet wird. Anhand des Zeta-Potentials können Aussagen über die Stabilität der kolloidalen Dispersion getroffen werden. Suspensionen mit einem Zeta-Potential gleich oder größer als  $\pm 30$  mV gelten als stabil. Liegt dagegen das Zeta-Potential unter dieser Grenze, neigt die Dispersion zur Flockung. Die Messung des Zeta-Potentials ist im Kapitel 3.2.4 aufgeführt.



**Abbildung 23.** Modell der elektrochemischen Doppelschicht um ein Partikel mit negativer Oberflächenladung nach Stern [76]

Das Zeta-Potential (und dementsprechend die Suspensionsstabilität) ist sehr stark von der Ionenbalance (Elektrolytkonzentration) und dem pH-Wert abhängig und geht bei einem bestimmten

pH-Wert gegen Null. Der pH-Wert, bei dem das Zeta-Potential den Wert Null aufweist, ist als Ladungsnullpunkt (auch isoelektrischer Punkt, IEP) bekannt. Dieser ist charakteristisch für jedes Feststoffsystem und kann mittels einer Säure-Base-Titration experimentell bestimmt werden. Oberhalb des Ladungsnullpunktes ist das Zeta-Potential positiv und unterhalb negativ. Liegt der IEP eines Stoffes im sauren pH-Bereich, dann zeichnet sich dieser Feststoff durch eine saure Oberfläche aus. Die Partikel, deren Ladungsnullpunkt sich im pH-Bereich  $> 7$  befindet, besitzen eine basische Oberfläche. Dieses Phänomen wird bei der Herstellung von Gast-Träger-Partikelsystemen mittels des Heterokoagulationsprozesses genutzt. Durch eine gezielte Einstellung des pH-Wertes können die elektrochemischen Potentiale der Core- und Shell-Partikel entgegengesetzt wirken, aufgrund dessen eine Anziehung zwischen den Partikeln entsteht (Abbildung 24).



**Abbildung 24.** Herstellung von Core-Shell-Partikeln via Heterokoagulation am Beispiel von Glas- und  $\text{TiO}_2$ -Partikeln

Jedoch ist eine direkte Beschichtung durch Heterokoagulation nicht bei allen Gast-Träger-Partikel-Kombinationen möglich, z.B. bei Hybridsystemen, die über den gleichen Oberflächencharakter (sauer oder basisch) verfügen. Um den Heterokoagulationsprozess auch in solchen Fällen einsetzen zu können, ist eine Ladungsumkehrung einer der beiden Partikelkomponenten notwendig. Diese wird mit Hilfe der sog. Polyelektrolyte erreicht. Die Polyelektrolyte sind organische Makromoleküle mit einer wesentlichen Anzahl von Monomereinheiten, die dissoziierbare (kationische oder anionische) Gruppen tragen [77]. Diese Polyelektrolyte können beispielsweise auf die Trägerpartikeloberfläche aufgrund der elektrostatischen Anziehung adsorbiert werden und die Oberflächenladung verändern. Mittels einer abwechselnden Beschichtung mit Polyelektrolyten und Partikeln können Multilagenbeschichtungen erzielt werden.

Nach der Beschichtung mittels der Heterokoagulation kann der Beschichtungserfolg anhand der Messung des IEP der Hybridpartikel beurteilt werden. Bei einer vollständigen, einheitlichen Oberflächenbedeckung weisen die Gast-Träger-Partikel den für die Gast-Partikel charakteristischen Ladungsnullpunkt auf. Ist die Beschichtung dagegen nur teilweise erfolgt, liegt der IEP zwischen dem der Träger- und Gastpartikel. Die Gleichmäßigkeit der Beschichtung lässt sich anhand der apparent surface coverage (ASC) nach Lliambas et al. [78] mit Gleichung (59) bewerten:

$$ASC = \frac{M_G \cdot (IEP_T - IEP_{G@T})}{M_T \cdot (IEP_{G@T} - IEP_G) - M_G \cdot (IEP_{G@T} - IEP_T)} \cdot 100\% \quad (59)$$

Dabei ist  $M$  die molare Masse und IEP der isoelektische Punkt. Die Indices  $G$  und  $T$  stehen für Gast respektive für Träger-Partikel und  $G@T$  bezeichnet die Gast- auf Träger-Partikel. Je mehr sich der ASC zu 100 % nähert, desto gleichmäßiger ist die hergestellte Beschichtung.

### **3. Charakterisierungs- und Messmethoden**

Im diesem Kapitel werden die Messmethoden erklärt, die für die physikalisch-chemische Charakterisierung der oberflächenmodifizierten Glaspartikel verwendet wurden. Mit den eingesetzten Messmethoden wurden die Eigenschaften sowohl der einzelnen Partikel als auch des Partikelkollektives bestimmt. Dementsprechend sind sie aufgeteilt.

#### **3.1 Einzelpartikel-Untersuchung**

##### **3.1.1 Rasterelektronenmikroskop**

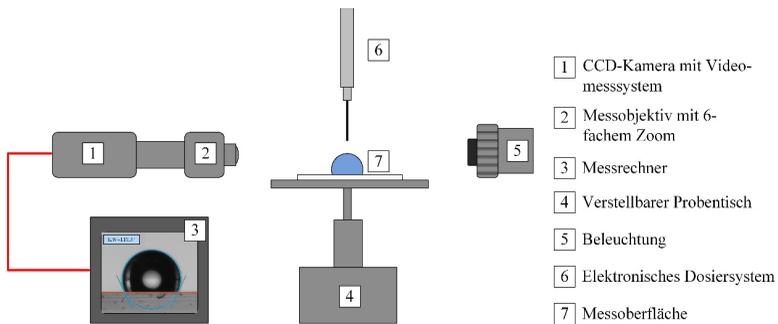
Das Rasterelektronenmikroskop (REM) erzeugt Oberflächenabbildungen, indem ein Elektronenstrahl das zu untersuchende Objekt abstrahlt. Die abzubildende Oberfläche wird mit beschleunigten Elektronen beschossen, die aus der Probenoberfläche Sekundärelektronen (SE) herausschlagen. Diese werden von einem Detektor erfasst und zu einem Bild verarbeitet, auf dem die Topografie der Oberfläche abgebildet ist [79]. Eine andere Signalart, die bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der abzubildenden Oberfläche entsteht, wird durch Austritt von Rückstreuielektronen (englisch: backscattering electrons BSE) verursacht. Die BSE können als Abbildungsmodus für einen Elementkontrast verwendet werden, da die Intensität des BSE-Signals von der Ordnungszahl der Elemente abhängig ist [79]. Wichtig bei der Erstellung von REM-Aufnahmen ist, dass die Oberfläche nicht aufgeladen wird, da die Aufladungseffekte die Menge der abgestrahlten Sekundärelektronen beschränkt und den Kontrast des Bildes stört. Deswegen werden die nicht leitenden Oberflächen durch das Aufdampfen einer dünnen, nur einige Nanometer dicken, Metall- oder Kohlenstoffschicht leitend gemacht. Dieser Vorgang wird Sputtern genannt [80]. Aufgrund der geringen Wellenlänge der Elektronen (im Vergleich zu den Photonen) wird ein hohes Auflösungsvermögen und eine bis zu 300.000-fache Objektvergrößerung erreicht.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Rasterelektronenmikroskopie zur Visualisierung der Oberflächenmorphologie der Partikel angewandt. Dabei kam das Rasterelektronenmikroskop XL30 ESEM-FEG von FEI und Philips zum Einsatz. Um die isolierende Glasoberfläche elektrisch leitfähig zu machen, wurden die Partikel mit einer dünnen Goldschicht (ca. 5 nm) besputtert.

##### **3.1.2 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie**

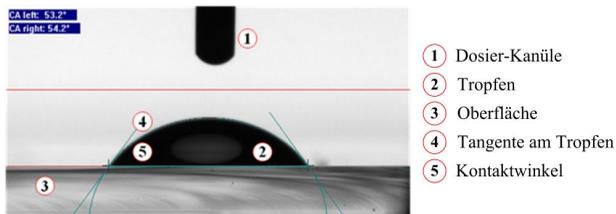
Um den mittels der Silanisierung erreichten Hydrophobizitätsgrad zu untersuchen, wurden statische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen repräsentieren die Wechselwirkung von Wasser mit der hydrophobierten Oberfläche auf der Makroebene. Zur Messung des Kontaktwinkels wurde die Methode des liegenden Tropfens verwendet. Diese Methode ist das meist benutzte Verfahren zur Messung von Kontaktwinkeln und zur Bestimmung der Oberflächenenergie. Sie beruht auf einer optischen Auswertung der Tropfenkontur eines auf einer

Oberfläche aufgetragenen Flüssigkeitstropfens. Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte Kontaktwinkelmessgerät OCA 20 der Firma Data Physics ist in Abbildung 25 schematisch dargestellt. Es ist ein videogestütztes optisches Kontaktwinkelmessgerät, das über ein CCD-Video-Messsystem mit einem lichtstarken Messobjektiv mit 6-fachem Zoom und einer LED-Beleuchtung verfügt. Die zu untersuchende Probe wird auf einen verstellbaren Proben­tisch gelegt und mit Hilfe einer Dosierkanüle wird automatisch (oder manuell) ein Tropfen auf die Oberfläche dosiert. Das Kontaktwinkelmessgerät ist mit einem Messrechner verbunden, welcher zur Auswertung der aufgenommenen Daten verwendet wird. Abbildung 26 zeigt, wie die Software-gesteuerte Auswertung durchgeführt wird. Nachdem mit einer Dosier-Kanüle der Flüssigkeitstropfen auf die Testoberfläche dosiert wurde, werden die Tropfenkontur und die Oberflächengrenzlinie entweder automatisch erkannt oder manuell definiert. Anschließend wird an den Tropfenumriss eine Tangente angelegt und so die Größe des Winkels, den die Tangente mit der Oberfläche einschließt, ermittelt.



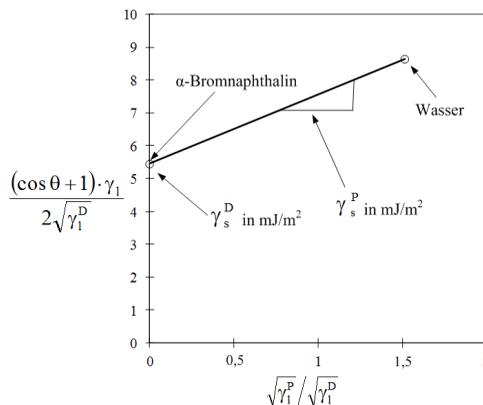
**Abbildung 25.** Schematische Darstellung des Kontaktwinkelmesssystems OCA 20

Das Auswerteverfahren zur Anpassung des Tropfenprofils des liegenden Tropfens kann nach vier verschiedenen Methoden, die in der Software hinterlegt sind, erfolgen: 1) Circle-Fitting; 2) Ellipse-Fitting; 3) Tangent-Fitting und 4) Young-Laplace-Fitting, wobei unter allen Methoden der Young-Laplace-Algorithmus am genauesten ist [81].



**Abbildung 26.** Automatische Auswertung einer Kontaktwinkelmessung

Mittels der Kontaktwinkelmessung ist es ebenso möglich, die wirkende Oberflächenenergie der untersuchten Oberfläche zu berechnen. Dazu wird der Kontaktwinkel von mindestens zwei Standardflüssigkeiten ermittelt, einer rein dispersen und einer polaren. In der Literatur sind die Oberflächenspannungen von einer Reihe von Testflüssigkeiten mit ihren dispersen und polaren Anteilen verfügbar. Als polare Flüssigkeit wird in der Regel Wasser bevorzugt, es stehen aber auch diverse andere Flüssigkeiten zur Verfügung [82]. Bei der Auswahl einer rein dispersen Flüssigkeit steht ebenso eine Vielzahl an Standardflüssigkeiten zur Verfügung, wie z.B. Alkane [82] oder  $\alpha$ -Bromnaphthalin [83]. Abbildung 27 illustriert die Berechnung der Oberflächenenergie mittels der OWRK-Methode (siehe Kapitel 2.3.2) unter der Verwendung von zwei Referenzflüssigkeiten - Wasser und  $\alpha$ -Bromnaphthalin. Die erhaltenen Kontaktwinkelmessdaten werden in Gleichung (40) eingesetzt, welche die Form einer linearen Regression hat.



**Abbildung 27.** Berechnung der freien Oberflächenenergie eines Feststoffes mittels der OWRK-Methode [42]

Der Ordinatenabschnitt stellt den dispersen Anteil der Oberflächenenergie dar und der polare Anteil ergibt sich aus der Geraden-Steigung.

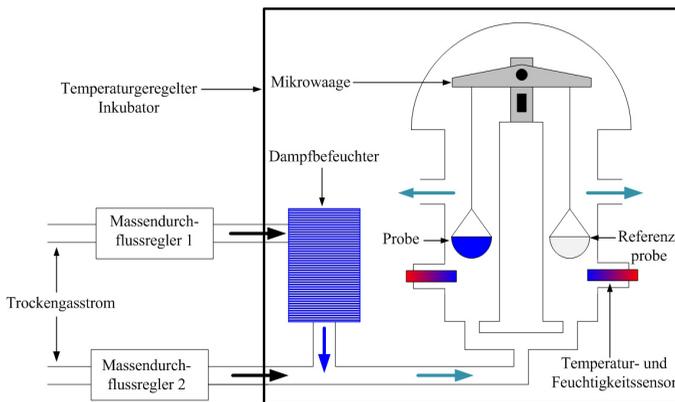
### 3.2 Untersuchung der Partikelkollektive

#### 3.2.1 Dynamische Wasserdampfadsorption

Um die Hydrophobizität auf Mikroebene zu charakterisieren, wurde die Messung der Wasserdampfadsorptionsisotherme vorgenommen. Die Bestimmung der Adsorptionsisothermen erfolgte mit Hilfe einer Dynamic Vapour Sorption Apparatur der Firma POROTEC.

Die dynamische Wasserdampfadsorption (dynamic vapor sorption, DVS) ist eine gravimetrische Analyseverfahren, mit deren Hilfe sich das Wasseradsorptions- und -desorptionsverhalten einer Probe

charakterisieren lässt. Dieses Verfahren erlaubt eine präzise Analyse des Wasseraufnahmevermögens durch Aufzeichnung der Adsorptionsisotherme verschiedener Proben bei kontrollierter Temperatur (von 5 bis 85° C) und relativer Feuchte von 0 bis 98 %. Im Allgemeinen zeigt eine Adsorptionsisotherme die Gleichgewichtsmenge an Dampf, die als Funktion des relativen Dampfdrucks bei einer konstanten Temperatur adsorbiert wird. Ein Funktionsschema eines DVS-Messgerätes ist in Abbildung 28 dargestellt. Die Probe wird in eine Probenschale eingewogen und zusammen mit einer Referenzprobe in einen temperaturgeregelten Inkubator gestellt. Die Messung der adsorbierten Gleichgewichtsmenge an Wasser erfolgt gravimetrisch, wobei die Probe kontinuierlich bis zum Erreichen eines stationären Zustandes mit Wasserdampf umströmt wird. Die Massenänderung der Probe wird als Vergleich gegenüber der Referenzprobe mit Hilfe einer Ultra-Mikrowaage (Empfindlichkeit  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ ) registriert. Bei einer schrittweisen Erhöhung des relativen Wasserdampfdruckes (relative Feuchte) wird die komplette Adsorptionsisotherme aufgenommen. Die Einstellung der vorgegebenen relativen Feuchte erfolgt durch eine Vermischung eines Trägergases (hier trockener Stickstoff), der über zwei Massendurchflussregler eingedüst wird, mit Wasserdampf. Um die Präzision der Einstellung zu erhöhen, wird der Stickstoff durch einen Dampfbefeuchter geleitet und mit Wasserdampf beladen und noch zusätzlich mit trockenem Stickstoff vermischt. Die Temperatur und die Feuchte des Dampfes werden vor dem Einleiten in die Messkammer über Messfühler kontrolliert.



**Abbildung 28.** Dynamische Wasserdampfadsorption – Schematischer Aufbau

Die Ermittlung der Wasserdampfadsorptionsisotherme erfolgte hier bei Raumtemperatur, wobei die Adsorptionsisotherme in 5% Schritten bis zu einer relativen Feuchte von 95 % gemessen wurde.

### 3.2.2 Thermogravimetrie

Mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) werden die Massenänderungen einer Probe, die als Resultat von thermischer Zersetzung, Verdampfung oder chemischen Reaktionen entstehen, in

Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Neben der thermischen Stabilität der Substanzen kann die TGA ebenso zu analytischen Untersuchungen verwendet werden. Hierbei kann beispielsweise eine Substanz anhand ihrer Schmelztemperatur identifiziert oder im Fall eines Stoffgemisches der Massenanteil der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Die Messung erfolgt unter einem kontrollierten Temperaturregime, wobei die Temperatur mit einer konstanten Heizrate erhöht wird. Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte Messgerät STA 449 C der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH erlaubt Messungen im Temperaturbereich zwischen -120 °C und 1650 °C. Um Zersetzungsprodukte aus der Probenkammer zu entfernen, wird die Probe während der Messungen mit einem inerten Gas (hier N<sub>2</sub>) gespült.

In der vorliegenden Arbeit wurde die thermogravimetrische Analyse dazu verwendet, die Massenbeladung mit den verwendeten Silanen und den Polymerpartikeln zu bestimmen.

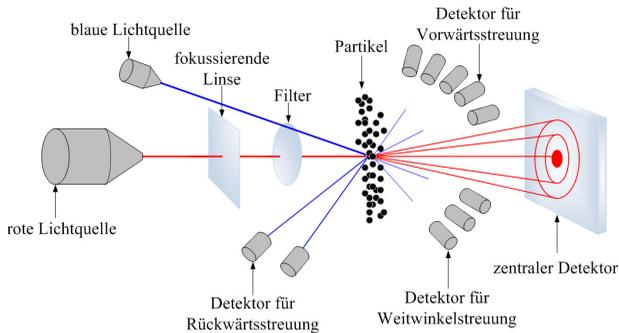
### 3.2.3 Partikelgrößenverteilung

#### 3.2.3.1 Statische Lichtstreuung - Laserbeugung

Die Partikelgrößenverteilung der modifizierten und unmodifizierten Glaspartikel wurde mit Hilfe der Laserbeugungsspektroskopie mit dem Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) bestimmt. Dieses Messgerät eignet sich zur zerstörungsfreien Analyse von nass- und trocken dispergierten Partikeln mit einer Größe von 0,02 bis 2000 µm. Während der Laserbeugungsmessung werden die zu untersuchenden Partikel von einem fokussierten Laserstrahl bestrahlt. Die Partikel streuen Licht um einen Winkel, der umgekehrt proportional zu ihrer Größe ist. Die Größe des Streuwinkels wird durch eine Reihe von lichtempfindlichen Detektoren registriert. Zur Berechnung der Partikelgröße wird diese mit der Intensität des gestreuten Lichtes I durch mathematische Modelle, wie z.B. der Mie-Theorie, korreliert (Gleichung (60)):

$$I(\Theta) = \int_0^{\infty} I(r, \Theta) q(r) dr. \quad (60)$$

Hierbei ist r der Partikelradius, q(r) ist die Häufigkeitsverteilung der Partikel und Θ ist der Streuwinkel. Wichtige Voraussetzung zur Anwendung der Mie-Theorie zur Berechnung der Partikelgröße ist die Kenntnis einiger optischer Eigenschaften der Partikel und des Dispergiermediums, wie der Brechungsindex und der Adsorptionskoeffizient. Der schematische Aufbau des Mastersizers 2000 ist in Abbildung 29 dargestellt.

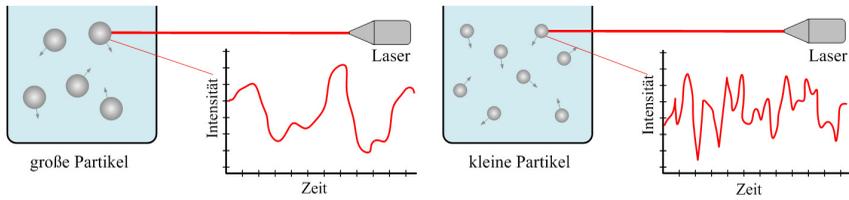


**Abbildung 29.** Schematischer Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers Mastersizer 2000

Das Messgerät verfügt über zwei verschiedene Lichtquellen – eine rote (Helium-Neon-Laserstrahl der Wellenlänge  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) zur Messung von großen Partikeln und eine blaue (Wellenlänge  $\lambda = 466 \text{ nm}$ ) zur Detektion von feinen Teilchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Partikelgrößenverteilungen aufgrund der geringen benötigten Probenmenge in nassdispergiertem Zustand gemessen. Mit Hilfe einer Nassdispergiereinheit mit Rührer wurde dafür gesorgt, dass die Probe stets dispergiert ist und jegliche Sedimentationsprozesse vermieden werden.

### 3.2.3.2 *Dynamische Lichtstreuung – Photonenkorrelationsspektroskopie*

Aufgrund des begrenzten Messbereiches des Mastersizers wurde zur Messung der Größenverteilung der hergestellten Nanopartikel der Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments verwendet [84]. Die mit diesem Messgerät theoretisch messbaren Partikelgrößen liegen im Bereich von  $0,3 \text{ nm}$  bis  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . Dieses Messgerät erlaubt die Messung von drei fundamentalen Parametern: Partikelgröße, Zeta-Potential und Molekülmasse. Das Messprinzip zur Messung der Partikelgröße basiert auf der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS). Die PCS ist ein dynamisches Streulichtverfahren (DLS) und findet einen breiten Einsatz zur Messung der Partikelgrößenverteilung von nano- und submikroskopalen Partikeln. Die Partikel in einer kolloidalen Dispersion erfahren bedingt durch die Brown'sche Molekülbewegung stets Kollisionen mit den Molekülen des Dispersionsmediums. Durch diese Kollisionen werden die Partikel in Bewegung versetzt, was zu Fluktuationen in der Intensität des gestreuten Lichtes führt. Das Messgerät misst diese Intensitätsschwankungen und korreliert sie mit der Partikelgröße. Da sich die kleineren Partikel schneller bewegen, verursachen diese größere Intensitätsschwankungen als die größeren Partikel (Abbildung 30).



**Abbildung 30.** Autokorrelationsfunktion bei großen und kleinen Partikeln [84]

Der Nanosizer verfügt über einen He-Ne-Laser der Wellenlänge 630 nm und misst standardmäßig unter einem Winkel von  $175^\circ$  (Rückstreuung). Das Streulichtsignal wird nach der Aufnahme von dem Streulichtdetektor zu einem Korrelator weitergeleitet. Mit Hilfe einer Autokorrelationsfunktion wird aus den Intensitätsschwankungen der Diffusionskoeffizient der Partikel ermittelt (Gleichung (61)):

$$g(\tau) = \exp(-2D_p K^2 \tau). \quad (61)$$

Hier ist  $D_p$  der Partikeldiffusionskoeffizient,  $K$  ist der Streulichtvektor und  $\tau$  die Verzögerungszeit. Der aus Gleichung (61) ermittelte Diffusionskoeffizient wird dann in die Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung (62)) eingesetzt, um den Partikelradius zu berechnen:

$$d = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p}. \quad (62)$$

In Gleichung (62) beschreibt  $d$  den Partikeldurchmesser,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\eta$  ist die dynamische Viskosität des Dispersionsmediums. Der Teilchendurchmesser, der mittels der DLS ermittelt wird, ist der hydrodynamische Durchmesser, woraus dann aus den Stoffdaten u.a. der massenbezogene ( $d_{m,3}$ ), oder anzahlbezogene ( $d_{m,0}$ ) mittlere Durchmesser berechnet werden kann.

### 3.2.4 Zeta-Potential und Strömungspotential

Das Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments [84] wurde zusätzlich zur Messung des Zeta-Potentials der hergestellten Nanopartikelsuspensionen verwendet. Die Messmethode beruht auf dem Prinzip der Laser-Doppler-Mikro-Elektrophorese. In der Messzelle ist eine U-förmige Kapillare integriert auf deren beiden Enden Goldelektroden angebracht sind. Wird an den Elektroden Spannung angelegt, entsteht ein elektrisches Feld und die Partikel wandern in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode mit einer Geschwindigkeit, die proportional zu ihrer Ladung ist. Aus dieser Geschwindigkeit  $w$  und der Stärke des elektrischen Feldes  $E$  wird mittels der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung (Gleichung (63)) das Zeta-Potential  $\zeta$  der Partikel berechnet:

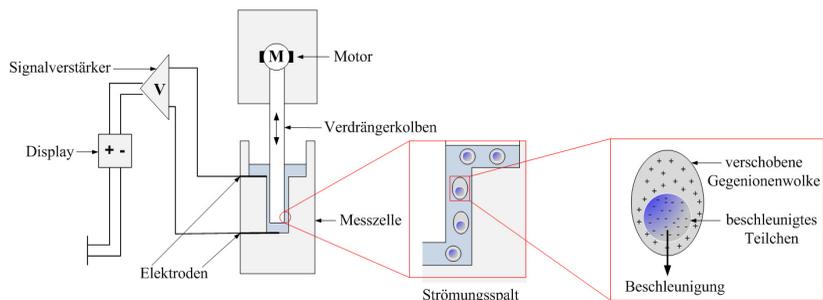
$$\zeta = \frac{U_E \cdot 3 \cdot \eta}{2 \cdot \epsilon_D \cdot f(ka)}. \quad (63)$$

Hier ist  $U_E$  die elektrophoretische Mobilität, die das Verhältnis der Teilchengeschwindigkeit  $w$  und der elektrischen Feldstärke  $E$  darstellt,  $f(ka)$  ist die Henry-Funktion,  $\eta$  beschreibt die dynamische Viskosität des Dispersionsmediums und  $\epsilon_D$  die Dielektrizitätskonstante. Die Messung der

elektrophoretischen Mobilität  $U_E$  stellt eine präzise Messmethode zur Zeta-Potential-Messung dar. Allerdings hat sie auch einige Limitierungen und eignet sich nur zur Messung von Nanopartikel-Suspensionen. Bei Suspensionen von größeren Partikeln kann die Gewichtskraft gegenüber der Auftriebskraft überwiegen, was zu einer Sedimentation der Partikel führt und den Messbereich des Zetasizers begrenzt.

Ein Verfahren mit dessen Hilfe sich das Oberflächenpotential von Partikeln bis ca. 500  $\mu\text{m}$  charakterisieren lässt, ist die Messung des Strömungspotentials. Diese Messmethode wurde eingesetzt, um das Oberflächenpotential der Glaspartikel zu erfassen und Aussagen zum Beschichtungserfolg mit den Nanopartikeln treffen zu können.

Das Strömungspotential entsteht, wenn ein Elektrolyt, angetrieben durch einen Druckgradienten, durch einen Kanal mit geladenen Wänden fließt. Zur Messung des Strömungspotentials  $U$  in der vorliegenden Arbeit wurde der Partikelladungsdetektor PCD 03-pH der Firma Müttek verwendet. Die Messeinheit setzt sich aus einer Messzelle mit zwei Goldelektroden und einem Verdrängerkolben zusammen (beide aus Polytetrafluorethylen), zwischen denen ein dünner Spalt besteht (Abbildung 31). In diese Messzelle wird die zu untersuchende Partikelsuspension gegeben und dabei adsorbiert ein Teil der Partikel durch Van-der-Waals-Kräfte an den Messzellwänden und auf der Kolbenoberfläche. Der Verdrängerkolben führt auf- und abwärts oszillierende Bewegungen aus und erzeugt dabei eine starke Flüssigkeitsströmung. Die auf der Zellwandoberfläche immobilisierten Partikel können nicht mit dem Fluid mitfließen, die Ladungen in der Doppelschicht werden aber mit dem Flüssigkeitsstrom mitbewegt. So wird ein Teil der Doppelschicht verschoben, wodurch sich eine unsymmetrische Ladungsverteilung um das Partikel bildet. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld und die Potentialdifferenz wird von den Elektroden detektiert.



**Abbildung 31.** Schematischer Aufbau des Strömungspotentialmessgerätes Müttek PCD 03 pH

Das Messsignal wird über einen Signalverstärker verstärkt und am Geräte-Display als Strömungspotential angezeigt. Dieses Potential ist direkt proportional zum Zeta-Potential  $\zeta$ . Eine Umrechnung des Strömungspotentials  $U$  in das Zeta-Potential  $\zeta$  ist durch Gleichung (64) möglich:

$$U = \frac{\varepsilon_D \cdot \zeta}{\eta \cdot K_L} \cdot \Delta p. \quad (64)$$

Hier ist  $\Delta p$  die Druckdifferenz im Messkanal,  $\varepsilon_D$  die Dielektrizitätskonstante,  $\eta$  die dynamische Viskosität des Dispersionsmediums und die  $K_L$  die Leitfähigkeit der flüssigen Phase.

### 3.2.5 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche  $A_s$  eines Feststoffes wird als der Quotient aus seiner absoluten Oberfläche (die zugängliche Oberfläche inklusive Poren) und seiner Masse definiert. Diese Oberfläche kann mittels Gasadsorptionsmessungen bei einer konstanten Temperatur (Adsorptionsisotherme) mit Hilfe der Multischicht-Adsorptionstheorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Modell) präzise bestimmt werden [85]. Ein Standard-Adsorptiv ist Stickstoff bei seiner Kondensationstemperatur von 77 K. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird der Isothermen-Bereich bei einem relativen Druck  $p/p_0$  von 0,05 bis 0,35, dem sogenannten BET-Bereich, herangezogen. Der Verlauf dieses Abschnitts ist nahezu linear und in diesem Bereich erfolgt die Ausbildung einer Adsorptivmonolage. Gleichung (65) stellt die linearisierte BET-Gleichung dar, woraus durch lineare Regression das Volumen der Gasmonolage  $V_{g,mono}$  berechnet wird:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_g \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{C_{BET} \cdot V_{g,mono}} + \frac{C_{BET} - 1}{C_{BET} \cdot V_{g,mono}} \cdot \frac{p}{p_0}. \quad (65)$$

$C_{BET}$  ist die BET-Konstante, die das Maß für die Wechselwirkungen zwischen der Feststoffoberfläche und der Gasmoleküle darstellt und  $V_g$  ist das Gesamtvolumen des adsorbierten Gases.

Mit Hilfe des ermittelten Volumens der Gasmonolage  $V_{g,mono}$ , des Platzbedarfs eines Adsorbatmoleküls  $A_{M,g}$ , der Avogadro-Konstante  $N_A$  und des Molvolumens des kondensierten Adsorptivs  $V_{m,l}$  wird die spezifische Oberfläche der untersuchten Probe nach Gleichung (66) bestimmt:

$$A_s = \frac{A_{M,g} \cdot N_A \cdot V_{g,mono}}{V_{m,l}}. \quad (66)$$

Für die meisten Feststoffoberflächen ist die BET-Konstante bei Verwendung von Stickstoff als Adsorptiv viel größer als 1 und Gleichung (65) kann zu Gleichung (67) umgeformt werden:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_g \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_{g,mono}} \cdot \frac{p}{p_0}. \quad (67)$$

Diese wird als Einpunkt-BET-Gleichung bezeichnet und erlaubt die Bestimmung der Oberfläche bei Adsorptionsmessungen lediglich bei einem relativen Druck von  $p/p_0 = 0,25$ . Die Einpunkt-Methode ist vorteilhaft gegenüber der klassischen BET-Methode, weil die zeitaufwendige Aufnahme der kompletten Adsorptionsisotherme vermieden und trotzdem die Genauigkeit der bestimmten Werte kaum beeinträchtigt wird. Nach der Einpunkt-BET wird die spezifische Oberfläche mit Gleichung (68) berechnet:

$$A_{s,m} = A_{M,g} \cdot N_A \cdot \frac{V_g \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)}{m_s \cdot V_{m,l}} \quad (68)$$

Hierbei steht  $m_s$  für die Masse des eingewogenen Feststoffes.

Die Auswertung der Adsorptionsisotherme nach dem BET-Modell wurde zur Bewertung der Oberflächenrauigkeit der beschichteten Glaspartikel sowie zur Beurteilung der Oberflächenbelegung mit den Silanen verwendet.

### 3.2.6 Scherversuche

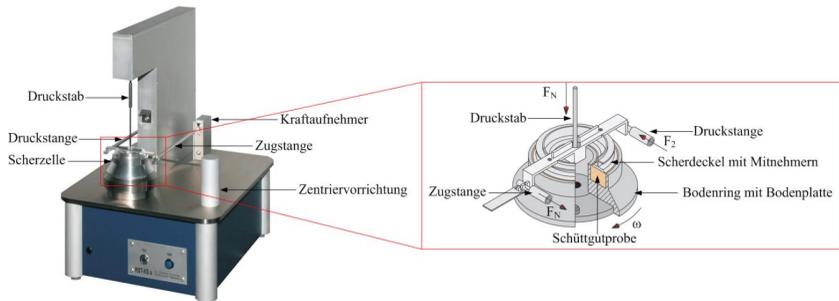
Die Scherversuche finden eine breite Anwendung zur Bestimmung zahlreicher makromechanischer Eigenschaften von kohäsiven Pulvern (Tabelle 6).

**Tabelle 6.** Standard-Fließkennwerte bestimmbar aus Messungen mit dem Schulze Ringschergerät

Fließkennwert	Symbol und Einheit	Erklärung
Größte Hauptspannung	$\sigma_1$ [kPa]	Verfestigungsspannung
Kleinste Hauptspannung	$\sigma_2$ [kPa]	kleinste auftretende Spannung
Einaxiale Druckfestigkeit	$\sigma_c$ [kPa]	Schüttgutfestigkeit
Kohäsion	$\tau_c$ [kPa]	Wert der Schubspannung am Schnittpunkt des Fließortes mit der Schubspannungsachse bei $\sigma = 0$
Fließfähigkeit	$ff_c$ [-]	Verhältnis zwischen der Verfestigungsspannung und der Schüttgutfestigkeit
Innerer Reibungswinkel	$\varphi_i$ [°]	Coulomb-Reibung (mikroskopische Gleitreibung) versagender Partikelkontakte (beginnendes Fließen)
Effektiver Reibungswinkel	$\varphi_e$ [°]	Scheinbar kohäsionsloses, stationäres Fließen
Schüttgutdichte	$\rho_b$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte des Pulvers in Abhängigkeit von der Vorverfestigung

Das Fließverhalten aller modifizierten und nicht modifizierten Pulver wurde mit Hilfe des Schulze-Ringschergerätes RST-XS.s ermittelt. Der Aufbau des Schergerätes ist in Abbildung 32 dargestellt. Bei der Messung mit der Ringscherzelle wird das Spannungsniveau, das zum Fließen durch irreversible Deformationen oder durch Bruch führt, gemessen. Dieses Spannungsniveau wird durch eine Grenzspannungsfunktion, den sog. Fließort charakterisiert. Unterhalb dieses Fließortes erfährt das Pulver nur elastische Deformationen, die zu keinem Fließereignis führen. Spannungszustände oberhalb der Grenzspannungsfunktion können nicht existieren, da das Pulver längst schon fließen würde.

Werden mehrere Fließorte bei unterschiedlichen Beanspruchungszuständen ermittelt, so wird die charakteristische Fließfunktion  $\sigma_c = f(\sigma_1)$  erstellt (siehe Kapitel 2.2).



**Abbildung 32.** Schulze-Ringschergerät RST-XS.s mit Scherzelle

Standardmäßig werden zur Erstellung der Fließfunktion vier Fließorte (FO) gemessen. Dabei werden die Spannungsniveaus gemäß des Standards zur Durchführung von Scherversuchen mit dem Schulze Ringschergerät (Tabelle 7) anhand der Schüttgutedichte  $\rho_b$  gewählt [86]. Die Schüttgutedichte wird überschlagsmäßig vor Beginn der Scherversuche bestimmt.

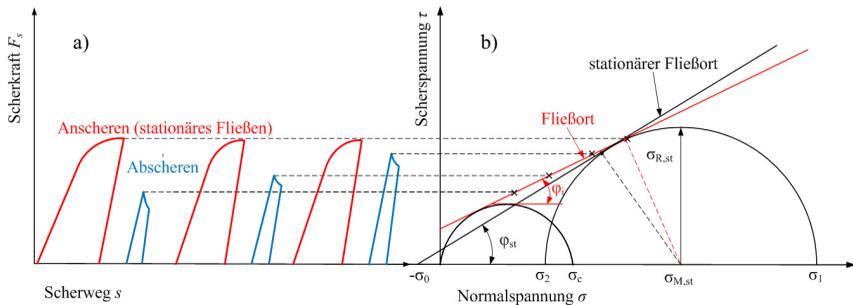
**Tabelle 7.** Normalspannungen beim Anscheren gemäß des Standards zur Durchführung von Scherversuchen [86,87]

Schüttgutedichte $\rho_b$ in $\text{kg/m}^3$	Anscherspannung $\sigma_{an}$ in kPa			
	FO 1	FO 2	FO 3	FO 4
< 300	1,5	3	6	12
300 - 800	2	4	8	16
800 - 1600	2,5	5	10	20
1600 - 2400	3	6	12	24
> 2400	4	8	16	32

Zur Messung des Fließortes wird das untersuchte Pulver in die Scherzelle, welche aus einem Scherring (Bodenring) und einem Scherdeckel besteht, eingefüllt. Der Deckel und der Boden sind mit Rauigkeiten versehen, um Reibungsvorgänge zwischen der Scherzelle und der Messprobe zu vermeiden. Reibung soll lediglich zwischen den Partikeln innerhalb des Schüttgutvolumens stattfinden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Scherzelle XS-SV3 mit einem Probenvolumen von 3,5 ml benutzt. Die Messprozedur eines Fließortes mit dem Ringschergerät erfolgt in drei Schritten: Vorverfestigung, Anscheren und Abscheren. Zuerst wird die zu vermessende Probe mittels eines Druckstabes (Abbildung 32) auf die vorgegebene Normallast vorbelastet (vorverfestigt), indem der

Deckel nach unten fährt. Beim zweiten Schritt, dem Anscheren, wird das Pulver geschert, verdichtet und verfestigt, wobei die Bodenplatte der Scherzelle rotiert und der Deckel durch Zug- und Druckstangen festgehalten wird. Das Anscheren endet beim Erreichen eines stationären Fließens: Fließen unter konstanter Scherspannung und konstanter Schüttgutdichte (rote Kurve Abbildung 33). Wird dieser Zustand erreicht, beginnt der Schritt des Abscherens. Dabei wird die Probe entlastet und wieder belastet, aber unter einer niedrigeren Normallast, die je nach dem Fließverhalten des Pulvers ca. 20 bis 40 % der Anscherspannung beträgt. Dies bedeutet, dass beim Abscheren das Pulver in der Scherzelle in einem überverfestigten Zustand vorliegt. Wird es dann bei der niedrigeren Normallast geschert, dehnt sich die Scherzone aus, bis die Kontakte zwischen den Partikeln versagen und das Pulver bricht und anfängt zu fließen (Scherspannungsspeak der blauen Kurve Abbildung 33 a)). Die ganze Anscher-Abscher-Prozedur wird insgesamt dreimal wiederholt, wobei die Abscher-Normalspannung bei jeder nachfolgenden Wiederholung erhöht wird bis sie bei der letzten Wiederholung ca. 80 % der Anschernormalspannung erreicht.



**Abbildung 33.** a) Scherkraft-Scherweg-Verlauf bei einem Scherversuch und b) die Scherspannung-Normalspannungs-Diagramm mit den zugehörigen Mohr'schen Kreisen

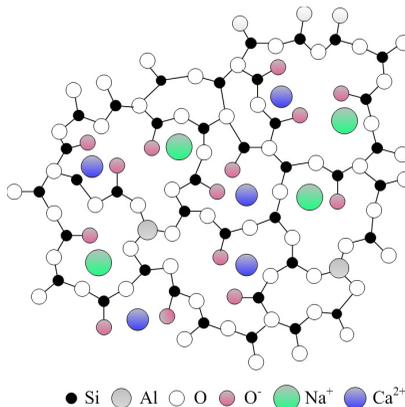
Die Scherspannungen  $\tau$  beim stationären (Anscheren) und beginnenden (Abscheren) Fließen werden von Kraftsensoren aufgenommen und mit den dazugehörigen Normalspannungen  $\sigma$  in einem  $\sigma$ - $\tau$ -Diagramm aufgetragen. Verbindet man alle aufgetragenen Punkte, so wird der Fließort ermittelt (Abbildung 33 b)). Die makroskopischen Standardfließkennwerte, die mit den Scherversuchen bestimmt werden, sind in der Tabelle 6 aufgeführt. Unter Verwendung eines physikalisch begründeten Kontaktmodells ist es möglich, zahlreiche Partikeleigenschaften auf ein mikroskopisches Niveau zurück zu berechnen. Das Schergerät ist voll automatisiert, was zu einer Eliminierung oder Begrenzung des experimentellen Fehlers führt.

## 4. Partikelsysteme und Chemikalien

In diesem Kapitel werden die verwendeten Glas-Trägerpartikel, die Gastpartikel und ihre Herstellung sowie die für die Oberflächenmodifizierung verwendeten Chemikalien beschrieben.

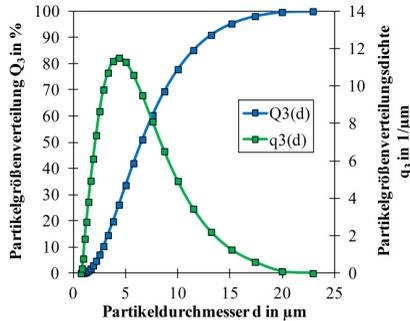
### 4.1 Glas-Trägerpartikel

Als kohäsives Glaspulver wurde im Rahmen dieser Arbeit das kommerzielle Produkt Spherglass® 5000 CP00 der Firma Potters Europe ausgewählt. Die Spherglass-Partikel bestehen aus Kalk-Natron-Glas und besitzen folgende Zusammensetzung: 72,5 %  $\text{SiO}_2$ , 13,7 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 9,8 %  $\text{CaO}$ , 3,3 %  $\text{MgO}$  und 0,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das Kalk-Natron-Glas ist ein weit verbreiteter Glastype und wird typischerweise für die Herstellung von Flachglas, Glasbehältern und Trinkgläsern verwendet [88].  $\text{SiO}_2$  als Hauptbestandteil des Kalk-Natron-Glases bildet durch Eckenverknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder das Glasnetzwerk aus, weshalb es als Netzwerkbildner bezeichnet wird (Abbildung 34). Die Alkali- und Erdalkalimetalloxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) können kein Netzwerk ausbilden, ordnen sich deshalb zwischen den einzelnen Netzwerkbausteinen an und verändern die Struktur – sie wirken als Netzwerkwandler. Die Netzwerkwandler senken die Schmelztemperatur des Glases ab und machen es somit einfacher technisch herstell- und verarbeitbar als das reine Quarzglas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann sowohl als Netzwerkbildner als auch als Netzwerkwandler agieren.



**Abbildung 34.** Struktur von Kalk-Natron-Glas

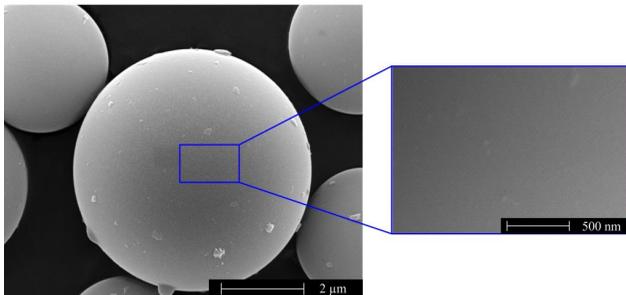
Die Spherglass-Partikel sind amorph, nichtporös und weisen eine gute Beständigkeit gegenüber Säuren, Wasser, Salzlösungen und organischen Lösungsmitteln auf. Das Glaspulver besitzt eine spezifische Oberfläche  $A_{S,BET} = 0,78 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine hohe Sphärität von über 90 %. Abbildung 35 zeigt die Größenverteilung der Glaspartikel, bestimmt mittels Laserbeugung mit dem Mastersizer 2000 im nass dispergierten Zustand.



**Abbildung 35.** Partikelgrößenverteilung der Glaspartikel –  $d_{10,3} = 3,29 \mu\text{m}$ ,  $d_{50,3} = 7,49 \mu\text{m}$  und  $d_{90,3} = 14,77 \mu\text{m}$

Wie aus Abbildung 35 hervorgeht, ist die Größenverteilung relativ eng und die Partikel weisen einen mittleren Durchmesser von  $d_{50,3} = 7,49 \mu\text{m}$  auf. Abbildung 36 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme vom Spherglass 5000. Wie auf dem Bild zu sehen ist, zeigen die Glaspartikel eine vorwiegend glatte Oberfläche, allerdings sind auf der Oberfläche kleine Rauigkeiten in Form von Splintern oder Bruchstücken erkennbar, die aus dem Herstellungsprozess resultieren.

Die Glasoberfläche ist von Si-O-Si Gruppen bedeckt, die durch eine chemische Behandlung (Hydroxylierung) in Si-OH umgewandelt werden können. Das erlaubt die Oberflächenmodifizierung und Funktionalisierung der Glaspartikel.



**Abbildung 36.** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Spherglass CP00 5000

In dieser Arbeit wurden die Glaspartikel verschiedenen Modifizierungen unterzogen, die ihre Eigenschaften in vielen Aspekten verändert haben.

## 4.2 Nanopartikelsysteme – Gastpartikelsysteme

Drei verschiedene Nanopartikelsysteme wurden für die Modifizierung der Oberflächenmorphologie der Glaspartikel ausgewählt:

- Siliziumdioxid, das ein steifes (glasähnliches) Kontaktverhalten und eine relativ niedrige Hamaker-Konstante  $C_{H,sls} = 3 \cdot 10^{-20}$  J aufweist.
- Titan(IV)-oxid, das ein sehr kohäsives Material mit einer großen Hamaker-Konstante ( $C_{H,sls} = 12,6 \cdot 10^{-20}$  J) und weichem Kontaktverhalten ist.  $TiO_2$  weist ein sehr hohes Haftpotential verbunden mit einer großen Kontaktabplattung und großem Haftkraftanstieg unter Einwirkung einer verfestigenden Normalkraft auf.
- Polystyrol, das ein weiches (gummiartiges) Polymermaterial mit einem niedrigen E-Modul ( $E = 1,7$  GPa) ist und einen niedrigen Reibungskoeffizienten besitzt.

Die Verwendung solch unterschiedlicher Materialien hatte zum Ziel, herauszufinden, in wieweit sich verschiedene Arten von nanoskaligen Materialien als Fließhilfsmittel eignen und welche Rolle das mechanische Verhalten der Nanopartikel spielt. Alle Nanopartikelsysteme wurden in wässriger Phase durch Heterokoagulation auf der Trägerpartikeloberfläche gebracht und haben dabei die Rauigkeit der Glaspartikel deutlich verändert.

#### **4.2.1 Silizium(IV)-oxid**

Siliziumdioxid ist ein saures Oxid des Siliziums mit der chemischen Formel  $SiO_2$ .  $SiO_2$  kommt in der Natur in verschiedensten Formen vor: als Quarzsand, in verschiedenen Mineralien und auch in einer Reihe von Lebewesen. Siliziumdioxid zeichnet sich durch sehr hohe chemische Beständigkeit und hohen Schmelzpunkt (1713 °C) aus. Die Dichte variiert zwischen 2,66 g/cm<sup>3</sup> für kristallines und 2,2 g/cm<sup>3</sup> für amorphes  $SiO_2$ . Industriell findet es äußerst breite Anwendung in zahlreichen Gebieten.  $SiO_2$  ist Hauptbestandteil von Glas sowie von vielen Keramiken und wird ebenso bei der Herstellung von Beton, Farben, Lacken, Kunst- und Klebstoffen sowie in der Halbleitertechnik verwendet. Großtechnisch wird Siliziumdioxid über nasschemische Fällungsprozesse oder Flammenpyrolyse (Hydrolyse von  $SiCl_4$  in einer Knallgasflamme) synthetisiert. Das Produkt der Hydrolyse sind sehr feine Primärpartikel, die jedoch im Laufe der Synthese aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen ( $T > 1500$  °C) Sintervorgänge durchlaufen und als Resultat feste Aggregate ausbilden. Durch diese Aggregatbildung erhöht sich die Endgröße des  $SiO_2$ -Produktes auf ca. 100 nm. Mit Hilfe der nasschemischen Fällung können hingegen  $SiO_2$ -Partikel in der Suspension stabilisiert werden und liegen in Form diskreter, engverteilter Partikel vor. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit  $SiO_2$ -Nanopartikel nasschemisch mittels des Sol-Gel-Prozesses gefällt.

##### **4.2.1.1 Der Sol-Gel-Prozess**

Der Sol-Gel-Prozess ist eine Methode zur Herstellung von kolloidalen Dispersionen metallischer Oxide, die zu verschiedensten Produkten wie: Keramiken, dünnen Beschichtungen, Fasern oder Gelen weiterverarbeitet werden können [89]. Zum Synthetisieren der kolloidalen Dispersionen werden die sog. Vorstufen, meistens metallische Alkoxide, eingesetzt. Sie durchlaufen mit Wasser sofort eine Hydrolysereaktion und reagieren zu Metallhydroxiden. Die gebildeten Hydroxide sind sehr instabil

und durchlaufen direkt im Anschluss an die Hydrolyse die sog. Polykondensation. Bei diesem Reaktionsschritt erfolgt unter Abspaltung von Wasser die Ausbildung von Metall-Sauerstoffbrücken, wodurch die Metalloxid-Teilchen (das Sol) entstehen. Hydrolyse und Polykondensation werden durch die Zugabe von Säuren und Basen katalysiert, die gleichzeitig auch der Stabilisierung der erzeugten Sole dienen.

Ein wichtiger Parameter, der für die Morphologie der Endprodukte entscheidend ist, ist das Wasser-zu-Präkursor-Molverhältnis. Um eine vollständige Umsetzung des Präkursors zu gewährleisten, muss mindestens ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen dem Präkursor und dem Wasser vorliegen. Wird dieses Verhältnis nicht erreicht, läuft die Hydrolyse unvollständig ab. Dies kann jedoch für die Herstellung dünner Sol-Gel-Schichten auf partikulären Oberflächen genutzt werden. Das hergestellte Sol (oder Beschichtung) ist amorph und kann durch thermische Behandlung in einen kristallinen Zustand überführt werden.

Zur Herstellung von nanoskaligen, nahezu monodispersen SiO<sub>2</sub>-Partikeln haben Werner Stöber et al. [90] aufbauend auf früheren Arbeiten von Kolbe [91] einen Prozess entwickelt, der in der Literatur als Stöber-Prozess bekannt ist. Bei dem sog. Stöber-Prozess wird Tetraethylorthosilikat (TEOS) als Präkursor verwendet und in einem niedermolekularen Alkohol mit Wasser gemischt. Dabei wird das Wasser, das im Überschuss zum stöchiometrischen Verhältnis bezogen auf den Präkursor vorliegt, in SiO<sub>2</sub> überführt. Die Umwandlung von TEOS in SiO<sub>2</sub> wird durch Ammoniak katalysiert (Abbildung 37), wobei der Ammoniak auch der Stabilisierung der SiO<sub>2</sub>-Partikel dient. Der Stöberprozess findet unter definierten Reaktionsbedingungen statt, was eine präzise Kontrolle über die Endgröße der synthetisierten Partikel erlaubt. Die Steuerung des Teilchendurchmessers kann über die Konzentration der Edukte oder des Katalysators erfolgen. Bogush et al. [92] haben eine empirische Formel aufgestellt, mit deren Hilfe sich der Durchmesser der SiO<sub>2</sub>-Partikel mit einer Abweichung von 20 % vorhersagen lässt (Gleichungen (69), (70) und (71)):

$$d = A \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 \cdot \exp(-B \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{1/2}), \quad (69)$$

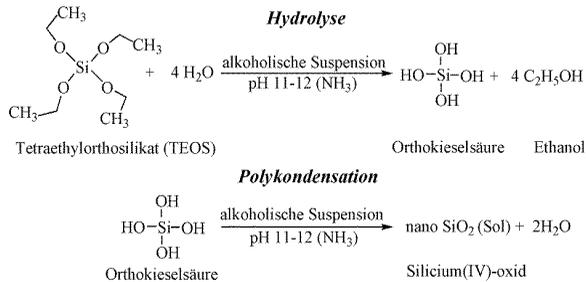
$$\text{wobei} \quad A = [\text{TEOS}]^{1/2} \cdot (82 - 151 \cdot [\text{NH}_3] + 1200 \cdot [\text{NH}_3]^2 - 366 \cdot [\text{NH}_3]^3) \quad (70)$$

$$\text{und} \quad B = 1,05 + 0,523 \cdot [\text{NH}_3] - 0,128 \cdot [\text{NH}_3]^2. \quad (71)$$

Eine zusätzliche Kontrolle des Produktdurchmessers wird durch die Temperatureinstellung ermöglicht. Bogush et al. haben [92] herausgefunden, dass mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur die Partikelgröße monoton abnimmt. Nachteilig ist allerdings die niedrige Konzentration der erzeugten Partikel.

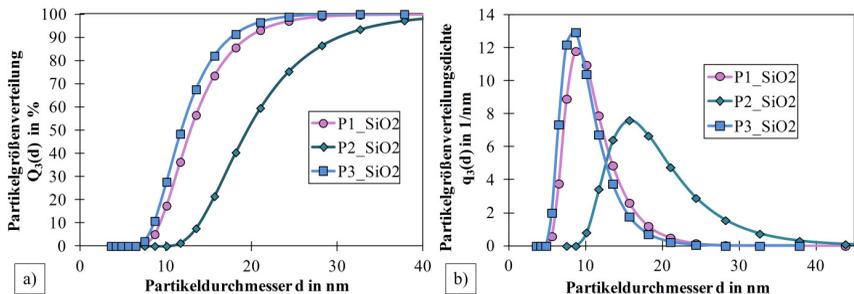
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel mittels des Stöber-Prozesses hergestellt. Da, wie bereits aufgeführt, sich die Größe der mit dem Stöber-Prozess synthetisierbaren Partikel relativ genau steuern lässt (welches bei der Herstellung von nano-TiO<sub>2</sub> nur bedingt möglich ist), wurden mit Hilfe der Gleichung (69) die Reaktionsbedingungen für die Herstellung der den Durchmessern vom TiO<sub>2</sub> angepassten (siehe Kap. 4.3) SiO<sub>2</sub>-Partikel ermittelt. Für die Herstellung der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel wurde das Tetraethylorthosilikat 98 % (TEOS) der Firma Alfa Aesar, technisches

Ethanol und 25 %-iges Ammoniak verwendet. Die Reaktionsgleichung kann der Abbildung 37 entnommen werden.



**Abbildung 37.** Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel nach dem Stöber-Prozess [90]

Drei SiO<sub>2</sub>-Nanopartikelsysteme wurden hergestellt, die mit den Namen P1\_SiO<sub>2</sub>, P2\_SiO<sub>2</sub> und P3\_SiO<sub>2</sub> bezeichnet werden (Abbildung 38). Zur ihrer Erzeugung wurden folgende drei Rezepturen verwendet. Die Herstellung der Probe P1\_SiO<sub>2</sub> erfolgte in 200 ml Ethanol mit einem 1:1 Volumenverhältnis des TEOS und Ammoniaks, wobei die Konzentration von TEOS 0,045 mol/l betrug. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur und einer Rührerumfangsgeschwindigkeit von v = 0,37 m/s für 24 h durchgeführt.



**Abbildung 38.** Größenverteilung der SiO<sub>2</sub>-Partikel mit a) Verteilungssumme Q<sub>3</sub>(d) und b)

Verteilungsdichte q<sub>3</sub>(d). Der mittlere, volumenbezogene Partikeldurchmesser ist wie folgt:

$d_{50,3}(\text{P1\_SiO}_2) = 12,9 \pm 0,22 \text{ nm}$ ;  $d_{50,3}(\text{P2\_SiO}_2) = 19,6 \pm 0,17 \text{ nm}$  und  $d_{50,3}(\text{P3\_SiO}_2) = 11,9 \pm 0,12 \text{ nm}$ .

P2\_SiO<sub>2</sub> wurde nach der Methode von Wang et al. [93] synthetisiert, die den Stöber-Prozess folgenderweise modifiziert haben. Sie haben aus den Edukten zwei Ausgangslösungen A und B vorbereitet, die nach 10 min Rühren zusammengefügt wurden und danach weitere 24 Stunden unter ständigem Rühren zur Reaktion gebracht wurden. Die Lösung A bestand aus 1,5 ml TEOS und 1,5 ml Ethanol. Zur Vorbereitung der Lösung B wurden 2,5 ml NH<sub>3</sub> und 188,5 ml Ethanol

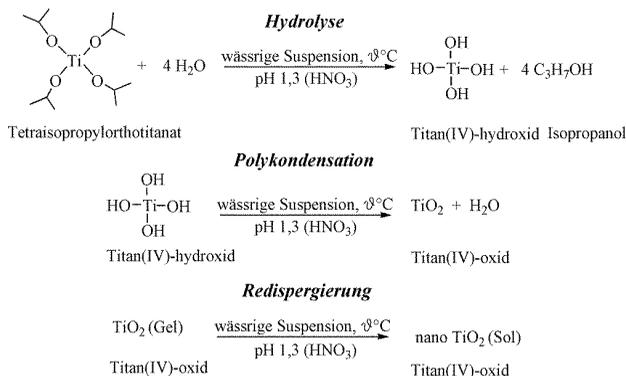
zusammengemischt. Zur Herstellung der dritten Probe P3\_SiO<sub>2</sub> wurde die Konzentration des TEOS auf 0,035 mol/l verringert und die Temperatur auf 40 °C erhöht. Alle anderen Reaktionsparameter wurden wie bei P1\_SiO<sub>2</sub> gewählt. Die Partikelgrößenverteilungen der hergestellten Partikel, gemessen mit dem Zetasizer Nano ZS von Malvern Instruments, sind in Abbildung 38 dargestellt.

Die Proben P1, P2 und P3 SiO<sub>2</sub> werden zur besseren Übersicht im weiteren Verlauf der Arbeit mit SiO<sub>2</sub> und dem mittleren Partikeldurchmesser in Nanometern bezeichnet.

#### 4.2.2 Titandioxid

Titandioxid ist das vierwertige Oxid des Titans, welches in der Natur in drei verschiedenen Kristallmodifikationen vorkommt: Anatas, Rutil und Brookit. TiO<sub>2</sub> besitzt eine sehr hohe Brechungs Zahl, was es zu dem bedeutendsten Weißpigment macht. Jährlich werden mehr als 5,5 Millionen Tonnen Titandioxid-Pigmente produziert [94]. In den letzten Jahren ist TiO<sub>2</sub> zu einem Produkt geworden, welches im Alltagsleben fast überall anzutreffen ist. Nanoskaliges Titandioxid findet Einsatz in der Kosmetik, Farben, Lacken, Textilien, Kunststoff, Papier, Lebensmittel- und Pharmaindustrie. Eine weitere Eigenschaft des TiO<sub>2</sub>, welche noch weitere Einsatzmöglichkeit mit sich bringt, ist seine photokatalytische Aktivität. Diese ist am stärksten bei Anatas ausgeprägt und erlaubt seinen Einsatz als Katalysator beispielsweise für Abwasser- oder Luftreinigung. Die großtechnische Herstellung von Titandioxid erfolgt grundsätzlich über zwei Verfahren: aus Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>) mit dem Sulfatverfahren und aus Titanerz (Rutil) über das Chloridverfahren [94]. Im Labormaßstab bietet der Sol-Gel-Prozess eine einfache Methode zur Herstellung nanoskaliger TiO<sub>2</sub>-Suspensionen, weshalb es auch im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet wurde. Die Herstellung erfolgt analog zum Stöber-Prozess beim SiO<sub>2</sub>.

Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 39 dargestellt.



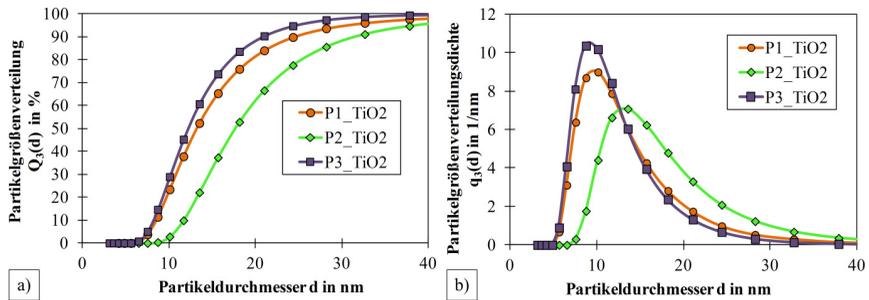
**Abbildung 39.** Herstellung von nanoskaligem Titandioxid mittels des Sol-Gel-Prozesses

Der Reaktionsmechanismus wird in drei Teilschritte unterteilt. Im ersten Schritt, der Hydrolyse, reagieren die leicht hydrolyisierbaren Alkoxygruppen des Präkursors mit den Wassermolekülen zu Titan(IV)-hydroxid und 2-Propanol. Im zweiten Schritt erfolgt die Polykondensation des gebildeten Titanhydroxides, wobei sich die Titandioxid-Teilchen bilden. Die ersten beiden Schritte verlaufen nahezu simultan und sehr schnell und sind innerhalb von Sekunden komplett abgeschlossen. Als Produkt fallen allerdings unregelmäßig geformte, polydisperse Agglomerate mit einer Partikelgröße von bis zu 1,0 mm aus. Deshalb ist für die Erzeugung eines Nano-Sols der dritte Schritt der Peptisation (Redispergierung) der großen Präzipitate notwendig. Die Redispergierung erfolgt über 24 Stunden unter stetigem Rühren und wird sowohl chemisch durch die Säure als auch mechanisch durch Scherkräfte im turbulenten Reaktionsmedium beeinflusst. Die Salpetersäure erfüllt ebenso den Zweck eines Stabilisationsmittels für die hergestellten Nanopartikel, indem sie für eine elektrostatische Abstoßung der hergestellten Partikel sorgt.

Als Präkursor für die Herstellung der nanoskaligen Titan(IV)-oxid-Partikel wurde Tetraisopropylorthotitanat (Titan(IV)-isopropoxid TTIP) der Firma Alfa Aesar mit einer Reinheit von 97 % benutzt. Der Präkursor mit einer Konzentration von 0,18 mol/l wurde zu einer 0,1 M wässrigen Salpetersäurelösung (pH = 1,3) gegeben und bei einer Temperatur von 50 °C über 24 Stunden gerührt. Um diese Temperatur aufrechtzuerhalten, kam ein Silikonölbad zum Einsatz. Nach dem die Reaktion abgeschlossen war, wurde die Größenverteilung der synthetisierten Partikel mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie ermittelt. Die so hergestellten Partikel sind mit dem Namen P1\_TiO<sub>2</sub> bezeichnet.

Um die Größe der produzierten Partikel zu variieren, wurden in Anlehnung an Vorkapic et al. [95] zwei zusätzliche Rezepturen verwendet, wobei die Präkursorkonzentration stets konstant gehalten wurde. Zum einen wurde die Temperatur auf 60 °C erhöht, welches eine erhöhte Partikelgröße zur Folge hatte (siehe Abbildung 40 P2\_TiO<sub>2</sub>). Zum anderen wurde als Lösungsmittel ein 1:7 2-Propanol-Wasser-Gemisch verwendet. Die Zugabe eines Alkohols wirkt sich auf die Partikelgröße aus, indem die Geschwindigkeit des Peptisationsprozesses reduziert und so die hergestellte Partikelgröße erhöht wird. Die mittels dieser Rezeptur hergestellten Nanoteilchen tragen die Probenbezeichnung P3\_TiO<sub>2</sub>.

Vor dem Beschichtungsprozess wurden alle Partikelsuspensionen zentrifugiert (Zentrifuge UNIVERSAL 320 der Fa. Hettich Lab Technology). Dies war nötig, um ggf. nicht zerfallene Agglomerate abzutrennen. Das Zentrifugieren erfolgte für 5 min bei einer Rotorgeschwindigkeit von 15.000 Umdrehungen pro Minute, die bei einem Rotordurchmesser von 12 cm einer Beschleunigung der 15120-fachen Erdbeschleunigung entspricht. Bei der Probe P3\_TiO<sub>2</sub>, hergestellt in einem Wasser/2-Propanol-Gemisch, wurde wegen der stark ausgeprägten Agglomeratbildung der Zentrifugationsvorgang, nach einer vorangegangenen fünfminütigen Ultraschallbehandlung, insgesamt drei Mal wiederholt. Nach der Abtrennung der Agglomerate war allerdings der resultierende Durchmesser geringfügig kleiner als bei den Rezepturen ohne Verwendung von Alkohol. Alle Größenverteilungen sind in der Abbildung 40 dargestellt.



**Abbildung 40.** Größenverteilung der TiO<sub>2</sub>-Partikel a) Verteilungssumme  $Q_3(d)$  und b)

Verteilungsdichte  $q_3(d)$ . Der mittlere, volumenbezogene Partikeldurchmesser ist wie folgt:

$$d_{50,3}(P1\_TiO_2) = 13,3 \pm 0,54 \text{ nm}; d_{50,3}(P2\_TiO_2) = 17,8 \pm 0,26 \text{ nm und } d_{50,3}(P3\_TiO_2) = 12,2 \pm 1,34 \text{ nm}$$

Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, werden die Proben P1, P2 und P3 TiO<sub>2</sub> im weiteren Verlauf der Arbeit mit TiO<sub>2</sub> und dem mittleren Partikeldurchmesser in Nanometern bezeichnet.

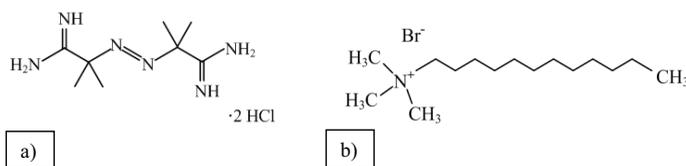
#### 4.2.3 Polystyrol

Polystyrol (PS) ist ein synthetisches aromatisches Polymer aus dem Monomer Styrol. Reines Polystyrol zeichnet sich durch Steifigkeit und Transparenz aus. Es ist chemisch inert, unpolar und hydrophob. Allgemeine physikalische Eigenschaften von Polystyrol sind Härte, Transparenz, Sprödigkeit, Hydrophobizität und eine Dichte von  $1,054 \text{ g/cm}^3$ . Für die mechanischen Eigenschaften des PS spielt die Molekülmasse eine entscheidende Rolle. Das hauptsächliche Anwendungsgebiet von Polystyrol sind Lebensmittelverpackungen. In geschäumter Form (PS-E, expanded) findet PS seine Anwendung als Schall- und Wärmedämmungen sowie als Verpackungsmaterial [96].

Die Emulsionspolymerisation ist die am weitesten benutzte Methode zur Herstellung von Polymeren [97] und ist für die technische Produktion von Polystyrol von sehr großer Bedeutung [98]. Die gebildeten Polymerpartikel werden auch als Latex-Partikel bezeichnet. Die Emulsionspolymerisation findet in wässrigem Milieu statt, wobei hydrophobe Monomere und wasserlösliche Initiatoren eingesetzt werden. Die in Wasser nicht löslichen Monomere bilden Monomertropfen aus, die in der Regel ca.  $1 \mu\text{m}$  groß sind. Um die Latex-Partikel gegen Koagulation zu stabilisieren, werden Tenside verwendet. Diese Tenside werden in einer Konzentration, die weit über der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) liegt, zugegeben. Als Folge bildet das Tensid Mizellen, die einen Durchmesser von ungefähr  $4 \text{ nm}$  aufweisen (ca. 50 bis 100 Moleküle). Die Mizellen können Monomer aufnehmen und somit ist ein Teil des Monomers in den Mizellen solubilisiert. Die Polymerisation wird durch thermischen Zerfall des Initiators, wodurch freie Radikale gebildet werden, initiiert. Die freien Radikale greifen die Mehrfachbindung des Monomers an und starten eine Ketten-Polymerisation. Laut der Theorie nach Harkins [99] kombiniert mit der nach Smith und Ewart [100] findet die

Polymerisation hauptsächlich in den Mizellen statt und der Mechanismus kann grob in drei Intervallen aufgeteilt werden. Das erste Intervall umfasst die Keimbildung der Polymerteilchen und ist entscheidend für die Größe der Latex-Partikel. Die Monomermoleküle können weiter in das Mizelleninnere hineindiffundieren und die Polymerisation aufrechterhalten. Im Laufe der Keimbildung wächst die Grenzfläche und die Mizellen werden verbraucht. Dieses Intervall endet mit dem Abbau der Mizellen. Ungefähr eine von  $10^2$ - $10^3$  Mizellen wird erfolgreich in Latexpartikel umgewandelt [101]. Im zweiten Intervall erfolgt das Partikelwachstum durch Anlagerung weiterer Monomere. Das Monomer liegt in drei Formen vor, als nicht umgesetztes Monomer in den Latex-Teilchen, als Monomertröpfchen und in kleinen Mengen gelöst in der wässrigen Phase. Das Intervall zwei endet, wenn die Monomertröpfchen vollständig aufgebraucht sind. Im letzten, dritten, liegt das Monomer fast ausschließlich als nicht umgesetztes Monomer in den Latex-Partikeln vor. Während dieser Phase verringert sich die Konzentration des Monomers und die Polymerisation wird infolge von Abbruchsreaktionen (Disproportionierungsreaktionen oder Kombination) beendet. Aufgrund der hohen Grenzflächenspannung zwischen der Öl- und der Wasserphase sind die hergestellten Latex-Partikel sphärisch. Die Emulsionspolymerisation wurde für die Herstellung der PS-Nanopartikel ausgewählt, weil diese die Möglichkeit zur Herstellung engverteilter, sphärischer Partikel mit Durchmesser einiger Dutzend Nanometer bietet.

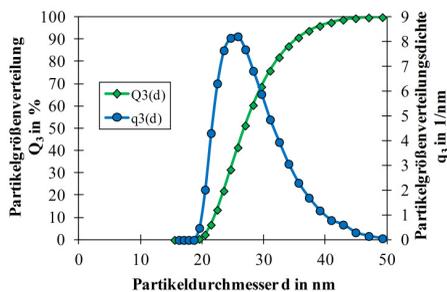
Die nanoskaligen, kationischen Polystyrolpartikel (PS) wurden aufgrund der Vorteile der Methode der Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Styrol  $\geq 99\%$  der Fa. Sigma Aldrich als Monomer hergestellt. Eine kationische Oberflächenladung wurde gezielt eingestellt, um einen direkten Beschichtungsprozess ohne Zwischenbeschichtung mit Polyelektrolyten auf der Glaspartikeloberfläche zu ermöglichen. Um eine positiv geladene Oberfläche zu erzeugen, wurden der kationische Initiator 2,2'-Azobis-(2-Methylpropionamid)dihydrochlorid 97% (AIBA) der Fa. Sigma Aldrich, sowie das kationische Tensid Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) 99% der Fa. Alfa Aesar eingesetzt (Abbildung 41).



**Abbildung 41.** Strukturformel von a) 2,2'-Azobis-(2-Methylpropionamid)dihydrochlorid AIBA und b) Dodecyltrimethylammoniumbromid DTAB

Die Polymerisationsreaktion wurde in einem Dreihalskolben ausgestattet mit Dimroth-Kühler, Thermometer und Stickstoffleitung durchgeführt. Aufgrund der inhibierenden Wirkung von Sauerstoff wurde Stickstoff eingeleitet, um eine inerte Atmosphäre während der Polymerisation aufrechtzuerhalten. Die wachsende Polymerkette würde mit dem molekularen Sauerstoff reagieren,

wobei ein Sauerstoffradikal entsteht, das weniger reaktionsfähig ist. Dadurch wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymer-Kette erheblich verlangsamt [97]. Für die Herstellung des nanoskaligen PS wurden in 80 ml dest. Wasser 5 Ma-% Monomer zusammen mit 0,06 Ma-% Emulgator gelöst und im Reaktionskolben vorgelegt. Unter stetigem Rühren mittels eines Magnetrührers (Rührerumfangsgeschwindigkeit  $v = 0,37$  m/s) und stetiger  $N_2$ -Einleitung wurde der Kolben in einem Silikonölbad auf  $80^\circ C$  erhitzt. Nach dem Erreichen der eingestellten Temperatur von  $80^\circ C$  erfolgte die Zugabe des Initiators (0,1 Ma-% gelöst in 13,5 ml Wasser). Die Reaktionsdauer betrug 24 h. Danach wurden die Partikel durch Zentrifugieren und Säulenchromatographie gereinigt. Nach der Reinigungsprozedur wurde die Ausbeute des Polymeres und dessen Massenkonzentration bestimmt und die Größenverteilung der PS-Nanopartikel, dargestellt in Abbildung 42, mittels DLS gemessen. Die so hergestellten PS-Nanopartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von 28,1 nm. Die Stabilität der PS-Suspension wurde anhand von Zeta-Potentialmessungen charakterisiert. Laut dieser Messungen lag das Zeta-Potential im Bereich von  $41 \pm 1$  mV und die Suspension ist demnach stabil.



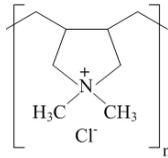
**Abbildung 42.** Partikelgrößenverteilung der Polystyrol-Nanoteilchen –  $d_{10,3} = 23$  nm,  
 $d_{50,3} = 28,1$  nm,  $d_{90,3} = 37$  nm

Diese Rezeptur wurde nach einer ausführlichen Untersuchung unter einer Reihe anderer Rezepturen ausgewählt. Die mit dieser Rezeptur hergestellten Partikel besaßen die engste Verteilungsbreite, die kleinsten Durchmesser und die höchste Stabilität.

## 4.3 Verwendete Chemikalien

### 4.3.1 Polyelektrolyte

Das Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) ist ein wasserlöslicher, starker (mit einer permanenten vom pH-Wert unbeeinflussten Ladung) Polyelektrolyt mit sehr hoher Ladungsdichte. Aufgrund der hohen Ladungsdichte sowie der Größe der Poly-DADMAC-Moleküle neigt es dazu auf negativ geladene Oberflächen zu adsorbieren und die ursprüngliche negative Ladung durch eine positive Nettoladung zu überkompensieren.



**Abbildung 43.** Grundstruktur des Polydiallyldimethylammoniumchlorids (Poly-DADMAC)

Mit der Verwendung des Poly-DADMACs wurde eine Ladungsumkehr der Glaspartikel erzeugt, wodurch eine Beschichtung mit dem Stöber-SiO<sub>2</sub> durch Heterokoagulation ermöglicht wurde. Die Grundstruktur des Poly-DADMACs ist in der Abbildung 43 dargestellt.

### 4.3.2 Organische Silane

Für die Oberflächenhydrophobierung wurden fünf verschiedene Silane mit unterschiedlichen Kettenlängen und Zusammensetzung verwendet, die in Tabelle 8 aufgelistet sind.

**Tabelle 8.** Übersicht der verwendeten Silane mit Strukturformeln und Molmassen

Silan	Strukturformel	Molmasse in mol/g
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOTES)		510,36
3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan (FPTS)		218,25
Chlordimethylphenylsilan (CDMPS)		170,71
Chlordimethyloctylsilan (CDMOS)		206,83
Trimethylchlorasilan (CTMS)		108,64

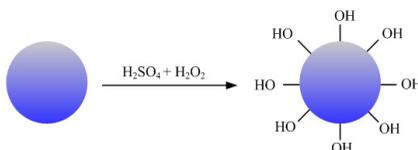
Die Silane besaßen folgende Reinheit: Chlordimethylphenylsilan ≥ 99,0 % (CDMPS), Chlordimethyloctylsilan 97 % (CDMOS), Chlordimethylphenylsilan 98 % (CDMPS), 3,3,3 Trifluorpropyltrimethoxysilan

97 % (FPTS), 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan 97% (PFOTES). Die Chlorsilane wurden bei Sigma Aldrich und die Alkoxysilane bei Alfa Aesar käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

## 5. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

### 5.1 Vorbehandlung der Oberfläche

Die Glaspartikel wurden vor allen Modifizierungsprozessen einer Reinigung mit Piranha-Lösung (auch Caro'sche Säure genannt) unterzogen. Für jede Reinigung wurde eine frische Lösung angesetzt, die aus konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35 %) im Verhältnis 3:1 bestand. Zur Reinigung von 100 g Partikeln wurden 100 ml Piranha-Lösung verwendet. Wie schon beschrieben, sorgt die Piranha-Lösung für eine vollständige Entfernung organischer Kontaminationen sowie für eine Oberflächenhydroxilierung. Der Reinigungsmechanismus und die Hydroxylierung der Glaspartikeloberfläche mit der Caro'schen Säure ist in Abbildung 44 dargestellt.



**Abbildung 44.** Reinigung und Aktivierung der Glaspartikeloberfläche für die Modifizierung

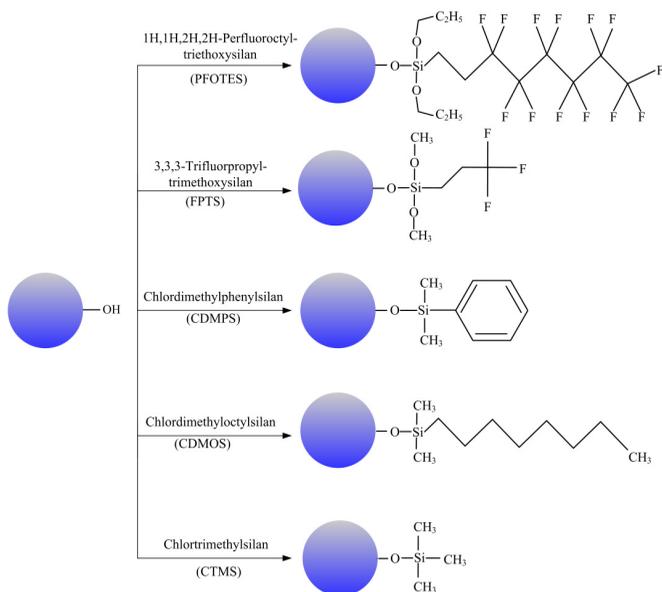
Die Glaspartikel wurden über 12 Stunden gerührt und anschließend mit einer Fritte von der Säure abgetrennt, mit dest. Wasser neutral gewaschen und im Trockenschrank bei  $103^\circ\text{C}$  getrocknet.

### 5.2 Silanisierung

Die Silanisierung wurde in trockenem Toluol bei drei verschiedenen Silankonzentrationen durchgeführt: 0,035 M, 0,025 M und 0,01 M. Für die Silanisierung wurden Teflonbecher verwendet, um etwaige Silanisierung von Laborgläsern zu vermeiden. Die Partikel wurden in der Silanlösung bei Raumtemperatur über 24 Stunden gerührt. Anschließend wurden sie mit einer Fritte abgetrennt und mit Toluol, Chloroform und Ethanol gewaschen, um physisorbierte Silanmoleküle wegzuwaschen. Die gewaschenen Partikel wurden abschließend im Abzug über Nacht getrocknet und im Trockenschrank bei  $100^\circ\text{C}$  für 2 Stunden ausgeheizt, um Lösungsmittelreste zu entfernen, sowie eine kovalente Anbindung der Silane an die Glaspartikel-Oberfläche zu gewährleisten. Direkt nach der Modifizierung wurde der Silanisierungserfolg zunächst empirisch getestet, indem ein Wassertropfen auf die Partikel gesetzt wurde. Perlte der Tropfen ab, so wurde angenommen, dass die Silanisierung erfolgreich war. Die benutzten Silane sowie die schematische Darstellung des Silanisierungsprozesses sind in Abbildung 45 zu sehen.

Die Hydrophobizität der silanisierten Partikel wurde anhand von Kontaktwinkelmessungen bestimmt, wobei die zu testenden Partikel auf ein Klebpad geklebt wurden und ein Flüssigkeitstropfen auf die Pulverschicht gesetzt wurde. Um die Oberflächenenergie der Partikel nach der Silanisierung zu bestimmen, wurden allerdings Modellglaspartikel mit einem mittleren Durchmesser von

$d_{50,3} = 491,3 \mu\text{m}$  der Firma SiliBeads verwendet. Dies war notwendig, weil der Kontaktwinkel auf der Pulverschicht, nicht dem wahren Kontaktwinkel  $\theta$ , sondern dem scheinbaren Kontaktwinkel  $\theta^*$  entspricht und aus diesem Grund zu irreführenden Ergebnissen für die Oberflächenenergie führen würde. Durch die Benutzung der Modellglaspartikel war es möglich, den Kontaktwinkel direkt auf der Oberfläche eines silanisierten Partikels zu messen. Um die Oberflächenenergie zu bestimmen, wurden jeweils 20 Messungen des Kontaktwinkels mit zwei Flüssigkeiten durchgeführt, Wasser als polare und  $\alpha$ -Bromnaphthalin als rein disperse Flüssigkeit.



**Abbildung 45.** Schematische Darstellung des Silanisierungsprozesses

Eine effektive Silan-Beschichtung (ESB) im Sinne eines Substitutionsgrades der OH-Gruppen mit Silanmolekülen wurde anhand von Messungen der Wasserdampfadsorptionsisothermen abgeschätzt. Die Adsorption des polaren  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes auf die Glasoberfläche erfolgt aufgrund der Anwesenheit der OH-Gruppen. Werden diese durch unpolare organische Gruppen substituiert, erfolgt je nach Substitutionsgrad eine verminderte bis gar keine Wasserdampfadsorption. Mit Hilfe der BET-Theorie (vgl. Kapitel 3.2.5) und unter der Voraussetzung, dass ein Gramm Wasser gleich einem Kubikzentimeter Wasser ist, wurde die für eine Monolagenbelegung benötigte Wassermenge berechnet. Ausgehend von der Erkenntnis von Farrar et al. [102], dass ein Gramm einer monomolekularen Wasserschicht eine Fläche von  $3500 \text{ m}^2$  bedeckt, wurde die spezifische Partikeloberfläche vor und nach der Silanisierung ermittelt und daraus mit Gleichung (72) die effektive Silan-Beschichtung berechnet:

$$\text{ESB} = 1 - \frac{A_{S,M}}{A_{S,0}}. \quad (72)$$

Dabei ist  $A_{S,M}$  die spezifische Oberfläche nach der Silanisierung und  $A_{S,0}$  die spezifische Oberfläche der nicht modifizierten, mit Piranha-Lösung chemisch gereinigten Partikel.

Die effektive Silan-Beschichtung liefert allerdings keine Informationen darüber, wieviel Silan auf der Oberfläche gebunden ist und welche Schichtdicke dieses Silan aufweist. Um dies herauszufinden, wurden die silanisierten Glaspartikel einer thermogravimetrischen Untersuchung (TGA) unterzogen. Bei der TGA wurden die Partikel zunächst unter Stickstoffatmosphäre schrittweise bis 600 °C erhitzt und abschließend unter Sauerstoffatmosphäre bis 650 °C ausgeheizt, um die Pyrolysereste zu oxidieren und sie so von der Glasoberfläche zu entfernen. Anhand des Massenverlustes am Ende der Messung wurde die Menge an gebundenem Silan ermittelt. Als Referenzkurve diente die der gereinigten Glaspartikel. Für die Auswertung wurde ihr Massenverlust von dem totalen Massenverlust der silanisierten Partikel abgezogen. Auf höhere Temperaturen bei der thermogravimetrischen Analyse wurde verzichtet, da sie über dem Erweichungspunkt der Glaspartikel von 704 °C liegen würden. Durch eine Kombination der DVS- und TGA-Analyse wurde eine theoretische Schichtdicke der Silan-Beschichtungen berechnet. Zusätzlich wurden die silanisierten Partikel einer Messung der spezifischen BET-Oberfläche mittels Stickstoffadsorption unterzogen.

### 5.3 Modifizierung der Oberflächenmorphologie durch Heterokoagulation

Die Oberflächenmorphologie der Glaspartikel wurde durch eine Beschichtung mit Nanopartikeln mittels des Heterokoagulationsprozesses modifiziert. Die dabei hergestellten Hybridpartikel werden als Core-Shell-Partikel oder Gast-Träger-Partikel bezeichnet. Der erste Schritt dieser Beschichtung umfasst die Messung des Oberflächenpotentialverlaufes als Funktion des pH-Werts für die Gast- und die Trägerpartikel. Anhand des Potentialverlaufes wurde für die Herstellung der Kompositpartikel ein pH-Bereich ausgewählt, bei dem die Core- und die Shell-Partikel entgegengesetzte, aber stabile Oberflächenladungen aufweisen. Die für die Durchführung der Heterokoagulation erforderlichen Informationen über die Nullladungspunkte wurden mittels einer Säure/Base-Titration mit Salpetersäure und Natronlauge gewonnen. Der für die Glaspartikel bestimmte isoelektrische Punkt lag bei  $\text{pH } 2 \pm 0,25$ , für  $\text{TiO}_2$ -Partikel bei  $\text{pH } 5,5 \pm 0,5$  und für  $\text{SiO}_2$  bei  $\text{pH } 3 \pm 0,5$ . Für die PS-Partikel wurde kein isoelektrischer Punkt bestimmt, weil diese Partikel aufgrund des gebundenen kationischen Tensids eine permanente positive Ladung aufweisen. Als Nächstes wurde mit Hilfe des Hexagon-Modells (Abbildung 21) die für die Herstellung einer maximal dichten Gastpartikel-Schicht benötigte Menge an Nanopartikeln berechnet. Hierfür wurde als Durchmesser der Träger- als auch der Gastpartikel der volumenbezogene mittlere Durchmesser  $d_{50,3}$  herangezogen. Aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen der  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Proben werden zur Erzeugung einer Monolage unterschiedliche Mengen an  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  benötigt. Der Vergleichbarkeit der Proben wegen wurden aber alle Beschichtungsversuche mit 3 bzw. 5 Ma-%  $\text{TiO}_2$ - bzw.  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel bezogen auf die

Trägerpartikelmasse durchgeführt. Dies entspricht mindestens der Menge, die zur Erzeugung einer dichten Mono- bzw. Doppellage erforderlich ist. Bei der Beschichtung mit PS-Partikeln wurde zusätzlich eine Beschichtung mit 8 Ma-% vorgenommen. Dies stellt die theoretische Menge zur Herstellung von 3 Gastpartikelschichten dar.

Die Beschichtung mit TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln wurde in einer wässrigen Lösung mit pH-Wert 4 durchgeführt. Diese Bedingungen wurden ausgewählt, um eine möglichst große Potentialdifferenz zwischen den Glas- und TiO<sub>2</sub>-Partikeln für den Heterokoagulationsprozess zu gewährleisten, aber auch die Stabilität der TiO<sub>2</sub>-Suspension nicht zu beeinträchtigen. Die Beschichtungsdauer betrug zwei Stunden. Danach wurde die wässrige Phase mittels Vakuumfiltration abgetrennt. Im Anschluss an die Beschichtung erfolgte eine Kalzinierung der Core-Shell-Partikel für 3 Stunden bei 450 °C bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

Der Beschichtungsprozess mit Siliziumdioxid wurde eine Vorbehandlung der Glaspartikel mit dem kationischen Polyelektrolyten Poly-DADMAC vorangestellt. Ziel dieser Vorbehandlung war die Umkehrung des Oberflächenpotentials der Glaspartikel. Diese Prozedur war nötig, weil die Nullladungspunkte der Glaspartikel und des SiO<sub>2</sub> sehr eng beieinanderliegen. Für die Vorbehandlung der Glaspartikel mit Poly-DADMAC wurde eine  $1 \cdot 10^{-3}$  molare Poly-DADMAC Lösung der Firma BTG Müttek GmbH verwendet. 20 Gramm Glaspartikel wurden in 200 ml destilliertem Wasser dispergiert und 10 min gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 60 ml Poly-DADMAC-Lösung. Die Suspension wurde zwei Stunden gerührt (Rührerumfangsgeschwindigkeit  $v = 0,37$  m/s). Anschließend erfolgten die Abtrennung der flüssigen Phase mittels Filtration und eine Waschprozedur mit dest. Wasser, um ungebundene Polyelektrolytmoleküle zu entfernen. Der Beschichtungserfolg mit dem Poly-DADMAC wurde mittels Strömungspotentialmessungen nachgewiesen. Das Strömungspotential der Glaspartikel (dispergiert in dest. Wasser) betrug vor der Beschichtung  $-600 \pm 30$  mV. Nach der Beschichtung lag dieses im Bereich von  $500 \pm 50$  mV. Nach der Vorbehandlung wurden die Glaspartikel in dest. Wasser mit SiO<sub>2</sub> beschichtet. Nachdem die Beschichtung abgeschlossen war, erfolgte eine thermische Entfernung des Poly-DADMACs, um seinen Einfluss auf die Fließfähigkeit der Glas-SiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel zu eliminieren.

Bevor die Polystyrol-Partikel auf die Glasoberfläche aufgebracht wurden, erfolgte eine chromatografische Abtrennung des überschüssigen, freien Tensids aus der PS-Lösung. Die Reinigung der PS-Partikel war notwendig, da das freie Tensid die Anlagerung der PS-Partikel auf der Glasoberfläche behindern würde. DTAB besitzt eine kationische Ladung und lagert sich aufgrund seiner kleinen Größe schneller an der negativ geladenen Glasoberfläche an als die Polystyrolpartikel und besetzt die Adsorptionsplätze. Dies würde vermutlich zu einer wenig effektiven bis gar keinen PS-Beschichtung führen. Diese Vermutung wurde anhand von REM-Bildern (siehe Anhang Abbildung A 5) bewiesen. Demzufolge liegt es nahe, dass das freie Tensid entfernt werden soll. Als Methode zur Abtrennung des überschüssigen Tensids wurde die Säulenchromatografie gewählt. Destilliertes Wasser fungierte als mobile Phase und Silika-Gel der Firma Sigma Aldrich mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g als stationäre Phase. Der Erfolg der Aufreinigung wurde mittels

Potentialmessungen überprüft. Nach der Aufreinigung wurden die PS-Nanopartikel in den angegebenen Massenanteilen zu den im dest. Wasser dispergierten Glaspartikeln gegeben und für 2 Stunden gerührt. Im Anschluss erfolgten die Abtrennung der flüssigen Phase mittels Filtration und das Waschen der Partikel mit dest. Wasser.

#### **5.4 Messung der Pulverfließigenschaften**

Zur Bestimmung der Fließigenschaften der Glaspartikel vor und nach der Oberflächenmodifizierung wurde die Scherzelle Typ XS-SV3 mit einem Probenvolumen von ca.  $4 \text{ cm}^3$  verwendet. Mit dieser Scherzelle wurden alle in Tabelle 6 aufgelisteten Fließkennwerte mit Ausnahme der Schüttgutdichte  $\rho_b$  bestimmt. Bei der Ermittlung dieser Charakteristik mit der Scherzelle Typ XS-SV3 ist folgendes Problem aufgetreten: Aus Konstruktionsgründen muss zwischen dem Bodenring und dem Scherzellendeckel eine Ringspalte mit einer Breite von einem Millimeter vorliegen. Bei der Scherzelle Typ XS-SV3 fällt diese notwendige Spaltbreite gegenüber der Gesamtfläche der Scherzelle sehr groß aus. Das hat zur Folge, dass bei den Messungen mit Normlasten über ca. 4000 Pa während des Schervorganges ein gewisser Teil des in der Scherzelle enthaltenen Pulvers aus der Scherzelle herausgepresst wurde. Demzufolge wurde eine zu tiefe Deckelabsenkung detektiert und zu hohe Werte für die Schüttgutdichte gemessen. Um dies zu umgehen, wurde für die Schüttgutdichtemessung die Scherzelle Typ XS-MV4 mit einem Volumen von ca.  $10 \text{ cm}^3$  verwendet. Diese Scherzelle besitzt eine größere Querschnittsfläche. Das Verhältnis Ringspaltfläche zu Bodenringfläche ist kleiner und demzufolge ist dieser Effekt weniger ausgeprägt. Für die Schüttgutdichte-Messung wurde (nach Rücksprache mit dem Gerätehersteller) die Scherzelle mit lockerem Pulver befüllt und bei den untersuchten Verfestigungsniveaus bis zum stationären Fließen angeschert. Alle anderen Fließkennwerte wurden nach der im Kapitel 3.2.6 aufgeführten Messprozedur gemessen. Für jedes Pulver wurden jeweils vier Fließorte (FO) ermittelt, wobei gemäß Tabelle 7 folgende Ankerspannungen ausgewählt wurden: FO 1:  $\sigma_{an}=2.000 \text{ Pa}$ ; FO 2:  $\sigma_{an}=4.000 \text{ Pa}$ ; FO 3:  $\sigma_{an}=8.000 \text{ Pa}$  und FO 4:  $\sigma_{an}=16.000 \text{ Pa}$ . Die Abschernormalspannungen wurden für FO 1 und FO 2 als 20 % der Normalankerspannung festgelegt (Empfehlung des Herstellers). Für die Messung von FO 3 und FO 4 wurden die Abscherspannungen vom Gerät automatisch gewählt. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde jeder FO jeweils 3 Mal gemessen. Mittels des im Kapitel 2.2.5 beschriebenen Mikro-Makro-Überganges wurden daraus die Partikelkontakteigenschaften berechnet.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die physikalisch-chemischen und granulometrischen Eigenschaften der modifizierten Glaspartikel vorgestellt. Zudem wird diskutiert welchen Einfluss die unterschiedlichen Modifizierungen auf die Eigenschaften der Partikel haben. Im Anschluss werden die Ergebnisse der direkten Scherversuche gezeigt und erläutert, wie sich die modifizierten Oberflächeneigenschaften auf das Fließverhalten und das Kontaktverhalten der Partikel auswirken.

In Tabelle 9 sind die Bezeichnungen, die für Oberflächenmodifikationen der Glaspartikel verwendet wurden, aufgelistet. Die Herstellungsprozesse der Gastpartikel, sowie ihre Partikelgrößenverteilungen sind in Kapitel 4.2 aufgeführt.

**Tabelle 9.** Probenbezeichnungen für die oberflächenmodifizierten Partikel

Probenbezeichnung	Modifikation
PFOTES	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan
FPTS	3,3,3 Trifluorpropyltrimethoxysilan
CDMPS	Chlordimethylphenylsilan
CDMOS	Chlordimethyloctylsilan
CTMS	Chlortrimethylsilan
0,01 M	Silankonzentration von 0,01 mol/l
0,025 M	Silankonzentration von 0,025 mol/l
0,035 M	Silankonzentration von 0,035 mol/l
TiO <sub>2</sub> _13,3	TiO <sub>2</sub> der Probe P1 mit einem mittleren Durchmesser von 13,3 nm
TiO <sub>2</sub> _17,8	TiO <sub>2</sub> der Probe P2 mit einem mittleren Durchmesser von 17,8 nm
TiO <sub>2</sub> _12,2	TiO <sub>2</sub> der Probe P3 mit einem mittleren Durchmesser von 12,2 nm
SiO <sub>2</sub> _12,9	SiO <sub>2</sub> der Probe P1 mit einem mittleren Durchmesser von 12,9 nm
SiO <sub>2</sub> _19,6	SiO <sub>2</sub> der Probe P2 mit einem mittleren Durchmesser von 19,6 nm
SiO <sub>2</sub> _11,9	SiO <sub>2</sub> der Probe P3 mit einem mittleren Durchmesser von 11,9 nm
PS	Polystyrol mit einem mittleren Durchmesser von 28 nm
Ma-%	Konzentration der Gastpartikel (Shell-Partikel)
Piranha	Glaspartikel gereinigt mit Piranha-Lösung (Caro'scher Säure: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Unmod	unmodifizierte Glaspartikel

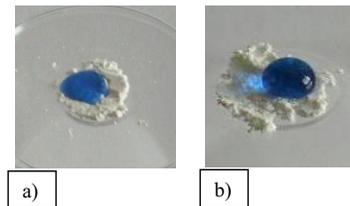
### 6.1 Charakterisierung der beschichteten Partikel

Die oberflächenmodifizierten Glaspartikel wurden einer umfassenden Charakterisierung ihrer granulometrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften unterzogen. Ziel dieser Untersuchungen war es, detaillierte Informationen über die Partikel zu gewinnen, um diese

Charakteristiken mit den ermittelten kontinuumsmechanischen Eigenschaften in Zusammenhang bringen zu können.

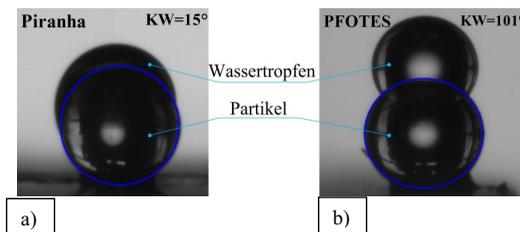
### 6.1.1 Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenchemie

Bedeutend bei der Herstellung hydrophober Oberflächen ist die erzeugte Hydrophobizität. Diese wurde, wie in Abbildung 46 dargestellt, direkt nach der Modifizierung empirisch getestet. Abbildung 46 a) zeigt das Verhalten eines mit blauer Lebensmittelfarbe gefärbten Wassertropfens im Kontakt mit einer Schüttung aus unmodifizierten Glaspartikeln. Dieser spreitet sich aufgrund der starken Wechselwirkung komplett auf. Ein anderes Spreitungsverhalten weist ein Wassertropfen auf einer Schüttung silanisierter Partikel auf (Abbildung 46 b)). Aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit den hydrophoben Partikeln perlt der Tropfen ab, wodurch die Energieverluste minimiert werden. Alle silanisierten Partikel zeigen dieses Verhalten. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Silanisierungen erfolgreich waren und die Glaspartikel hydrophob sind.



**Abbildung 46.** Hydrophobizität der Spherglass-Mikropartikel, empirisch getestet mit Hilfe eines mit blauer Lebensmittelfarbe gefärbten Wassertropfens auf a) unmodifizierter Partikelschüttung und b) silanisierter Partikelschüttung

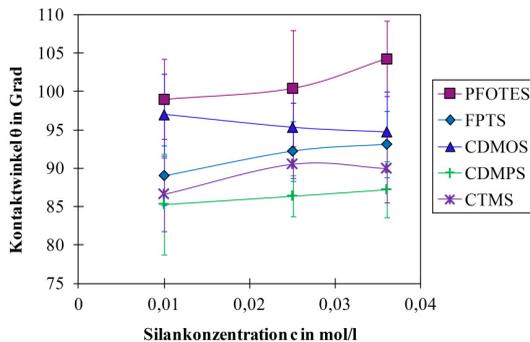
Der Einfluss der Silankonzentration auf die erzeugte Hydrophobizität wurde mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen eines auf der Oberfläche von modifizierten Modellglaskugeln ( $d_{50,3} = 491,3 \mu\text{m}$ ) liegenden Wassertropfens bestimmt (Abbildung 47).



**Abbildung 47.** Kontaktwinkel (KW) eines liegenden Wassertropfens auf der Oberfläche von a) einem mit Piranha-Lösung gereinigten und b) einem mit PFOTES silanisierten Modell-Glaspartikel mit einem mittleren Durchmesser von  $d_{50,3} = 491,3 \mu\text{m}$

Die Modifizierung der Modellglaskugeln wurde mit den drei Silankonzentrationen durchgeführt, die zu der Modifizierung der Mikroglaspartikel verwendet wurden. Wie bereits erwähnt, wurde eine direkte Kontaktwinkelmessung bei den Sphäroglass-Mikropartikeln nicht vorgenommen, weil sich aufgrund der Rauigkeit der Pulverschicht der scheinbare Kontaktwinkel verändern würde (vgl. Abbildung 15).

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung auf den Modellglaskugeln sind in Abbildung 48 dargestellt.



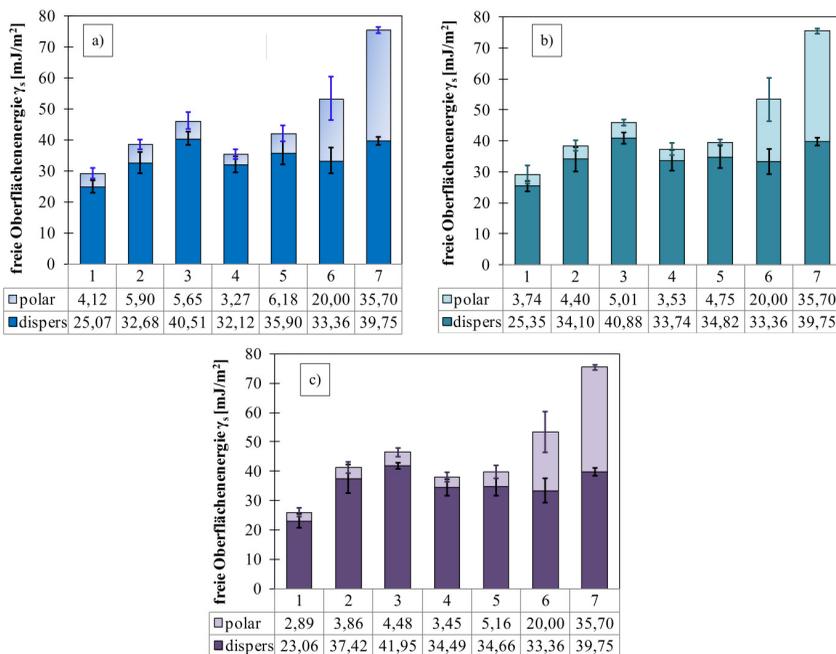
**Abbildung 48.** Kontaktwinkel eines liegenden Wassertropfens als Funktion der Silankonzentration gemessen auf der Oberfläche von silaniserten Modell-Glaspartikeln mit einem mittleren Durchmesser  $d_{50,3} = 491,3 \mu\text{m}$

Allgemein erhöht sich der Kontaktwinkel mit steigender Silankonzentration, wobei die mit CDMOS und CTMS beschichteten Partikel von der allgemeinen Tendenz abweichen. Da sich aber die mittleren Kontaktwinkel bei den verschiedenen Silankonzentrationen nur geringfügig unterscheiden und die Standardabweichung relativ zu diesen Unterschieden sehr hoch ausfällt, können keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Einfluss dieser Silane gezogen werden. Weiterhin lässt Abbildung 48 einen Trend für die Ausprägung der Hydrophobizität durch die Modifizierung mit verschiedenen Silanen erkennen. Am stärksten hydrophob sind die Partikel, die mit dem langkettigen Fluoralkylsilan PFOTES modifiziert wurden, gefolgt vom langkettigen Alkylsilan CDMOS. Am wenigsten hydrophob verhalten sich die Partikel, die mit dem Phenylsilan CDMPS modifiziert wurden. Die Glaspartikel silanisiert mit den kurzkettigen Silanen FPTS und CTMS zeigen eine moderate Hydrophobizität, wobei die von FPTS stärker ausgeprägt ist.

Die geringe Wasser-Benetzung der Glaspartikel, die mit langkettigen Silanen modifiziert wurden, ist auf einen Abschirmungseffekt der langen Ketten zurückzuführen. Diese Ketten ragen aus der Oberfläche heraus und verhindern einen direkten Kontakt des Wassertropfens mit der Glasoberfläche. Als Resultat sinkt die Oberflächenbenetzung und der Kontaktwinkel steigt. Bei den kurzkettigen Silanen ist dieser Abschirmungseffekt weniger ausgeprägt, infolgedessen eine deutlich niedrigere

Hydrophobizität zustande kommt. Der kleinste Kontaktwinkel tritt nach der Silanisierung mit Phenylsilan CDMPS auf und kann auf die planare Konformation des Benzolringes zurückgeführt werden. Nach der Modifizierung liegt dieser parallel zur Partikeloberfläche und führt zu noch schwächerer Abschirmung. Werden während der Silanisierung nicht alle OH-Gruppen durch Silanmoleküle substituiert, können diese mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und den Kontaktwinkel zusätzlich verringern.

Zur Charakterisierung des energetischen Zustands der Glaspartikel-Oberfläche nach der Silanisierung wurde zusätzlich der Kontaktwinkel mit  $\alpha$ -Bromnaphthalin gemessen und die freie Oberflächenenergie mit ihrem dispersen und polaren Anteil mittels des OWRK-Modells (siehe Kapitel 3.1.2) berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind für alle Silankonzentrationen in Abbildung 49 dargestellt. Als Vergleich wurden ebenso die Oberflächenenergien für die unmodifizierten und für die mit Piranha-Lösung chemisch gereinigten Partikel bestimmt.



1 PFOTES    2 FPTS    3 CDMPS    4 CDMOS    5 CTMS    6 Unmod    7 Piranha

**Abbildung 49.** Polarer und disperser Anteil der Oberflächenenergie, gemessen an unmodifizierten, gereinigten sowie modifizierten Modellglaskugeln ( $d_{50,3} = 491,3 \mu\text{m}$ ), silanisiert mit einer Silankonzentration von a) 0,01 mol/l; b) 0,025 mol/l und c) 0,035 mol/l

Betrachtet man den polaren Anteil der Oberflächenenergie, wird ersichtlich, dass dieser bei allen silanisierten Partikeln kleiner ist als bei den unmodifizierten und den gereinigten Partikeln und mit steigender Silankonzentration abnimmt. Im Falle von CDMPS und CTMS wird eine geringfügige Abweichung von diesem Trend beobachtet, die aber im Rahmen der Messungengenauigkeit liegt. Der Grund für die Abschwächung der polaren Wechselwirkungen ist die Substitution der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit organischen Silan-Ketten, weshalb diese Wechselwirkungen (vorwiegend Wasserstoffbrückenbindung) stark reduziert werden. Allerdings ist der polare Anteil nicht vollständig eliminiert, was vermutlich ein Zeichen dafür ist, dass nicht alle Hydroxylgruppen während der Silanisierung substituiert wurden. Der polare Anteil der Oberflächenenergie der mit Piranha-Lösung behandelten Partikel zeigt gegenüber dem unmodifizierten Partikel einen klaren Anstieg. Dies kann durch die Hydroxylierung der Oberfläche begründet werden. Weiterhin werden bei der Behandlung mit Piranha-Lösung etwaige organische Verunreinigungen, die aus der Atmosphäre [62] oder während des Herstellungsprozesses adsorbiert wurden, beseitigt. Die Oberflächen-Hydroxylierung inklusive der Entfernung organischer Kontaminationen tragen zu der Intensivierung der polaren Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den OH-Spezies bei, welches sich in einer Erhöhung des polaren Energieanteils äußert. Die Wassermoleküle können mit den OH-Gruppen vermehrt Wasserstoffbrücken ausbilden, was in einer Intensivierung der polaren Wechselwirkungen resultiert.

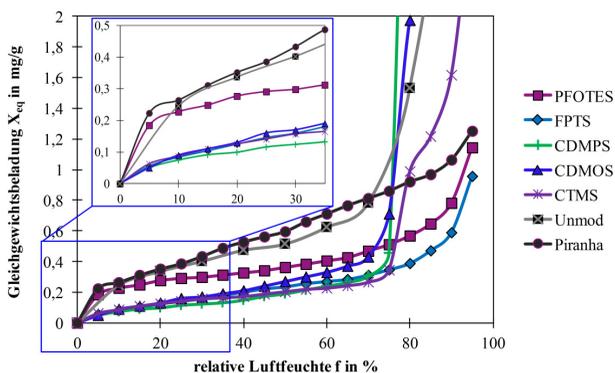
Der disperse Anteil der freien Oberflächenenergie zeigt für die verschiedenen Silane ein unterschiedliches Verhalten. Bei den Partikeln, die mit dem langkettigen Fluoralkylsilan PFOTES modifiziert wurden, nehmen die dispersen Interaktionen beträchtlich ab. Der Grund dafür liegt in der hohen Elektronegativität von Fluor, welche zu einer reduzierten Polarisierbarkeit dieses Atoms führt. Daraus resultieren verringerte Ladungsfluktuationen (momentane Dipol-Induktion) und als Folge eine geringere London-Dispersionskraft [103]. Wie aus Abbildung 49 hervorgeht, hat die Silankonzentration während der Modifizierung keinen Einfluss auf die Ausprägung dieser Wechselwirkungen. Wird nun das kurzkettige Fluoralkylsilan FPTS betrachtet, wird ersichtlich, dass die Reduktion der dispersen Oberflächenenergie nicht so stark ausgeprägt ist wie bei PFOTES. Die Ursache dafür liegt in der Länge der Fluorcarbon-Kette, die laut Lindner und Arias [104] einen maßgeblichen Einfluss auf die Oberflächenenergie hat und umgekehrt proportional zu ihr ist. Schaut man sich die dispersen Energien der unmodifizierten und der mit Piranha-Lösung gereinigten Partikel an, so wird eine leichte Erhöhung dieser Energie nach der Reinigung deutlich. Dies liegt vermutlich daran, dass, wie bereits erwähnt, die Oberfläche von organischen Kontaminationen befreit und hydroxyliert wurde. Da die London-Wechselwirkungen proportional zu der Polarisierbarkeit der interagierenden Moleküle sind [37] und diese für die OH-Gruppen gegenüber organischen Molekülen einen höheren Wert besitzen [105,106], erfolgt durch die chemische Reinigung eine leichte Erhöhung der dispersen Energie. Die gereinigten Partikel sind der Ausgangsstoff für jede Modifizierung, deshalb werden sie als Referenz verwendet. Im Vergleich zu den gereinigten Partikeln zeigen die silanisierten Glaspartikel eine Abnahme des dispersen Anteils der Oberflächenenergie. Eine Ausnahme stellen die

Partikel, die mit Phenylsilan CDMPS modifiziert wurden, dar. Eine mögliche Ursache für den erhöhten Wert der dispersen Oberflächenenergie könnte eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Phenylring des Silans und den aromatischen Ringen des  $\alpha$ -Bromnaphthalins sein, die zu einer Verstärkung der London-Kraft führt.

Gemäß der JKR- und DMT-Theorien (Gleichungen (35) und (36)), die den Einfluss der Oberflächenenergie auf die Adhäsionskraft zwischen zwei kontaktierenden Partikeln beschreiben, sollen theoretisch alle silanisierten Partikel eine Abnahme der Haftkraft aufweisen. Am wenigsten adhäsiv sollten dabei die mit PFOTES modifizierten Partikel sein, da sie die niedrigste Oberflächenenergie aufweisen.

Wie bereits erklärt (siehe Kapitel 5.3), wurde die effektive Silan-Beschichtung (ESB) anhand einer Messung der Wasserdampfadsorptionsisothermen mit Gleichung (72) berechnet. Durch eine Kopplung mit der TGA wurde zusätzlich eine theoretische Schichtdicke der Silane abgeschätzt. Die Ergebnisse der  $H_2O$ -Dampfadsorption sind für die verschiedenen Silankonzentrationen in Abbildung 50, Abbildung 52 und Abbildung 53 dargestellt. Die Ergebnisse der ESB und der theoretischen Schichtdicke folgen im Anschluss.

Abbildung 50 zeigt die Adsorptionskurven der Partikel, die mit der niedrigsten Silankonzentration von 0,01 mol/l modifiziert wurden. In der Abbildung sind als Referenz ebenso die Isothermen der unmodifizierten und der mit Piranha-Lösung gereinigten Partikel dargestellt.



**Abbildung 50.** Wasserdampfadsorptionsisothermen der modifizierten Glaspartikel bei einer Silankonzentration von 0,01 M

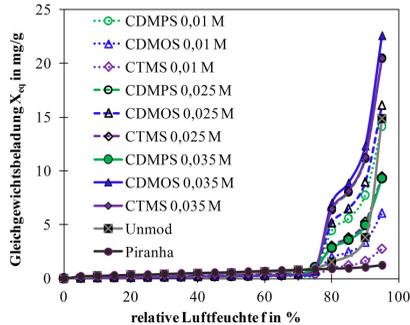
Alle Adsorptionsisothermen können als IUPAC-Isotherme Typ II klassifiziert werden. Dies bedeutet, dass im Bereich kleiner relativen Feuchten (relative humidity RH) eine Adsorptionsmonolage ausgebildet wird, die mit erhöhtem relativem Druck des Wasserdampfes zu Multilagenn wächst. Die vergrößerte Darstellung in Abbildung 50 zeigt den BET-Bereich, in welchem die Ausbildung einer Monolage aus Adsorbatmolekülen erfolgt. Erwartungsgemäß adsorbieren die gereinigten und die

unmodifizierten Glaspartikel die höchste Menge an Wasserdampf. Diese Adsorption erfolgt aufgrund der auf der Oberfläche anwesenden Hydroxylgruppen, die mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrücken bilden, weshalb die Glaspartikel leicht Wasser anlagern. Die Anzahl der Silanol-Gruppen pro Quadratnanometer Oberfläche ( $\text{OH}/\text{nm}^2$ ) beträgt laut Zhuravlev [107] für amorphes Siliziumdioxid  $4,6 \text{ OH}/\text{nm}^2$ . Für die Spherglass-Partikel, die aus Kalk-Natron-Glas bestehen und ungefähr 73 %  $\text{SiO}_2$  beinhalten, wurde eine Silanolgruppendichte von  $3,3 \text{ OH}/\text{nm}^2$  angenommen. Zu erwähnen ist jedoch die Tatsache, dass die unmodifizierten Partikel eine nur geringfügig kleinere Wasseraufnahme im Vergleich zu den mit Piranha-Lösung gereinigten Partikeln verzeichnen, welches ein unerwartetes Verhalten ist. Ob die Oberfläche des unmodifizierten Glases aufgrund von aus der Atmosphäre adsorbiertem Wasser schon in einem hydroxylierten Zustand vorliegt oder mit Verunreinigungen kontaminiert ist, die die Wasseraufnahme begünstigen, kann nicht mit Sicherheit geschlussfolgert werden. Betrachtet man die silanisierten Partikel, wird ersichtlich, dass diese im Vergleich zum gereinigten Glas eine reduzierte Wasseraufnahme aufweisen. Dies bedeutet, dass während der Silanisierung ein Großteil, aber nicht alle Hydroxylgruppen durch Silangruppen substituiert wurden. Fast alle silanisierten Partikel zeigen dabei eine ähnliche Wasseradsorption im BET-Bereich. Lediglich die mit PFOTES modifizierten Glaspartikel weisen ein abweichendes Verhalten auf. Der Grund dafür ist vermutlich die Reaktivität des Silans. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Silanisierung und wirkt sich deshalb maßgeblich auf die Effizienz der Silanisierung aus [108]. Unter den benutzten Silanen hydrolysieren diejenigen am schnellsten, die Chlor als Abgangsgruppe besitzen (CTMS, CDMOS, CDMPS), gefolgt von dem Silan mit der Methoxy-Abgangsgruppe (FPTS). Am langsamsten reagiert PFOTES mit einer Ethoxygruppe [109]. Aus diesem Grund und aufgrund der niedrigen Silankonzentration ist vermutlich der Substitutionsgrad der OH-Gruppen bei der Modifizierung mit der niedrigen PFOTES-Konzentration ziemlich gering.

Betrachtet man die Adsorption im Bereich einer relativen Luftfeuchte  $f$  über 70 %, ist zu sehen, dass bei den unmodifizierten und den mit Chlorsilanen CDMPS, CTMS und CDMOS modifizierten Partikeln eine drastische Erhöhung der Wasseraufnahme erfolgt. Dieses Phänomen wurde ebenso von Forny et al. [60] beobachtet. Sie haben festgestellt, dass dieser Effekt durch die Ausbildung von Natriumchlorid-Kristallen während der Silanisierung zustande kommt. Als Nebenprodukt der Silanisierung mit Chlorsilanen entsteht Salzsäure (HCl). Da das Kalk-Natron-Glas einen vergleichsweise hohen Anteil an  $\text{Na}_2\text{O}$  (siehe Kapitel 4.1.1) enthält, kann HCl mit diesem Oxid reagieren und NaCl bilden. Die steile Erhöhung der Wasseraufnahme bei  $\text{RH} > 70\%$  wird durch das Auflösen der hygrokopischen NaCl-Kristalle verursacht. Nach der Auflösung liegt eine übersättigte Salzlösung vor, weshalb bei steigender Luftfeuchte diese vermehrt Wasser adsorbiert, um die Gleichgewichtskonzentration bei der entsprechenden Luftfeuchte zu erreichen. Forny et al. [60] haben ebenso herausgefunden, dass sich der Einfluss der NaCl-Kristalle erst nach dem Auflösen bei  $\text{RH} > 70\%$  bemerkbar machen. Das Adsorptionsverhalten vor dem Erreichen dieses Wendepunktes wird ausschließlich den Glaspartikeln zugeschrieben. Die unmodifizierten Glaspartikel weisen ein

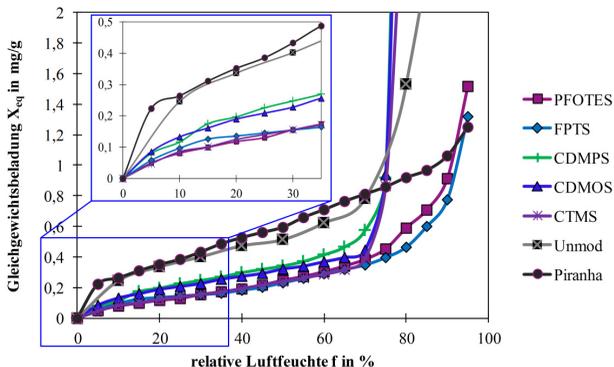
ähnliches Verhalten wie die mit Chlorsilanen behandelten Glaspartikel auf. Dies wird vermutlich durch Verunreinigungen verursacht, die durch die Reinigung mit Piranha-Lösung beseitigt werden, weshalb sich das Adsorptionsverhalten nach der Reinigung ändert.

Die hohe Wasseraufnahme der unmodifizierten und mit Chlorsilanen behandelten Partikel im Vergleich zu den mit Piranha-Lösung gereinigten Partikeln kann der Abbildung 51 entnommen werden. Dabei lässt sich erkennen, dass sich die Wasseradsorption mit steigender Silankonzentration erhöht. Als Ursache dafür kann eine zunehmende Konzentration an gebildeten NaCl-Kristallen angenommen werden.



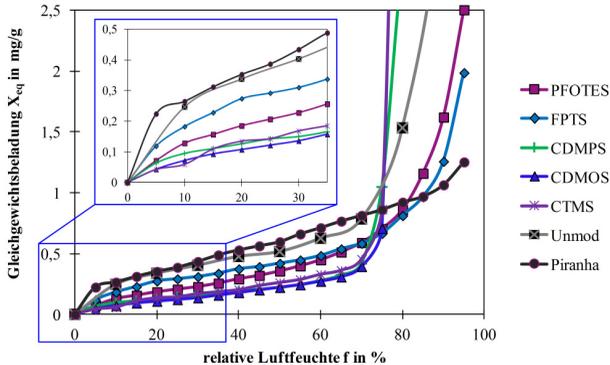
**Abbildung 51.** Wasserdampfadsorptionsisothermen der Sphäroglass-Partikel, modifiziert mit verschiedenen Konzentrationen von Chlorsilanen

Abbildung 52 zeigt die Wasseradsorptionsisotherme der Glaspartikel nach der Modifizierung mit einer Silanlösung der Konzentration 0,025 mol/l. Auffällig ist, dass die mit PFOTES modifizierten Glaspartikel nun die geringste Menge an Wasser aufnehmen. Die Wasseraufnahme der mit CDMOS und CDMPS silanisierten Partikel nimmt dagegen zu.



**Abbildung 52.** Wasserdampfadsorptionsisothermen der modifizierten Glaspartikel bei einer Silankonzentration von 0,025 M

Abbildung 53 zeigt die Wasserdampfadsorptionsisotherme der Glaspartikel, die bei einer Silankonzentration von 0,035 mol/l silanisiert wurden. Es lässt sich eine Zunahme der Wasseradsorption bei den Glaspartikeln, die mit den Silanen mit einer Alkoxy-Abgangsgruppe (PFOTES, FPTS) modifiziert wurden, erkennen.



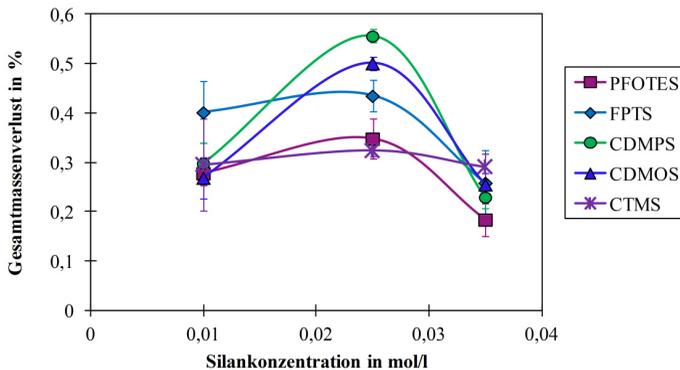
**Abbildung 53.** Wasserdampfadsorptionsisothermen der modifizierten Glaspartikel bei einer Silankonzentration von 0,035 M

Die steile Zunahme der Wasseradsorption bei höheren Wasserdampfdrücken ( $RH > 70\%$ ) kommt durch kapillare Kondensation zustande [110]. Bei der kapillaren Kondensation verbinden sich die Wassermoleküle zu einer zwei-dimensionalen Struktur, wodurch ein Wasserfilm auf der Adsorbens-Oberfläche entsteht. Im Prinzip sollte aufgrund von Hinderungseffekten der hydrophoben Silan-Gruppen auf der silanisierten Oberfläche keine bzw. wenig kapillare Kondensation auftreten. Allerdings wurde bei den mit PFOTES und FPTS behandelten Glaspartikeln eine steigende Wasseraufnahme festgestellt. Der Grund dafür ist vermutlich eine nicht vollständige Belegung der Oberfläche mit Silanen. Vergleicht man die Adsorptionsisothermen bei den unterschiedlichen Silankonzentrationen (Abbildung 50, Abbildung 52 und Abbildung 53), so ist eine deutliche Zunahme der Menge an auskondensiertem Wasser mit steigender Silankonzentration feststellbar. Eine weitere mögliche Ursache dafür ist die Anwesenheit nicht abreagierter Alkoxygruppen an den Silanen, die mit dem Wasserdampf zu OH-Spezies hydrolysieren können und somit die Menge der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze erhöhen. Mit steigender Silankonzentration bilden sich vermehrt unregelmäßige Silanstrukturen an der Glasoberfläche. Auch die Konzentration an nicht hydrolysierten Alkoxygruppen steigt, infolge dessen mehr Wasser auskondensieren kann. Damit kann auch erklärt werden warum die effektive Beschichtung bei PFOTES und FPTS bei 0,035 M so gering ist (siehe Tabelle 10).

**Tabelle 10.** Effektive Oberflächenbeschichtung mit Silanen

Konzentration in mol/l	Effektive Oberflächenbeschichtung mit Silan in %				
	PFOTES	FPTS	CDMPS	CDMOS	CTMS
0,01	37	60	71	64	64
0,025	61	64	37	44	60
0,035	36	26	65	55	51

Tabelle 10 zeigt die effektive Silanbeschichtung bei den verschiedenen Silankonzentrationen, die nach Gleichung (72) berechnet wurde. Wie aus der Tabelle hervorgeht, liegt die maximal erzeugte Oberflächenbedeckung für die verschiedenen Silane zwischen 60 und 70 %. Dies bedeutet, dass bei der Modifizierung mit den Silanen keine durchgängige Beschichtung auf der Oberfläche erzeugt wurde, sondern die Partikeloberfläche nur teilweise mit Silan beschichtet ist. Des Weiteren kann der Tabelle 10 entnommen werden, dass die maximale Oberflächenbedeckung mit Chlorsilanen bei der niedrigsten Konzentration von 0,01 mol/l erreicht wurde. Bei der mittleren Konzentration (0,025 mol/l) nimmt die Oberflächenbedeckung vorerst ab und erhöht sich wieder bei maximal konzentrierter Silanlösung. Die Silane mit einer Alkoxygruppe als hydrolysierbare Einheit (FPTS und PFOTES), zeigen ein etwas anderes Verhalten. Nach der Modifizierung mit diesen Silanen wurde ein maximaler Bedeckungsgrad bei der mittleren Konzentration erreicht. Die niedrigste Bedeckung wurde bei der höchsten Silankonzentration gemessen. Bei PFOTES, wie auch aus der Adsorptionsisotherme in Abbildung 50 hervorgeht, wird bei der kleinsten Silankonzentration eine niedrige Oberflächenbedeckung ermittelt. Der mögliche Grund dafür ist die geringe Reaktivität dieses Silans. Um weitere Rückschlüsse über die Beschichtung ziehen zu können, wurden zusätzlich die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (Abbildung 54) herangezogen.



**Abbildung 54.** Thermogravimetrische Bestimmung der auf der Glaspartikeloberfläche gebundenen Silanmenge bei den verschiedenen Silankonzentrationen

Betrachtet man die ermittelten Massenverluste der silanisierten Partikel, ist ein interessantes Muster zu erkennen. Alle registrierten Massenverluste weisen bei der mittleren Silankonzentration von 0,025 mol/l ein Maximum und bei der höchsten Konzentration von 0,035 mol/l ein Minimum auf. Eine mögliche Ursache für dieses interessante Verhalten ist die Feuchteempfindlichkeit der Silane, die bei Anwesenheit sogar von Wasserspuren zu einer Dimerisierung der monofunktionalen (CTMS, CDMPS und CDMOS) oder einer Polymerisierung der trifunktionalen Organosilane (FPTS und PFOTES) führen kann. Die Modifizierung wurde zwar in trockenem Toluol durchgeführt, jedoch wurden die Silane vor der Reaktion nicht extra gereinigt und die Modifizierungsreaktion wurde nicht in einer Schutzatmosphäre durchgeführt. Außer dem CTMS wurden alle Silane vom Hersteller ohne Septum geliefert, weshalb auch die Kontaminationen durch Luftfeuchtigkeit nicht ausgeschlossen werden können.

Bei der niedrigsten Konzentration stehen wenige Monomereinheiten zur Verfügung, weshalb die Polymerisation der Silane vermutlich nicht so stark ausgeprägt ist und sie vorzugsweise mit den OH-Gruppen auf der Glasoberfläche reagieren. Wird die Konzentration jedoch erhöht, bilden sich mit großer Wahrscheinlichkeit Silanpolymerisate, die auf der Glasoberfläche adsorbiert werden, wodurch es zu einer Erhöhung des Massenverlustes kommt. Dieser Effekt ist bei den weniger reaktiven (und dadurch auch weniger feuchteempfindlichen) Alkoxysilanen FPTS und PFOTES weniger ausgeprägt als bei den Silanen, die Chlor als Abgangsgruppe besitzen. Deshalb verzeichnet der Massenverlust der Chlorsilane bei erhöhter Silankonzentration (0,025 mol/l) einen massiven Zuwachs bei gleichzeitiger Abnahme der Effektivität der Beschichtung. Bei der höchsten Konzentration von 0,035 mol/l bilden sich noch größere Silanstrukturen, die aber möglicherweise zu groß sind und nur teilweise auf der Oberfläche adsorbieren. Die nicht adsorbierten Silanpolymerisate werden vermutlich während der Filtration zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt. Deshalb nimmt der Massenverlust bzw. die Menge an gebundenem Silan ab.

Um aus der thermogravimetrischen Analyse die Schichtdicke der Silane zu berechnen, wurde das Silan, analog zu einem Tensidmolekül, bestehend aus einem Kopf- und einem Restteil betrachtet. Als Kopfteil von PFOTES und FPTS wurde der Siliziumtetraeder zusammen mit den hydrolysierbaren Gruppen und der ersten Gruppe aus dem hydrophoben Restteil, die direkt mit dem Tetraeder gebunden ist, angenommen. Bei dem CDMOS wurde als Kopfteil Chlor und jeweils eine Methylgruppe, gebunden an dem Tetraeder, angenommen. Im Falle von CDMPS und CTMS wurde das ganze Molekül als Kopfgruppe angenommen und als Kugel approximiert. Mit Gleichung (73) wurde zunächst der Platzbedarf  $\delta$  des Kopfteils eines Silanmoleküls auf der Glasoberfläche berechnet. Diese Gleichung wird zur Berechnung des Platzbedarfs eines Adsorptmoleküls auf der Oberfläche eines Adsorbens verwendet [111]:

$$\delta = 1,1 \cdot \left( \frac{M_A}{\rho_{l,A} \cdot N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (73)$$

Dabei beschreibt  $M_A$  die Molmasse,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $\rho_{l,A}$  die Dichte des flüssigen Adsorpts. Der Quotient aus beiden ist das Molvolumen des Adsorpts  $V_{m,l}$ .

Aus dem Platzbedarf eines Silanmoleküls wurde für jedes Silan berechnet, wie viele Silanmoleküle (SM) maximal auf einen Quadratnanometeroberfläche passen würden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt. Aus dieser theoretischen Belegungsdichte der Glasoberfläche und dem mittels TGA ermittelten Gewichtsverlust wurde die Anzahl an Silansichten nach der Modifizierung ausgerechnet. Dafür wurde für die Silanmoleküle eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit einer Packungsdichte von 0,7405 angenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgelistet.

**Tabelle 11.** Theoretische Anzahl an Silanmolekülen pro Flächeneinheit und Länge der Silanmoleküle

Silan	Anzahl der Silanmoleküle pro nm <sup>2</sup> (SM/nm <sup>2</sup> )	Moleküllängen in nm
<b>PFOTES</b>	2,48	1,20
<b>FPTS</b>	2,69	0,63
<b>CDMPS</b>	2,13	0,69
<b>CDMOS</b>	2,25	1,13
<b>CTMS</b>	2,58	0,37

**Tabelle 12.** Theoretische Anzahl an Silansichten bei den unterschiedlichen Silankonzentrationen

Konzentration in mol/l	Theoretische Anzahl an Silansichten TGA				
	PFOTES	FPTS	CDMPS	CDMOS	CTMS
<b>0,01</b>	2,15	4,95	4,35	4,19	7,63
<b>0,025</b>	2,69	5,36	8,11	7,80	8,35
<b>0,035</b>	1,42	3,19	3,35	3,98	7,52

Um aus der berechneten Anzahl an Schichten die Schichtdicke der Silane zu berechnen, wurden die maximalen Moleküllängen (Tabelle 11) der Silane mit Hilfe der Software ChemSketch der ACD Labs berechnet.

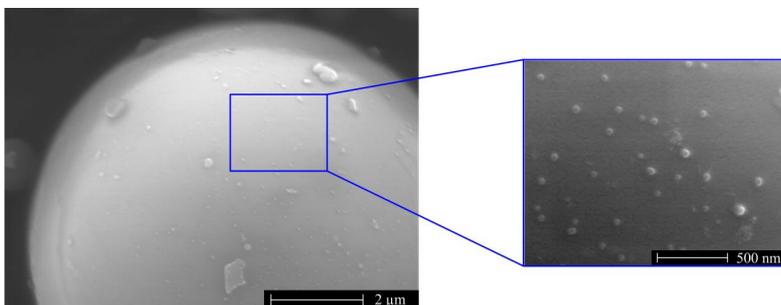
**Tabelle 13.** Theoretische Schichtdicke bei den unterschiedlichen Silankonzentrationen

Konzentration in mol/l	Theoretische Schichtdicke TGA+DVS in nm				
	PFOTES	FPTS	CDMPS	CDMOS	CTMS
<b>0,01</b>	7,03	6,96	5,71	9,99	6,92
<b>0,025</b>	5,34	7,07	20,41	27,06	8,08
<b>0,035</b>	6,38	10,36	4,80	11,04	8,56

Wird noch die effektive Silanbedeckung, die mittels Wasserdampfadsorption bestimmt wurde (siehe Tabelle 10), berücksichtigt, ergeben sich die in Tabelle 13 dargestellten theoretischen Dicken der erzeugten Silanschichten. Bei dieser Berechnung wird eine homogene Verteilung der Schichtdicke vorausgesetzt. Betrachtet man die berechneten Schichtdicken, wird ersichtlich, dass die Silanisierung zur Ausbildung von relativ dicken Schichten geführt hat, die in der Größenordnung von einigen Nanometern bis einigen zehn Nanometern liegen. Die massive Erhöhung der Schichtdicke von CDMPS und CDMOS bei der mittleren Silankonzentration folgt aus der geringen effektiven Silanbedeckung und dem hohen Massenverlust.

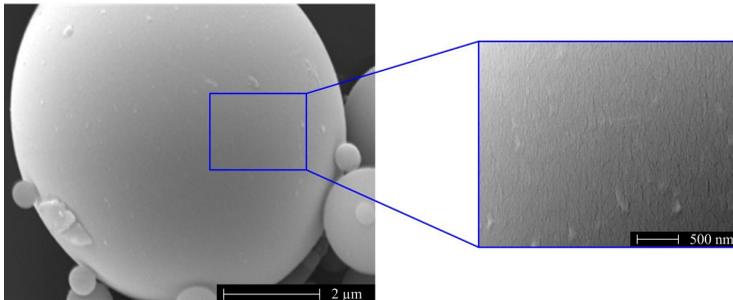
Interessant ist, dass sich die makroskopische Hydrophobizität, ermittelt durch Kontaktwinkelmessungen, mit steigender Silankonzentration zu erhöhen scheint, während auf mikroskopischem Niveau die Fähigkeit zur Wasseraufnahme zunimmt. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Struktur der gebildeten Schichten. Vermutlich werden die hohen Kontaktwinkel durch die dicken Silanschichten verursacht, die einen direkten Kontakt zwischen Wassertropfen und den Oberflächen-OH-Gruppen verhindern. Ebenso können die Silanstrukturen die Rauigkeit der Glasoberfläche erhöhen. Aufgrund dessen werden die Wechselwirkungen zwischen Glasoberfläche und Wassertropfen herabgesetzt und der Kontaktwinkel steigt. Wird jedoch die Wasserdampfadsorption gemessen, sind die einzelnen Moleküle des Dampfes frei beweglich und können auf den unmodifizierten OH-Spezies adsorbieren.

Die Morphologie der Partikel nach der Beschichtung wurde mittels Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen sichtbar gemacht. In Abbildung 55 und Abbildung 56 sind REM-Bilder von Glaspartikeln, die mit PFOTES bzw. FPTS 0,01 M modifiziert wurden, dargestellt. Wie aus Abbildung 55 hervorgeht, besitzt die Oberfläche der mit PFOTES beschichteten Sphäroglass-Partikel kleine Rauigkeiten, die einen Durchmesser von ca. 40 nm aufweisen. Diese Beschaffenheit der Beschichtung ist vermutlich ein Grund für die niedrige effektive Beschichtung der Oberfläche, die bei dieser Konzentration lediglich 37 % beträgt.



**Abbildung 55.** REM-Aufnahme der PFOTES beschichteten Glaspartikel, Silan-Konzentration 0,01 M

Im Unterschied dazu weisen die mit FPTS behandelten Partikel (Abbildung 56) eine deutlich weniger ausgeprägte Oberflächenrauigkeit auf, die eine gleichmäßigere Verteilung der Silanschichten vermuten lässt und sich im Einklang mit den Ergebnissen für die ESB (60 %) befindet.



**Abbildung 56.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit FPTS (Konzentration 0,01 M)

Demzufolge kann die angewandte Methode zur Beurteilung der Oberflächenbedeckung durch Bestimmung der Wasserdampfadsorption als zielführend betrachtet werden.

Um die Rauigkeit der Oberfläche zu untersuchen, wurden auch Messungen der spezifischen Oberfläche vorgenommen. Aus den Ergebnissen (siehe Anhang Abbildung A 1) konnte allerdings keine eindeutige Tendenz für die Veränderung der spezifischen Oberfläche nach der Silanisierung abgeleitet werden.

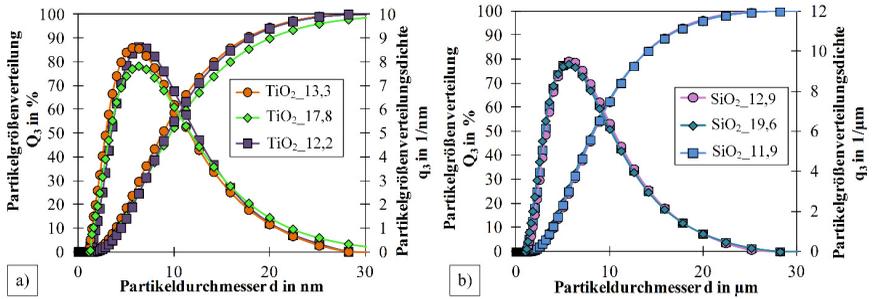
## 6.1.2 Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenmorphologie

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Glaspartikel charakterisiert, die mit metalloxidischen Nanopartikeln beschichtet wurden. Im Anschluss erfolgt die Charakterisierung der mit polymeren Nanopartikeln modifizierten Glaspartikel. Eine solche Unterteilung wurde aufgrund einiger Unterschiede bei der Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der hergestellten Core-Shell-Systeme vorgenommen.

### 6.1.2.1 Glaspartikel mit metalloxidischen Gastpartikeln

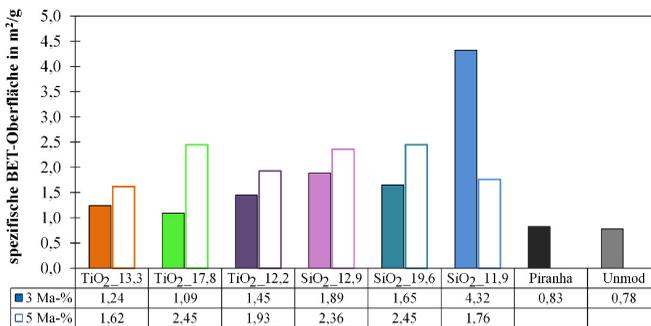
Abbildung 57 illustriert die mittels des Mastersizers 2000 ermittelten Partikelgrößenverteilungen der mit 5 Ma-% Gastpartikeln beschichteten Trägerpartikel. Die Größenverteilungen der Glaspartikel, die mit 3 Ma-%  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  behandelt wurden, können dem Anhang (Abbildung A 3 und Abbildung A 4) entnommen werden.

Vergleicht man die Partikelgrößenverteilungen der Glaspartikel vor der Modifizierung (Abbildung 35) und im Anschluss (Abbildung 57), ist ersichtlich, dass die mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten Glaspartikel eine Durchmesserzunahme um mehr als 1 µm aufweisen und größer sind als die mit  $\text{SiO}_2$  modifizierten Partikel.



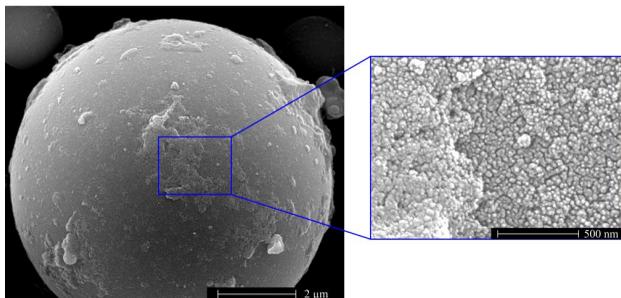
**Abbildung 57.** Partikelgrößenverteilung der mit 5 Ma-% hergestellten a) Glas-TiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel ( $d_{50,3;TiO_2_{13,3}} = 8,77 \mu\text{m}$ ;  $d_{50,3;TiO_2_{17,8}} = 9,69 \mu\text{m}$ ;  $d_{50,3;TiO_2_{12,2}} = 9,37 \mu\text{m}$ ) und b) Glas-SiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel ( $d_{50,3;SiO_2_{12,9}} = 8,42 \mu\text{m}$ ;  $d_{50,3;SiO_2_{19,6}} = 8,28 \mu\text{m}$ ;  $d_{50,3;SiO_2_{11,9}} = 8,38 \mu\text{m}$ )

Dies würde bedeuten, dass die Glaspartikel mit einer dicken TiO<sub>2</sub>-Schicht beschichtet sind. Um dies zu belegen, wurden weitere Analysen zur spezifischen Oberfläche und Morphologie durchgeführt. Eine wichtige Charakteristik von rauen Gast-Träger-Partikelsystemen ist die spezifische Oberfläche, die bei unporösen Trägerpartikeln ein indirektes Maß für die Rauigkeit der Oberfläche ist. In Rahmen dieser Arbeit wurde der Beschichtungserfolg zunächst anhand eines Vergleiches der spezifischen Oberflächen vor und nach der Modifizierung bewertet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 58 dargestellt. Die eingefärbten Bereiche zeigen die spezifische Oberfläche der Spherglass-Partikel nach der Beschichtung mit 3 Ma-% konzentrierter TiO<sub>2</sub> bzw. SiO<sub>2</sub>-Suspension und die nicht eingefärbten die spezifische Oberfläche der Partikel nach der Beschichtung mit 5 Ma-% konzentrierten Suspensionen. Vergleicht man nun die spezifischen Oberflächen der beschichteten und unbeschichteten Partikel, ist eine Erhöhung der Oberfläche nach der Modifizierung erkennbar.



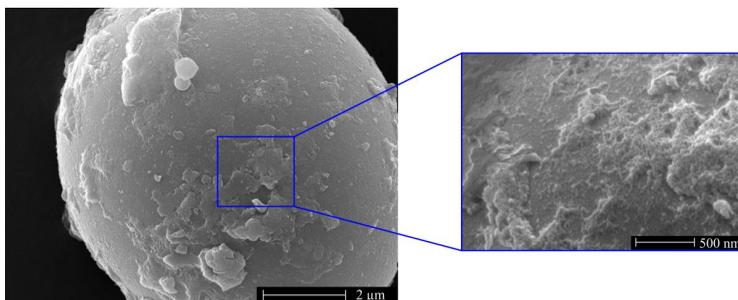
**Abbildung 58.** Spezifische BET-Oberfläche der Glaspartikel, beschichtet mit TiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

Auffällig ist, dass die Oberflächen des mit SiO<sub>2</sub>-beschichteten Spherglases stets einen höheren Wert aufweisen als die mit nanoskaligem Titandioxid modifizierten Glaspartikel. Dieser Effekt liegt wahrscheinlich in den Prozessparametern der Heterokoagulation begründet, da diese erheblichen Einfluss auf die Stabilität der Nanopartikeldispersion haben. Um einen möglichst großen Potentialunterschied für die Beschichtung der Trägerpartikel mit TiO<sub>2</sub>-Gastpartikeln zu gewährleisten, wurde ein pH-Bereich ausgewählt, der zwar vom Ladungsnullpunkt des TiO<sub>2</sub> verschieden ist, die TiO<sub>2</sub>-Suspension aber eine niedrige Stabilität (Zeta-Potential < 20 mV, siehe Anhang Abbildung A 2) besitzt. Als Resultat neigen die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel zur Ausbildung von Agglomeraten, die nur teilweise auf der Glasoberfläche haften. Des Weiteren ist ebenso möglich, dass sich aufgrund von starken Anziehungskräften zwischen den TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln diese relativ dichten Agglomeratstrukturen mit geringer Porosität ausbilden. Demnach ist es möglich, dass sich in der Beschichtung innere Poren befinden, die vom Adsorptionsgas nicht erreicht werden. Daraus folgt eine niedrigere spezifische Oberfläche. Deswegen ist die Erhöhung der spezifischen Oberfläche weniger ausgeprägt als bei den Glas-SiO<sub>2</sub>-Hybridsystemen. Diese Vermutungen wurden später auch von REM-Aufnahmen bestätigt. Weiterhin kann beobachtet werden, dass die Ergebnisse der Messung der spezifischen Oberflächen in gutem Einklang mit den ermittelten Größenverteilungen stehen. So besitzen die mit TiO<sub>2</sub>\_17,8 beschichteten Glaspartikel, die den größten mittleren Durchmesser aufweisen, ebenso die größte spezifische Oberfläche. Ebenso wird bei den mit 3 Ma-% SiO<sub>2</sub>\_12,9 modifizierten Glaspartikeln neben der sehr großen spezifischen Oberfläche auch eine deutliche Vergrößerung des Partikeldurchmessers festgestellt (siehe Anhang Abbildung A 4). Des Weiteren geht aus Abbildung 58 hervor, dass bei einer Erhöhung der Suspensionskonzentration von 3 auf 5 Ma-% die spezifischen Oberflächen der Partikel einen Anstieg erfahren (Ausnahme die Glas-SiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel beschichtet mit SiO<sub>2</sub>\_11,9). Dies deutet daraufhin, dass bei erhöhter Nanopartikelkonzentration mehr Gastpartikel auf der Trägerpartikeloberfläche haften. Die genaue Menge an adsorbierten Gastpartikeln konnte nicht bestimmt werden. Es wurde ein Versuch durchgeführt, in dem die Menge an Restgastpartikeln im Filtrat durch Verdampfen des Lösungsmittels bestimmt wurde. Allerdings waren diese Messungen mit großen Abweichungen behaftet, weswegen sie hier nicht berücksichtigt wurden. Die Morphologie der Beschichtung wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 59 zeigt ein mit 3 Ma-% TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln der Probe TiO<sub>2</sub>\_13,3 modifiziertes Glaspartikel. Auf der REM-Aufnahme ist zu erkennen, dass die Beschichtung mit den TiO<sub>2</sub>-Partikeln einer ungleichmäßigen Verteilung unterliegt. Weiterhin lässt sich der Abbildung entnehmen, dass auf dem Glaspartikel große Ansammlungen an TiO<sub>2</sub>-Partikeln und Agglomerate zu finden sind. Der Grund dafür liegt, wie bereits beschrieben, in der möglichen Beeinträchtigung der Nanopartikel-Stabilität während des Beschichtungsprozesses. Die Anwesenheit dieser großen TiO<sub>2</sub>-Agglomerate ist der Grund für die mittels des Mastersizers 2000 ermittelte starke Durchmessererhöhung dieser Partikel (siehe Abbildung 57).



**Abbildung 59.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln der Probe  $\text{TiO}_2_{13,3}$  mit einem Massenanteil von 3 Ma-%

Betrachtet man nun die Glaspartikel in Abbildung 60, die mit dem höheren Massenanteil an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln beschichtet wurden, ist ersichtlich, dass die Beschichtung ebenfalls ungleichmäßig ist. Jedoch hat sich die Anzahl großer Agglomerate auf der Trägerpartikeloberfläche erhöht.

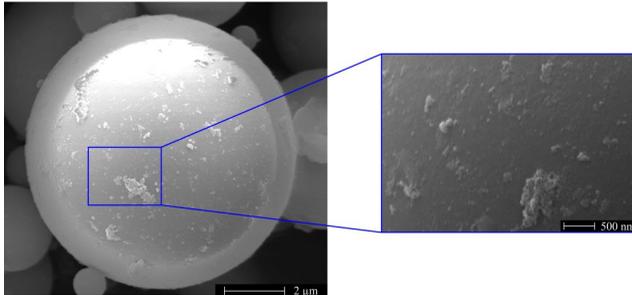


**Abbildung 60.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln der Probe  $\text{TiO}_2_{13,3}$  mit einem Massenanteil von 5 Ma-%

Die Analyse weiterer REM-Aufnahmen der Glaspartikel, die mit den anderen zwei  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelsystemen,  $\text{TiO}_2_{17,8}$  und  $\text{TiO}_2_{12,2}$  beschichtet wurden, zeigte ähnliche Ergebnisse. Obwohl die  $\text{TiO}_2_{17,8}$  Partikel den größten Durchmesser aufweisen (siehe Abbildung 40), konnten auf den REM-Aufnahmen keine visuellen Unterschiede in der Partikelgröße festgestellt werden. Vermutlich ist dies ein Zeichen dafür, dass die ermittelte Größenzunahme dieser Partikel durch irreversible Agglomerationsprozesse zustande kam und nicht durch die Erhöhung der Primärpartikelgröße.

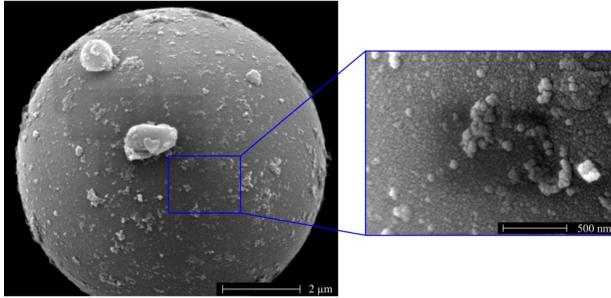
Abbildung 61 zeigt die Glaspartikel, die mit dem Gastpartikelsystem  $\text{SiO}_2_{12,9}$  mit einer Feststoffkonzentration von 3 Ma % modifiziert wurden. Zunächst fällt auf, dass sich die Morphologie der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel-Beschichtung grundsätzlich von der der  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung unterscheidet. Die

Nanopartikel sind gleichmäßiger verteilt und auf der Glasoberfläche liegen deutlich weniger und kleinere Agglomerate vor, als bei den Glas-TiO<sub>2</sub>-Hybridpartikeln.



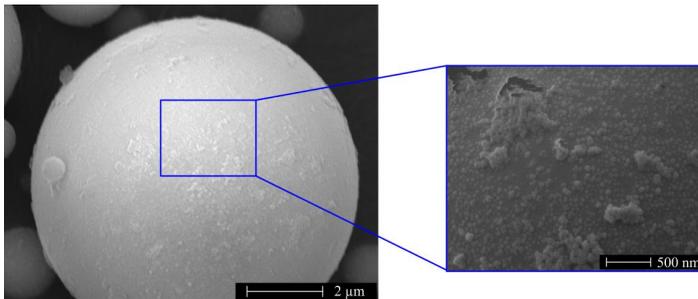
**Abbildung 61.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln der Probe SiO<sub>2</sub>\_12,9 mit einem Massenanteil von 3 Ma-%

Diese prinzipiellen Unterschiede liegen wieder in den Beschichtungsparametern begründet. Dank der Anwendung des Polyelektrolyten Poly-DADMAC war es möglich, die Oberflächenladung der Glaspartikel so zu gestalten, dass bei dem Heterokoagulationsprozess ein, für die Stabilität der Nanopartikel, günstigerer pH-Bereich gewählt werden konnte. Aufgrund der ausreichend hohen elektrostatischen Abstoßung zwischen den SiO<sub>2</sub>-Partikeln wurden keine großen Agglomeratstrukturen ausgebildet und das Siliziumdioxid wurde gleichmäßig auf der Glaspartikeloberfläche verteilt. Aufgrund dieser homogenen Verteilung weisen die Glas-SiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel eine größere spezifische Oberfläche und ebenso eine nicht so starke Durchmesserzunahme auf wie die Glas-TiO<sub>2</sub>-Hybridpartikel. Die Erhöhung des Massenanteils an SiO<sub>2</sub> bei dem Beschichtungsprozess hat zu einer sichtbaren Erhöhung der Glasoberflächen-Rauigkeit geführt. Dies kann in Abbildung 62 beobachtet werden, in der eine REM-Aufnahme der Glaspartikel, modifiziert mit 5 Ma-% SiO<sub>2</sub>, dargestellt ist. Es ist interessant, dass, obwohl die mittleren Durchmesser der TiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Partikel aus den Proben TiO<sub>2</sub>\_13,3 und SiO<sub>2</sub>\_12,9 laut der dynamischen Lichtstreuung sich nur geringfügig unterscheiden, auf den REM-Aufnahmen (Abbildung 60 und Abbildung 62) ein klarer Unterschied der Partikeldurchmesser gesehen werden kann. So ist augenscheinlich der Durchmesser der TiO<sub>2</sub>-Primärpartikel kleiner als der der SiO<sub>2</sub>-Primärpartikel.



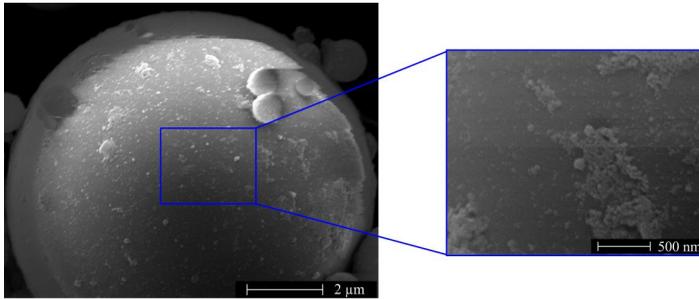
**Abbildung 62.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln der Probe  $\text{SiO}_2$ \_12,9 mit einem Massenanteil von 5 Ma-%

Die Morphologie der mit  $\text{SiO}_2$ \_19,6 und  $\text{SiO}_2$ \_11,9 beschichteten Glaspartikel kann der Abbildung 63 bzw. Abbildung 64 entnommen werden.



**Abbildung 63.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln der Probe  $\text{SiO}_2$ \_19,6 mit einem Massenanteil von 3 Ma-%

Wie bei den Glaspartikeln modifiziert mit  $\text{SiO}_2$ \_12,9 ist auch nach der Beschichtung mit den anderen zwei Proben eine nahezu homogene Verteilung der Gastpartikel auf der Trägeroberfläche zu erkennen. An manchen Stellen können einige Agglomerate mit einem Durchmesser von ungefähr 500 nm beobachtet werden, jedoch liegt vorwiegend eine gleichmäßige Beschichtung vor. Weiterhin kann ergänzt werden, dass die Partikelgrößenverteilungen der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel im Allgemeinen konsistent zu den Ergebnissen der REM-Analyse sind. Dies bedeutet, dass die  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel während der Beschichtung keine bis wenige größere Agglomerate bilden. Im Gegensatz zu den  $\text{TiO}_2$ -Partikeln weisen die  $\text{SiO}_2$ \_19,6-Partikel unter allen Proben tatsächlich den größten Durchmesser auf.



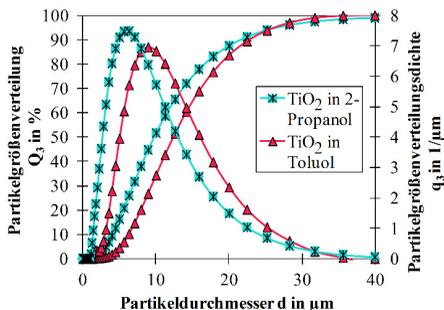
**Abbildung 64.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln der Probe SiO<sub>2</sub>\_11,9 mit einem Massenanteil von 3 Ma-%

Wie auf den REM-Aufnahmen zu erkennen ist, unterscheiden sich die Beschichtungsmorphologien, die durch den Heterokoagulationsprozess unter Anwendung unterschiedlicher Gastpartikel erzeugt wurden. Hauptkriterium für die Gestaltung des Coatings ist die Stabilität der Shell-Partikel. Um eine homogenere Verteilung der TiO<sub>2</sub>-Partikel auf der Glasoberfläche zu erreichen, wurden zwei zusätzliche Beschichtungsansätze durchgeführt, bei denen die Glaspartikel in einem in-situ-Prozess mit TiO<sub>2</sub>-Partikeln beschichtet wurden. Die zugegebene Menge an Präkursor entsprach einer theoretischen Ausbeute von ca. 1,2 g TiO<sub>2</sub>, welche bei der eingesetzten Menge an Glaspartikeln (30 g) einem Massenverhältnis von 4 Ma-% TiO<sub>2</sub> entsprach. Als Lösungsmittel wurden Toluol und 2-Propanol verwendet.

Die direkte (in situ) Beschichtung in Toluol wurde in einem verschraubbaren Teflonbecher durchgeführt. Dabei wurden 30 g Glaspartikel in 60 ml Toluol dispergiert und für 30 min gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 4 ml TTIP. Die Reaktionslösung wurde über 12 Stunden weitergerührt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von 30 ml technischem Ethanol. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 3 Stunden gerührt und danach eine Stunde stehen gelassen. Danach wurde die Suspension abfiltriert, mit Ethanol nachgewaschen und im Abzug getrocknet. Abschließend erfolgte die Kalzinierung der Partikel bei 450 °C für drei Stunden.

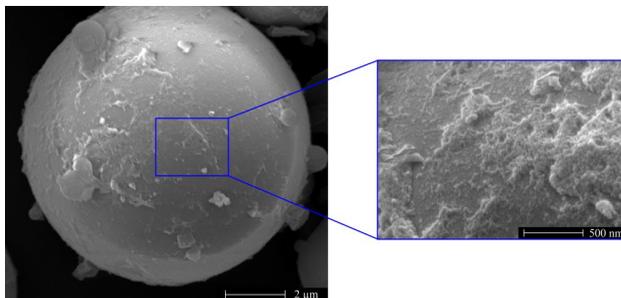
Die Modifizierung in 2-Propanol als Lösungsmittel erfolgte in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Innenthermometer. 30 g Glaspartikel wurden in 60 ml 2-Propanol dispergiert und unter stetigem Rühren und Rückfluss auf 55 °C erhitzt. Dann erfolgte die Zugabe von 0,02 ml 65%-iger HNO<sub>3</sub> und 4 ml TTIP. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss für weitere 2 Stunden und dann über 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von 1 ml Wasser und das Reaktionsgemisch wurde für weitere 4 Stunden bei 55 °C gerührt. Die gesamte Reaktionsdauer belief sich auf 24 Stunden. Die Abtrennung des Feststoffes erfolgte durch Zentrifugieren. Abschließend wurden die Partikel im Abzug getrocknet und bei 450 °C für drei Stunden kalziniert. Der Beschichtungserfolg wurde durch Messung der Partikelgrößenverteilung der modifizierten Partikel sowie durch Bestimmung der spezifischen Oberfläche belegt. Mit Hilfe von

REM-Aufnahmen wurde die Morphologie der modifizierten Partikel untersucht. Die Partikelgrößenverteilung der in situ modifizierten Partikel ist in Abbildung 65 dargestellt.



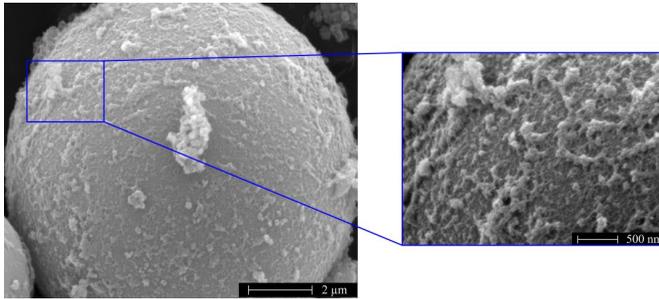
**Abbildung 65.** Partikelgrößenverteilung der in situ mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten Glaspartikel  
 $(d_{50,3\_Toluol} = 12,3 \mu\text{m}$  und  $d_{50,3\_2\text{-Propanol}} = 9,47 \mu\text{m})$

Die in Toluol beschichteten Partikel verzeichnen eine deutliche Zunahme der Partikelgröße, welche analog zu den mittels Heterokoagulation beschichteten Partikeln auf die Anwesenheit großer Ansammlungen von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln und Agglomeraten zurückzuführen ist. Bei den in Toluol beschichteten Partikeln wurde eine spezifische Oberfläche von  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  und bei den in 2-Propanol modifizierten Glaspartikeln eine spezifische Oberfläche von  $4,9 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt. Die Morphologie der in situ modifizierten Partikel kann Abbildung 66 und Abbildung 67 entnommen werden.



**Abbildung 66.** REM-Aufnahme eines Glaspartikels, in situ beschichtet mit  $\text{TiO}_2$ -Rauigkeiten unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel

Auf den REM-Aufnahmen lässt sich eine homogenere Verteilung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel sowohl bei der Verwendung von Toluol als auch bei 2-Propanol erkennen. Jedoch fällt auf, dass sich die Durchmesser der Rauigkeiten voneinander unterscheiden. Während die Größe der in Toluol erzeugten Rauigkeiten sich dem Durchmesser der mittels des klassischen Sol-Gel-Prozesses hergestellten Nanopartikel ähnelt, sind die in 2-Propanol hergestellten Rauigkeiten deutlich größer.

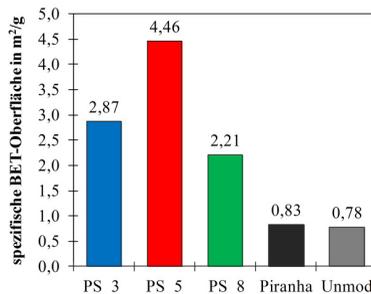


**Abbildung 67.** REM-Aufnahme eines Glaspartikels, in situ beschichtet mit TiO<sub>2</sub>-Rauigkeiten unter Verwendung von 2-Propanol als Lösungsmittel

Für diese Partikel lässt sich aus den REM-Bildern ein Durchmesser von über 40 nm ermitteln.

### 6.1.2.2 Glaspartikel mit polymeren Gastpartikeln

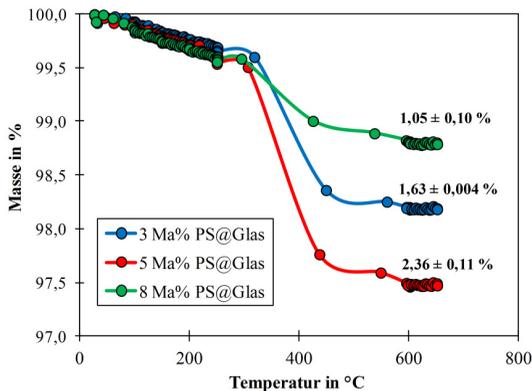
Analog zu den mit TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> modifizierten Glaspartikeln wurde der Beschichtungserfolg mit den Polystyrol-Nanopartikeln zunächst durch Bestimmung der spezifischen Oberflächen der beschichteten Partikel nachgewiesen. Die Ergebnisse dieser Messungen befinden sich in Abbildung 68, in der als Referenz zusätzlich die Werte der unmodifizierten und gereinigten Partikel dargestellt sind.



**Abbildung 68.** Spezifische BET-Oberfläche der Glaspartikel, beschichtet mit verschiedenen Massenkonzentrationen an Polystyrol-Nanopartikeln (PS\_3 mit 3 Ma-%, PS\_5 mit 5 Ma-% und PS\_8 mit 8 Ma-%)

Aus dem Diagramm geht hervor, dass sich die spezifische Oberfläche nach der Modifizierung mit Polystyrol um das Zwei- bis Fünffache erhöht hat. Überraschend ist allerdings, dass die mit dem höchsten Massenanteil an PS (8 Ma-%) beschichteten Glaspartikel die kleinste spezifische Oberfläche aufweisen. Dies lässt vermuten, dass bei diesen Beschichtungsbedingungen die geringste Menge an PS-Partikel auf der Glasoberfläche adsorbiert wurde. Um dies eingehender zu untersuchen, wurden die Glas-PS-Partikel ebenso einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen. Mittels der TGA wurde der

Massenanteil des Polystyrols auf der Glaspartikeloberfläche bestimmt. Die Ergebnisse aus dieser Analyse befinden sich in Abbildung 69.

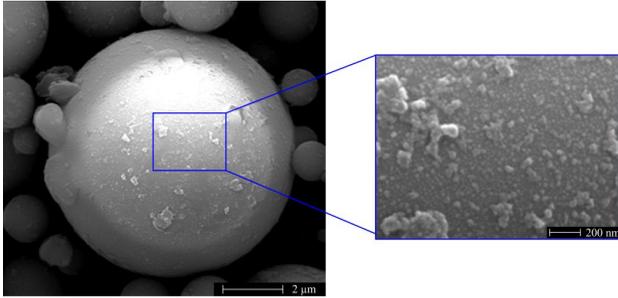


**Abbildung 69.** Thermogravimetrische Bestimmung des Massenanteils an Polystyrol, beschichtet auf der Glaspartikeloberfläche

Augenscheinlich ist, dass die Glaspartikel, die mit der am höchsten konzentrierten PS-Suspension beschichtet wurden, den niedrigsten Massenverlust aufweisen. Dies erklärt, warum die spezifische Oberfläche dieser Partikel am niedrigsten ist. Betrachtet man weiter die BET-Ergebnisse (Abbildung 68) und TGA- Ergebnisse (Abbildung 69), so wird deutlich, dass sie konsistent zueinander sind und die Größe der Oberfläche von der Menge an adsorbierten PS-Partikeln abhängig ist. Weiterhin lässt sich feststellen, dass lediglich ungefähr die Hälfte des für die Heterokoagulation zur Verfügung stehenden Polystyrols tatsächlich auf den Glaspartikeln wiederzufinden ist. Warum auf der Oberfläche der mit der am höchsten konzentrierten PS-Suspension modifizierten Partikel am wenigsten Polystyrol adsorbiert wurde, lässt sich durch Verdünnungseffekte bei der Säulenchromatographie erklären. Ausgehend von den bei der TGA gewonnenen Erkenntnissen wird geschlossen, dass die Glaspartikel mit 1, 1,5 und 2,5 Ma-% Polystyrol beschichtet sind und werden im weiteren Verlauf der Arbeit so bezeichnet.

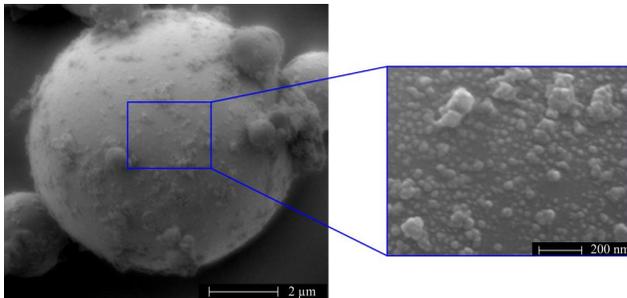
Des Weiteren kann in Anlehnung an die TGA der Glas-PS-Core-Shell-Partikel angenommen werden, dass bei den Glaspartikeln, die mit TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> beschichtet wurden, ebenso ungefähr 50 % aller für die Beschichtung verfügbaren Nanopartikel auf der Glasoberfläche adsorbiert sind. Die Trägerpartikel sind demnach mit circa 1,5 und 2,5 Ma-% an Gastpartikeln beschichtet.

In Abbildung 70, Abbildung 71 und Abbildung 72 sind REM-Aufnahmen der mit 1, 1,5 und 2,5 Ma-% an Polystyrolnanopartikel beschichteten Glaspartikel dargestellt.



**Abbildung 70.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit Polystyrol-Nanopartikeln mit einem Massenanteil von 1 Ma-% (8 Ma-% konzentrierte Suspension)

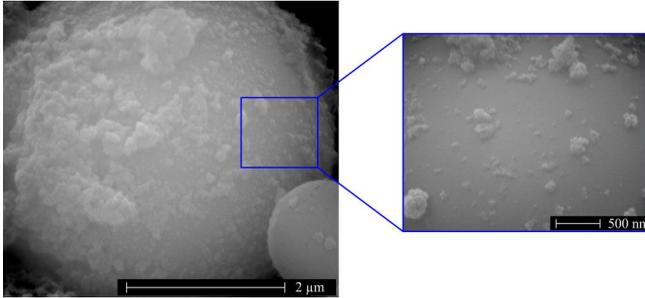
Wie aus den Bildern hervorgeht, bestehen erhebliche Unterschiede zwischen den Beschichtungsmorphologien der Partikel. Die Beschichtung mit 1 Ma-% PS modifizierten ist nahezu homogen verteilt, wobei die Mehrheit der Nanopartikel in Form von Primärpartikeln und nur vereinzelt als Agglomerate vorliegen.



**Abbildung 71.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit Polystyrol-Nanopartikeln mit einem Massenanteil von 1,5 Ma-% (3 Ma-% konzentrierte Suspension)

Wird die Menge an adsorbierten Nanopartikeln erhöht (Abbildung 71), so ändert sich augenscheinlich auch die Morphologie der Beschichtung. Es kommt vermehrt zu Agglomeration der Gastpartikel, wobei die Gleichmäßigkeit der Beschichtung verloren geht und die Bedeckung der Oberfläche scheinbar abnimmt.

Die Morphologie der mit dem höchsten Anteil an Polystyrol beschichteten Glaspartikel (Abbildung 72) unterscheidet sich deutlich von dieser der Glaspartikel, die mit weniger PS modifiziert sind.



**Abbildung 72.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit Polystyrol-Nanopartikel, mit einem Massenanteil von 2,5 Ma-% (5 Ma-% konzentrierte Suspension)

Hier ist eine erhebliche Zunahme der Größe und Anzahl der Agglomeratstrukturen sowie eine Abnahme der Oberflächenbedeckung feststellbar. Die Morphologie dieser Beschichtung ist ähnlich gestaltet wie die der mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten Glaspartikeln.

## 6.2 Fließverhalten der oberflächenmodifizierten Partikel

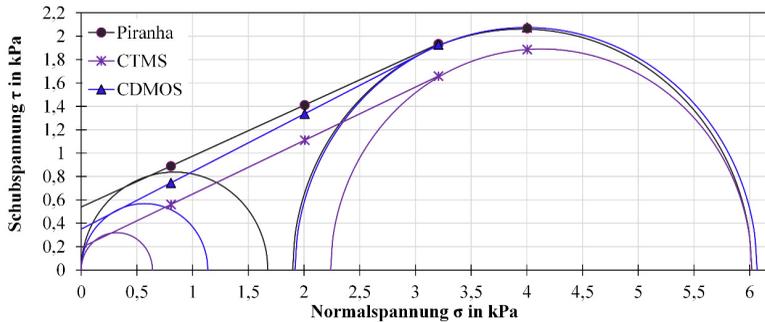
In diesem Kapitel wird das Fließverhalten der oberflächenmodifizierten Glaspartikel gezeigt und der Einfluss der unterschiedlichen Modifizierungen auf die Fließfähigkeit der Glaspartikel diskutiert. Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse soll das Potential der verschiedenen Oberflächenmodifikationen für die Verbesserung des Fließverhaltens abgeschätzt werden. Die Beurteilung der Pulverfließfähigkeit erfolgt anhand des Fließfähigkeitskriteriums nach Jenike (siehe Kapitel 2.2.2). Alle Scherversuche wurden wie in Kapitel 5.4 beschrieben durchgeführt.

### 6.2.1 Fließkennwerte der Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenchemie

In diesem Kapitel werden die ermittelten Fließkennwerte der Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenchemie vorgestellt und der Einfluss der Silanisierung auf diese Kennwerte diskutiert.

In Abbildung 73 ist exemplarisch ein Fließort für die mit Piranha gereinigten Glaspartikel (als Ausgangsmaterial für die folgende Beschichtung) sowie jeweils einen für die silanisierten Partikel mit der höchsten (CDMOS) und der niedrigsten (CTMS) Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  nach der Beschichtung mit der niedrigsten Silankonzentration von 0,01 mol/l dargestellt. Die Ankerspannung  $\sigma_{an}$  beträgt 4 kPa. Wie bereits aufgeführt, stellt der Ordinatenabschnitt des Fließortes die Kohäsion  $\tau_c$  also den Scherwiderstand einer kohäsiven Partikelpackung dar (siehe Kapitel 2.3). Dieser nennenswerte Scherwiderstand ist eine unmittelbare Folge aus der interpartikulären Haftung und wäre bei einem kohäsionslosen Schüttgut gleich Null. Anhand der Kohäsion  $\tau_c$  kann die Haftung zwischen den Partikeln aus der Partikelpackung bewertet werden. In Abbildung 73 ist eine deutliche Abnahme der Kohäsion  $\tau_c$  sowie der Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  der Glaspartikel nach der Silanisierung feststellbar. Allerdings ist der Fließort im Bereich kleinerer Spannungen meistens keine Gerade, sondern eine

gekrümmte Linie, deshalb stellt die Kohäsion lediglich eine extrapolierte Größe dar. Sie wird deshalb für die Diskussion des Einflusses der Oberflächenmodifizierung auf das Haftungsvermögen der Glaspartikel nicht herangezogen.

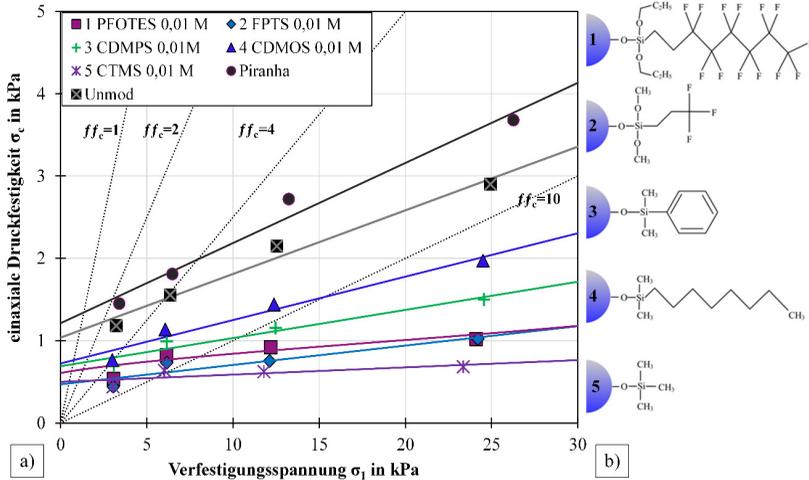


**Abbildung 73.** Fließorte bei einer Ankerspannung  $\sigma_{an} = 4 \text{ kPa}$  für Piranha behandelte und mit einer Silankonzentration von  $0,01 \text{ mol/l}$  beschichtete Glaspartikel

Die Steigung des linearen Fließortes ist ein Maß für die Reibung zwischen den Partikeln bei beginnendem Fließen und wird als innerer Reibungswinkel  $\varphi_i$  bezeichnet (siehe Kapitel 2.3). Die mit CTMS modifizierten Partikel zeigen einen nur geringfügig erhöhten Reibungswinkel im Vergleich zu den mit Piranha gereinigten Partikeln. Die Partikelreibung nach der Modifizierung mit CDMOS ist ebenso etwas höher als bei den gereinigten Partikeln. Der innere Reibungswinkel  $\varphi_i$  wird nach der Reinigung mit Piranha im Vergleich zu den unmodifizierten Glaspartikeln deutlich reduziert. Dies ist ein Zeichen dafür, dass nach der chemischen Behandlung mit Piranha-Lösung die Glasoberfläche nicht nur von organischen Kontaminationen befreit ist, sondern auch geringere Rauigkeiten aufweist. Die gleiche Tendenz wird auch beim Vergleich der Reibungswerte bei stationärem Fließen  $\varphi_{st}$  (siehe Tabelle 14, Kapitel 6.2.3) beobachtet. Vermutlich werden die kleinen Rauigkeiten auf der Glasoberfläche, die durch Splitter oder Bruchstücke verursacht wurden, während der Reinigung weggeätzt. Im Prinzip greift die Piranha-Lösung die Glasoberfläche nicht an, allerdings kann aufgrund der großen Oberfläche der Rauigkeiten nicht ausgeschlossen werden, dass diese ausgelautet werden.

Abbildung 74 a) illustriert die Fließfunktion  $\sigma_c = f(\sigma_1)$  der Glaspartikel, die mit der niedrigsten Silankonzentration von  $0,01 \text{ mol/l}$  modifiziert wurden. Als Referenz sind in der Abbildung ebenso die Fließfunktionen der unmodifizierten und der mit Piranha-Lösung gereinigten Partikel dargestellt. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die Modifizierung der Glasoberfläche mit den hydrophoben Silanen eine Verbesserung der Fließfähigkeit  $ff_c$  zur Folge hat. Die Fließfunktion der silaniserten Partikel liegt im Bereich leichtfließender bis freifließender Pulver. Der Grund für die reduzierte Schüttgutfestigkeit liegt in der herabgesetzten Oberflächenenergie, die, wie die JKR- und DMT-Theorien (Gleichungen (35) und (36)) besagen, zu einer Reduzierung der interpartikulären Haftkräfte führt. Als Folge der verringerten Adhäsion wird die Fließfähigkeit der silaniserten Partikel verbessert. Dabei

muss allerdings bemerkt werden, dass die mit PFOTES modifizierten Partikel, die die niedrigste Oberflächenenergie aufweisen (siehe Abbildung 49 a)), nicht wie erwartet die beste Fließfähigkeit besitzen. Das Pulver mit der besten Fließfähigkeit besteht aus den mit CTMS modifizierten Glaspartikeln. Die schlechteste Fließfähigkeit weisen die mit CDMOS modifizierten Partikeln auf, obwohl nach Abbildung 49 a) die mit CDMPDS behandelten Pulver die höchste Oberflächenenergie besitzen.



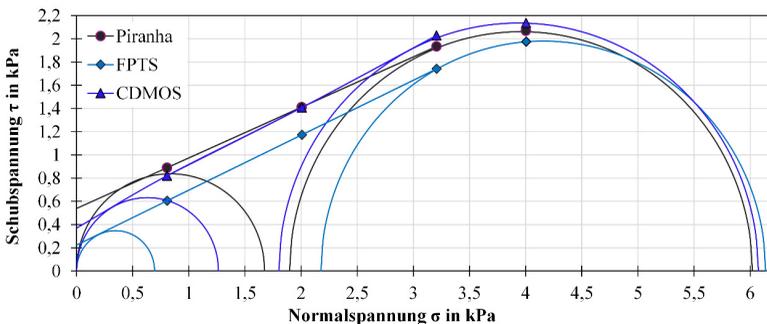
**Abbildung 74.** a) Makroskopische Fließfunktion der beschichteten Glaspartikel mit einer Silankonzentration von 0,01 mol/l und b) Strukturformel der gebundenen Silan Ketten

Um dieses Verhalten zu erklären, werden die berechneten theoretischen Schichtdicken aus Tabelle 13 herangezogen. Demnach lässt sich die schlechteste Fließfähigkeit nach der Modifizierung mit CDMOS durch die dickste Modifizierungsschicht begründen. Allerdings erklärt dies nicht die beste Fließfähigkeit der mit CTMS beschichteten Partikel, da diese eine nahezu identische Schichtdicke zu den mit PFOTES und FPTS modifizierten Partikeln aufweisen. Dafür werden zusätzlich die effektive Oberflächenbedeckung mit den Silanen (Tabelle 10) und die mittels REM abgebildete Morphologie der Beschichtung (Abbildung 55 und Abbildung 56) betrachtet. Daraus ist zu erkennen, dass aufgrund der niedrigen effektiven Silanbeschichtung mit PFOTES sich die Morphologie der mit PTOTES und FPTS behandelten Partikel deutlich unterscheidet. Demzufolge kann geschlussfolgert werden, dass neben der Ausprägung der Oberflächenenergie die Morphologie der Silanbeschichtung eine ebenso wichtige Rolle für die Fließfähigkeit der modifizierten Partikel spielt. Aufgrund der Belastung während der Schervorgänge in der fließenden Partikelpackung kommt es zu gegenseitigem Eindringen und Verhaken oder Verflechtung der hydrophoben Silan Ketten (Abbildung 74 b)). Wie aus Abbildung 74 hervorgeht, hat dieser Effekt im Bereich niedriger Normallasten weniger Einfluss und die drei Silane CTMS, FPTS und PFOTES zeichnen sich durch eine annähernd gleiche

fließverbessernde Wirkung aus. Wird jedoch die Normallast erhöht, werden die Partikel stärker zusammengedrückt und es kommt zu einer ausgeprägteren Überlappung der Oberflächenbeschichtungen und Verhakung der Silanketten. Je dicker dabei die Silanschichten sind und je länger die hydrophobe Kette ist, umso markanter wird dieser Effekt. Aufgrund der kürzesten hydrophoben Kette weisen die mit CTMS beschichteten Partikel bei gleicher Schichtdicke die höchste Fließfähigkeit auf.

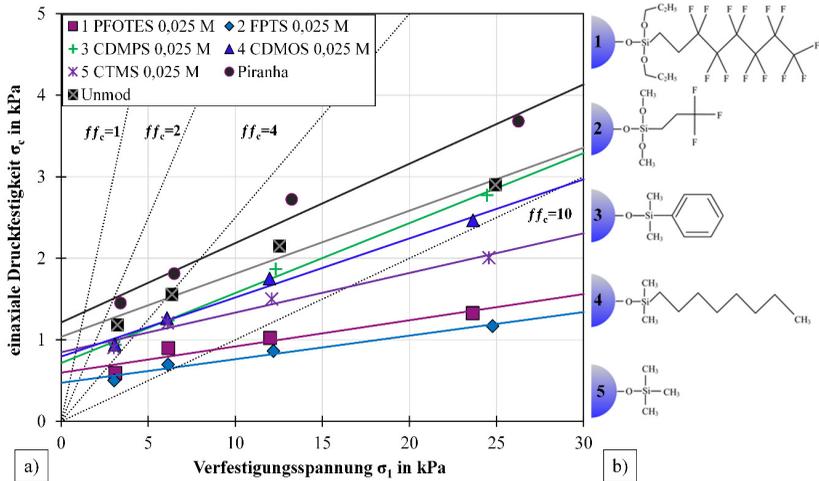
Die schlechteste Fließfähigkeit besitzen die mit Piranha-Lösung gereinigten Glaspartikel. Diese resultiert vermutlich aus der erhöhten freien Oberflächenenergie. Des Weiteren kommt es aufgrund der dichten Oberflächenbedeckung mit polaren Hydroxylgruppen bei Kontakt mit der Luftatmosphäre sofort zur Anlagerung von Wassermolekülen auf der Oberfläche und zur Ausbildung von Wasseradsorptionsschichten. Diese Schichten können miteinander über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken, was ebenso zu einer Verstärkung der Haftung führt. Bei den ermittelten Adsorptionsisothermen (Abbildung 51) sind jedoch keine nennenswerten Unterschiede in der Wasseraufnahme der chemisch gereinigten und unmodifizierten Partikel zu sehen. Infolgedessen wird das verschlechterte Fließverhalten des mit Piranha-Lösung gereinigten Sphäroglasses durch die erhöhte Oberflächenenergie begründet.

Abbildung 75 zeigt exemplarisch einen Fließort für die mit Piranha gereinigten Glaspartikel sowie jeweils einen für die silanisierten Partikel mit der höchsten (CDMOS) und mit der niedrigsten (FPTS) Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  nach der Beschichtung mit der mittleren Silankonzentration von 0,025 mol/l. Die Ancherspannung  $\sigma_{an}$  beträgt 4 kPa. Auch hier sind deutlich reduzierte Kohäsionen  $\tau_c$  sowie Schüttgutfestigkeiten  $\sigma_c$  der modifizierten Partikel festzustellen. Dazu wird ebenso eine erhöhte innere Reibung im Vergleich zu den gereinigten Glaspartikeln beobachtet.



**Abbildung 75.** Fließorte bei einer Ancherspannung  $\sigma_{an} = 4$  kPa für Piranha behandelte und mit einer Silankonzentration von 0,025 mol/l beschichtete Glaspartikel

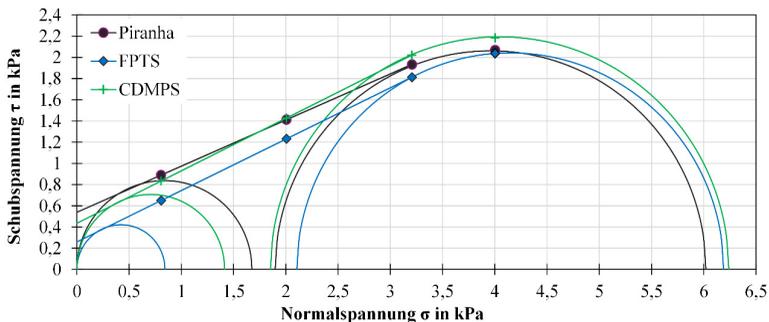
Betrachtet man das Fließverhalten der Partikel modifiziert mit der höheren Silankonzentration von 0,025 mol/l in Abbildung 76 a), lässt sich ein anderes Verhalten im Vergleich zur vorherigen niedrigen Silankonzentration von 0,01 mol/l feststellen.



**Abbildung 76.** a) Makroskopische Fließfunktion der beschichteten Glaspartikel mit einer Silankonzentration von 0,025 mol/l und b) Strukturformel der gebundenen Silanketten

Zum einen wird in diesem Fall eine deutlich herabgesetzte Fließfähigkeit der CTMS modifizierten Partikel gemessen und zum anderen zeigen nun die mit CDMPMS silanisierten Pulver das schlechteste Fließverhalten. Am rieselfähigsten ist bei dieser Silankonzentration das mit FPTS beschichtete Spherglass. Diese deutliche Veränderung des Fließverhaltens nach der Erhöhung der Silankonzentration lässt sich nicht durch die Oberflächenenergie erklären, da diese nahezu unveränderte Werte aufweist (siehe Abbildung 49). In diesem Fall scheint die Dicke der Modifikationsschichten und die effektive Bedeckung der Oberfläche den entscheidenden Einfluss auf das Fließvermögen auszuüben. Bei den mit CTMS modifizierten Partikeln lässt sich ein interessanter Effekt erkennen. Obwohl sich die theoretische Schichtdicke lediglich um ca. 1 nm erhöht hat und die effektive Silanbedeckung nur um 4 % verringert ist (siehe Tabelle 13 bzw. Tabelle 10), verzeichnen diese Partikel eine drastische Abnahme der Fließfähigkeit. Der Grund für dieses Verhalten könnte in der Verteilung der Schichtdicke liegen. Wie bereits erläutert, sind die in Tabelle 13 aufgelisteten Schichtdicken lediglich theoretische Werte, die keine Schichtdickenverteilung berücksichtigen. Bei der hergestellten Beschichtung ist allerdings eine inhomogene Schichtdickenverteilung denkbar und eine Substitution der OH-Gruppen durch lediglich ein Silanmolekül kann ebenso nicht ausgeschlossen werden. Es scheint demzufolge möglich, dass sich bei einer unveränderten Menge an gebundenem Silan seine Verteilung an der Glasoberfläche unterscheidet, woraus sich die festgestellten Unterschiede in der Fließfähigkeit ergeben. Die Verschlechterung des Fließverhaltens bei den mit CDMPMS und CDMOS modifizierten Partikeln ist auf die starke Zunahme der auf der Glasoberfläche gebundenen Silanmenge zurückzuführen. Das Verhalten der mit PFOTES und FPTS modifizierten Partikel bleibt nach der Erhöhung der Silankonzentration nahezu unverändert.

Ein exemplarischer Fließort für die mit Piranha gereinigten Glaspartikel sowie jeweils einen für die silanisierten Partikel mit der höchsten (CDMPS) und mit der niedrigsten (FPTS) Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  nach der Beschichtung mit der höchsten Silankonzentration von 0,035 mol/l sind in Abbildung 77 dargestellt. Die Ancherspannung  $\sigma_{an}$  beträgt 4 kPa. Sogar bei den höchsten Silankonzentration von 0,035 mol/l wird eine reduzierte Kohäsion  $\tau_c$  sowie eine reduzierte Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$  der silanisierten Partikel beobachtet. Wie auch bei den restlichen Silankonzentrationen wird hier ebenso eine erhöhte innere Reibung ermittelt. Allgemein konnte festgestellt werden, dass die Reibung der Partikel bei beginnendem Fließen sich nach der Silanisierung erhöht hat. Es wurde allerdings beobachtet, dass die Länge der hydrophoben Kette einen Einfluss auf die Ausprägung der Reibung ausübte. Diese Erkenntnis befindet sich in Übereinstimmung mit dem von Zisman festgestellten Zusammenhang zwischen der Reibung und der Länge der Kohlenwasserstoffkette von Schmiermitteln. Bei der Untersuchung des Einflusses der Kohlenwasserstoffkettenlänge auf die Reibung zwischen einem mit einer Schmiermittel-Monolage modifizierten Glasobjektträger und einer Edelstahloberfläche hat Zisman [112] festgestellt, dass die Reibung mit Erhöhung der Kettenlänge langsam abnimmt. Bei den mit PFOTES (Konzentration von 0,035 mol/l) behandelten Partikeln wurden sogar Reibungswerte gemessen, die die Reibung der mit Piranha gereinigten Partikel unterschritten haben. Dies ist durch seine dem Polytetrafluorethylen (PTFE) ähnliche Struktur zu erklären, welches einen sehr niedrigen Reibungskoeffizienten aufweist.



**Abbildung 77.** Fließorte bei einer Ancherspannung  $\sigma_{an} = 4$  kPa für Piranha behandelte und mit einer Silankonzentration von 0,035 mol/l beschichtete Glaspartikel

In Abbildung 78 a) ist die Verfestigungsfunktion der Glaspartikel, die mit der höchsten Silankonzentration von 0,035 mol/l silanisiert wurden, dargestellt. Der Abbildung lässt sich entnehmen, dass die Fließfähigkeit des mit FPTS behandelten Pulvers nun zurückgegangen ist und die Modifikation mit PFOTES zu dem besten Fließverhalten geführt hat. Des Weiteren ist zu bemerken, dass die mit CDMPS behandelten Partikel genauso schlechtfliessend sind wie das nicht modifizierte Sphäroglass, obwohl sie eine deutlich geringere Oberflächenenergie aufweisen. Daran lässt sich der bereits erwähnte Verhakungseffekt der Beschichtung erkennen, der trotz der verringerten

Oberflächenenergie der mit CDMPS behandelten Partikel zu keiner Verbesserung des Fließverhaltens führt. Die Rieselfähigkeit der mit CDMOS beschichteten Partikel, bei einer fast unveränderten Oberflächenenergie, hat sich nun verbessert.

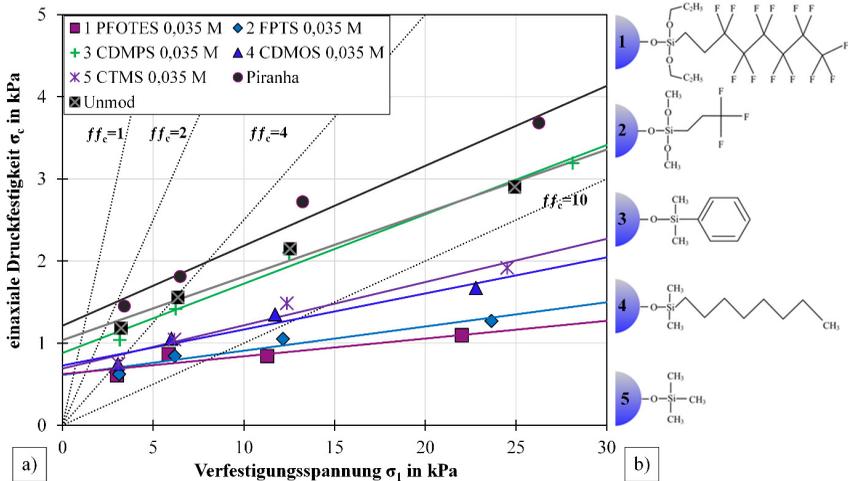
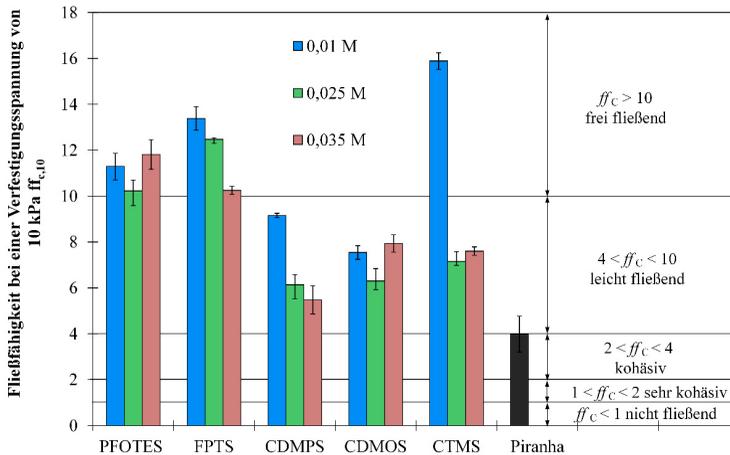


Abbildung 78. a) Makroskopische Fließfunktion der beschichteten Glaspartikel mit einer Silankonzentration von 0,035 mol/l und b) Strukturformel der gebundenen Silanketten

Demzufolge kann geschlussfolgert werden, dass die bei einer Oberflächenmodifizierung mit hydrophoben Silanen erzielte Oberflächenenergieabnahme nicht der einzige Faktor ist, der sich auf die Fließfähigkeit der modifizierten Partikel auswirkt. Gleichzeitig treten andere Effekte wie die Verhakung der hydrophoben Ketten auf, die die fließverbessernde Wirkung der hydrophoben Beschichtung abschwächen oder gar aufheben. Infolgedessen sind eine hohe Oberflächenbedeckung und eine dünne Silanbeschichtung für die Fließfähigkeit von Vorteil. Dies bedeutet, dass die Verbesserung der Fließfähigkeit kohäsiver Pulver durch eine Oberflächenbeschichtung mit hydrophoben Silanen möglich ist, jedoch sind für die Modifizierung niedrige Silankonzentrationen zu bevorzugen.

Um einen besseren Vergleich der fließverbessernden Wirkung der angewandten Silane sowie ihre Abhängigkeit von der Silankonzentration zu gewährleisten, wird ein gemeinsamer Fließkennwert benutzt. Dieser Fließkennwert, bezeichnet als  $ff_{c,10}$ , wurde in Anlehnung an Schumann [9] ausgewählt und gibt die Fließfähigkeit der Partikel bei einer Verfestigungsspannung von  $\sigma_1 = 10$  kPa wieder. Der Fließkennwert  $ff_{c,10}$  wurde mit Hilfe linearer Interpolation zwischen der Fließfähigkeit am zweiten und am dritten Fließort ermittelt. Die Fließfähigkeit  $ff_{c,10}$  von allen silaniserten Partikeln und als Referenz von den mit Piranha-Lösung gereinigten Glaspartikeln ist in Abbildung 79 dargestellt. Anhand dieses Fließkennwertes kann der Einfluss der Silankonzentration sowie der Silanart eindeutig gekennzeichnet werden.



**Abbildung 79.** Fließfähigkeit bei einer Verfestigungsspannung von 10 kPa  $ff_{c,10}$  der silaniserten Partikel als Funktion der Silankonzentration

In dem Diagramm ist klar zu erkennen, dass alle benutzten Silane bei den untersuchten Konzentrationen das Fließverhalten des Ausgangsmaterials von kohäsiv auf leicht bzw. frei fließend verändert haben. Dabei wurde die höchste Fließfähigkeit  $ff_{c,10} = 16$  für die mit CTMS modifizierten Glaspartikel (0,01 mol/l) ermittelt. Es muss aber angemerkt werden, dass die fließverbessernde Wirkung von CTMS eine starke Konzentrationsabhängigkeit aufweist und bei einer Erhöhung der Konzentration sehr stark nachlässt. Interessant ist allerdings, dass für dieses Silan kein gravierender Unterschied in der Gestaltung der Beschichtung bei erhöhter Konzentration nachgewiesen werden konnte und der Grund für dieses Verhalten unklar ist. Des Weiteren kann Abbildung 79 entnommen werden, dass die zweitbeste fließverbessernde Wirkung mit FPTS gefolgt von PFOTES erzielt wird. Im Gegensatz zu CTMS weist die fließverbessernde Wirkung dieser Silane eine moderate Konzentrationsabhängigkeit auf und die Partikel bleiben frei fließend, sogar bei einer Vervielfachung der Konzentration.

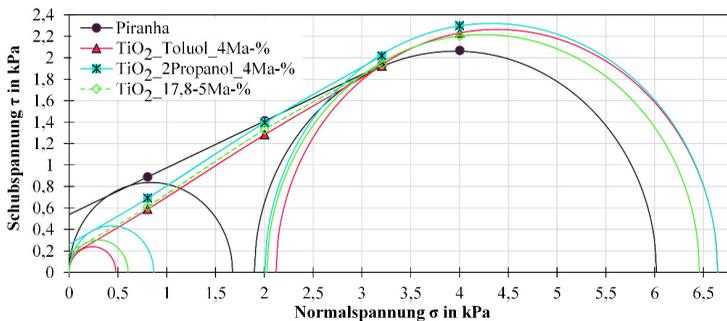
Die anderen zwei Silane (CDMPS und CDMOS) zeigen selbst bei niedrigen Silankonzentrationen eine weniger ausgeprägte Wirkung als Fließhilfsmittel.

## 6.2.2 Fließkennwerte der Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenmorphologie

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Oberflächenbeschichtung mit Nanopartikeln auf die Fließkennwerte der modifizierten Glaspartikel dargestellt und diskutiert. Weiterhin wird auf den Einfluss der chemischen Natur und des mechanischen Verhaltens der Nanopartikel auf die Fließfähigkeit der kohäsiven Sphäroglass-Partikel eingegangen.

### 6.2.2.1 Beschichtung mit metalloxidischen Nanopartikeln

Abbildung 80 zeigt einen Fließort (FO) für die mit Piranha gereinigten Glaspartikel (als Ausgangsmaterial für die Modifikation) und jeweils einen FO für die in situ mit nanoskaligen-TiO<sub>2</sub> Rauigkeiten sowie mit TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln der Probe TiO<sub>2</sub>\_17,8 beschichteten Glaspartikel. Die Ancherspannung, bei der der Fließort gemessen wurde beträgt 4 kPa. Bei allen mit TiO<sub>2</sub>-Rauigkeiten beschichteten Glaspartikeln wird eine deutliche Abnahme der Kohäsion und der Schüttgutfestigkeit beobachtet. Die Schubspannung  $\tau$  der Core-Shell-Partikel ist im Bereich kleiner Normalspannungen deutlich reduziert, nimmt aber mit steigender Normalspannung deutlich zu. Als Resultat davon erhöht sich zwangsläufig der innere Reibungswinkel  $\varphi_i$ . Dies deutet darauf hin, dass sich die durch die Beschichtung mit Nanopartikeln induzierten künstlichen Oberflächenrauigkeiten bei steigender Normalspannung während des Scherens ineinander verhaken, wodurch die Reibung zwischen den Core-Shell-Partikeln erhöht wird.

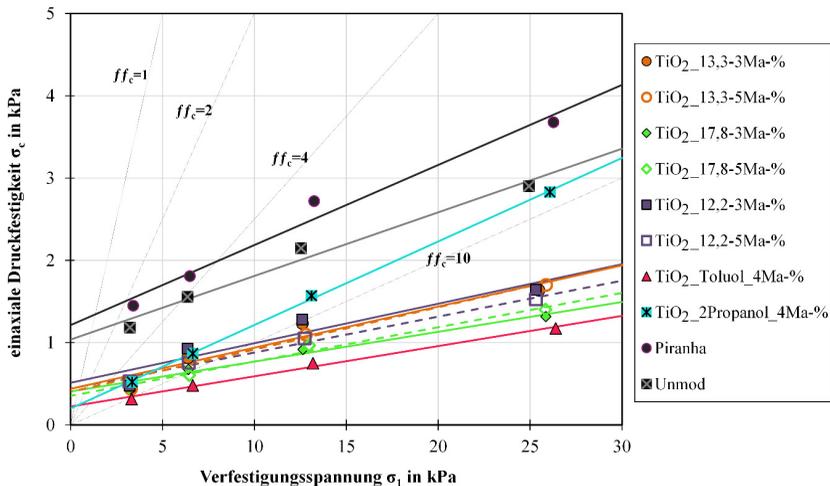


**Abbildung 80.** Fließorte bei einer Ancherspannung  $\sigma_{an} = 4$  kPa für Piranha behandelte und Glas-TiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel

Abbildung 81 stellt die Fließfähigkeit der mit Titandioxidnanopartikeln beschichteten Glaspartikel dar. Wie aus der Abbildung hervorgeht, sind alle Glas-TiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel trotz der unregelmäßig verteilten Beschichtung und der Anwesenheit großer Agglomerate auf der Oberfläche deutlich besser fließend als die unmodifizierten und gereinigten Sphäroglass-Partikel.

Diese extreme Verbesserung der Rieselfähigkeit der Glaspartikel nach der Modifizierung mit den TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln ist auf die erhöhte Oberflächenrauigkeit zurückzuführen, die den Abstand zwischen den Trägerpartikeln vergrößert und ihre Kontaktfläche senkt. Überraschend ist allerdings, dass das Titandioxid, welches ein sehr kohäsives Material [113] mit einem nachgiebigen Kontaktverhalten und schlechter Fließfähigkeit ist, als Fließhilfsmittel geeignet ist. Beschichtet auf der Glasoberfläche, bilden die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel künstliche Rauigkeiten aus. Da der Kontaktradius zwischen zwei kontaktierenden sphärischen Partikeln von der Oberflächenkrümmung abhängig ist [114], wird die gesamte Kontaktfläche zwischen den Glas-TiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikeln deutlich verringert. Bei kleinem Rauigkeitsdurchmesser scheint das Kontaktverhalten der Rauigkeiten eine

untergeordnete Rolle zu spielen. Für die Höhe der Haftkraft und demzufolge für das Fließverhalten scheint die Verringerung der Kontaktfläche den entscheidenden Einfluss zu haben. Der Einfluss des Kontaktverhaltens der Rauigkeit ist bei kleinen Rauigkeitsdurchmessern offensichtlich so gering ausgeprägt, dass sogar bei der unregelmäßig verteilten Beschichtung und der Anwesenheit großer Agglomeratstrukturen (siehe Abbildung 59 und Abbildung 60) und dicken Schichten aus  $\text{TiO}_2$  die Core-Shell-Partikel eine gute Fließfähigkeit aufweisen.



**Abbildung 81.** Makroskopische Fließfunktion der Glas- $\text{TiO}_2$ -Core-Shell-Partikel

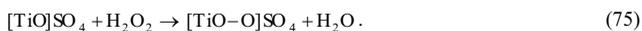
Wird allerdings der Rauigkeitsdurchmesser erhöht, wie es bei den in 2-Propanol beschichteten Partikeln der Fall ist, erfährt die Kontaktfläche eine Vergrößerung und das Fließverhalten der Glaspartikel zeigt eine gegenläufige Tendenz. Bei niedrigem Verfestigungsniveau tragen die Rauigkeiten zu einer Verbesserung der Fließfähigkeit bei. Erhöht sich allerdings die Verfestigungsspannung, wird die nun größere Kontaktfläche der Rauigkeiten allmählich abgeplattet und vergrößert. Dies wirkt sich auf die Fließfähigkeit der modifizierten Glaspartikel aus, die sukzessive schlechter wird und sich bei der höchsten Verfestigungsspannung der Rieselfähigkeit der unmodifizierten Spherglass-Partikel annähert.

Wie sich der Abbildung 81 entnehmen lässt, besitzen unter allen Glas- $\text{TiO}_2$ -Core-Shell-Partikeln die, die in situ in Toluol beschichtet wurden, die beste Fließfähigkeit. Ihre Fließfunktion befindet sich vollständig in dem Bereich freifließender Schüttgüter. Aus den REM-Aufnahmen (Abbildung 59 und Abbildung 66) ist ersichtlich, dass sich die Größe der Nanopartikel, also der Rauigkeitsdurchmesser, bei dieser Beschichtung nicht von der Größe der Nanopartikel aus der mittels Heterokoagulation hergestellten Beschichtung unterscheidet. Demzufolge lässt sich die bessere Fließfähigkeit der in Toluol beschichteten Glaspartikel durch die Morphologie und Verteilung der Beschichtung erklären. Wie sich den BET-Ergebnissen entnehmen lässt (siehe Abbildung 68 und letzter Abschnitt Kapitel

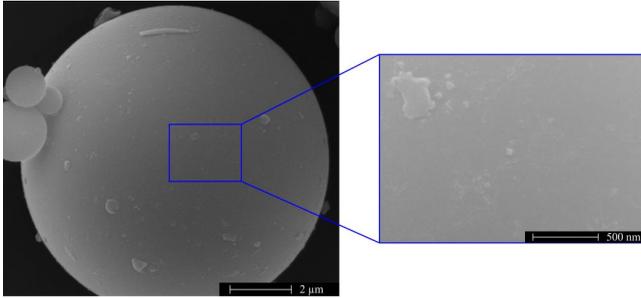
6.1.2.1) weisen die mittels direkter Beschichtung in Toluol hergestellten Glas-TiO<sub>2</sub>-Partikel eine größere spezifische Oberfläche ( $A_{\text{BET}} = 2,98 \text{ m}^2/\text{g}$ ) als die mittels Heterokoagulation beschichteten Glaspartikel auf. Dies deutet darauf hin, dass diese Partikel sowohl die höchste Oberflächenbedeckung als auch die homogenste Beschichtungsverteilung aufweisen.

Weiterhin lässt sich erkennen, dass alle mittels Heterokoagulation hergestellten Core-Shell-Partikel nahezu die gleiche Fließfähigkeit besitzen. Dabei sind allerdings die mit TiO<sub>2</sub>\_17,8 beschichteten Glaspartikel geringfügig besser fließend. Der Grund dafür könnte wieder die größere spezifische Oberfläche dieser Partikel (siehe Abbildung 68) sein, die auf eine rauere Oberfläche hinweist.

Um die aufgestellte Vermutung zu überprüfen, wurden Versuche durchgeführt, die Morphologie der Beschichtung zu modifizieren und eine möglichst glatte Titandioxidschicht auf der Glasoberfläche zu erzeugen. Dafür wurden TTIP als Präkursor, 2-Propanol als Lösungsmittel und HNO<sub>3</sub> als Katalysator und Stabilisierungsmittel verwendet. Hydroxypropylcellulose (HPC) wurde zugesetzt, um zum einen eine bessere Haftung der hergestellten Schichten auf der Oberfläche der zu beschichtenden Glaspartikel zu gewährleisten, und zum anderen, um eine zusätzliche Stabilität der Lösung sicherzustellen. Für die Herstellung der Beschichtungslösung wurde eine Lösung mit 1 Ma-% HPC in 2-Propanol (ca. 85 ml) hergestellt und 24 Stunden gerührt. Nach 24 Stunden wurden zu der HPC-2-Propanol-Lösung 30 g gereinigte Glaspartikel und 0,2 ml 65%-ige HNO<sub>3</sub> zugegeben. Nach fünfminütigem Rühren wurden 9,5 ml TTIP zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei einer Rührerumfangsgeschwindigkeit von  $v = 0,37 \text{ m/s}$  gerührt. Anschließend erfolgten das Abfiltrieren der Beschichtungslösung, Waschen der Partikel mit 2-Propanol und eine Kalzinierung der beschichteten Glaspartikel bei 450 °C für 3 Stunden, analog zu den anderen Proben. Ein Nachweis für den Beschichtungserfolg wurde mit Hilfe eines qualitativen Titannachweises geliefert. Der Titandioxid-Nachweis erfolgte mit Hilfe von konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dafür wurde eine Spatelspitze von den beschichteten Partikeln in ein Becherglas mit ca. 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben und vorsichtig erhitzt, bis keine Rauchbildung mehr stattfand (sog. Abrauchen). Nach dem Abrauchen wurde die Reaktionsmischung mit destilliertem Wasser auf ca. 10 ml aufgefüllt und die Partikel durch Filtration abgetrennt. Zum Filtrat wurden dann einige Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gegeben. Aufgrund des Vorhandenseins von Titanionen bildete sich das gelbe Peroxytitanylsulfat [TiO-O]SO<sub>4</sub>:



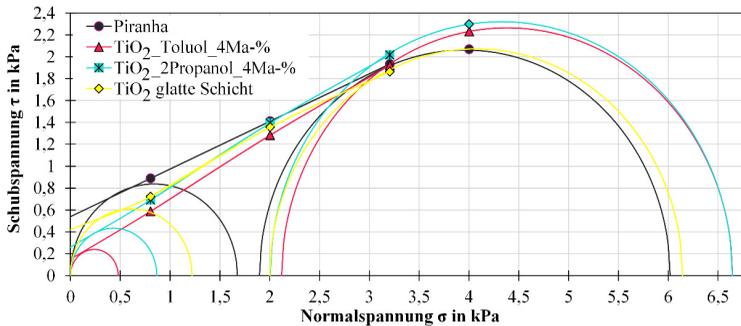
Die Beschichtungsmorphologie wurde mittels REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 82) charakterisiert.



**Abbildung 82.** REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit einer dünnen, glatten  $\text{TiO}_2$ -Schicht mit HPC als Haftvermittler

Wie aus der REM-Aufnahme hervorgeht besitzt die erzeugte  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung eine vorwiegend glatte Struktur. Die Porosität der hergestellten Beschichtung wurde mittels Messung der spezifischen Oberfläche, deren Wert  $0,84 \text{ m}^2/\text{g}$  betrug, beurteilt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberfläche mit einer dünnen nahezu glatten und wenig porösen  $\text{TiO}_2$ -Schicht überzogen ist. Demzufolge wird die hergestellte Beschichtung als glatte Schicht bezeichnet.

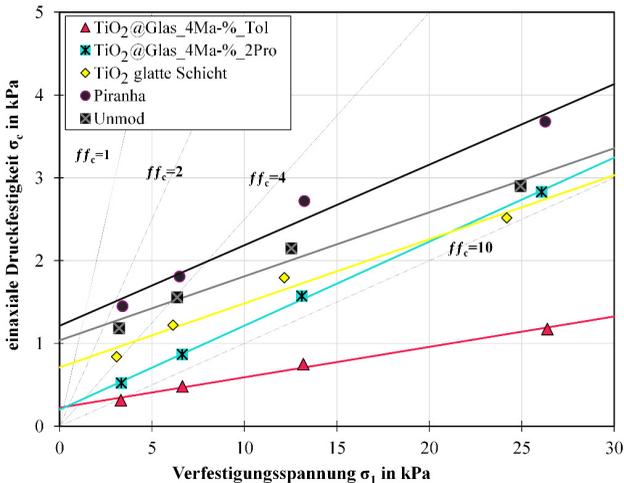
Abbildung 83 zeigt jeweils einen FO für die in situ mit nanoskaligen- $\text{TiO}_2$  Rauigkeiten und mit glatter  $\text{TiO}_2$ -Schicht modifizierten Glaspartikel. Als Referenz ist ein Fließort für die mit Piranha gereinigten Glaspartikel dargestellt. Die Fließorte wurden bei einer Anspannung  $\sigma_{\text{an}} = 4 \text{ kPa}$  gemessen.



**Abbildung 83.** Fließorte bei einer Anspannung  $\sigma_{\text{an}} = 4 \text{ kPa}$  für Piranha behandelte, in situ mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln und mit glatter  $\text{TiO}_2$ -Schicht modifizierte Glaspartikel

Bei allen in situ hergestellten Core-Shell-Partikeln wird eine Reduktion der Kohäsion bzw. der Schüttgutfestigkeit im Vergleich zu den nicht modifizierten (mit Piranha gereinigten) Partikeln beobachtet. Wie bereits erwähnt, wird bei den rauen Core-Shell-Partikeln eine Zunahme des Reibungswinkels registriert. Die mit der glatten  $\text{TiO}_2$ -Schicht modifizierten Partikel zeigen einen Reibungswinkel  $\phi_i$ , der sich mit seinem Wert an dem Reibungswinkel der mit Piranha gereinigten Partikel nähert. Dies deutet auf die Glattheit der  $\text{TiO}_2$  Schicht hin.

Ein Vergleich der Fließfähigkeiten der mit der glatten Schicht aus  $\text{TiO}_2$  überzogenen Glaspartikel mit den unmodifizierten, gereinigten sowie in situ in Toluol und 2-Propanol beschichteten Partikel kann Abbildung 84 entnommen werden. Es ist ersichtlich, dass die mit der glatten  $\text{TiO}_2$ -Schicht beschichteten Partikel die schlechteste Fließfähigkeit unter allen mit  $\text{TiO}_2$  modifizierten Partikeln aufweisen. Allerdings fließen diese trotzdem besser als die unmodifizierten und die gereinigten Partikel und zeigen weder das erwartete sehr kohäsive Verhalten noch die starke Verschlechterung der Fließfähigkeit mit steigender Verfestigung wie bei den in 2-Propanol beschichteten Partikeln.



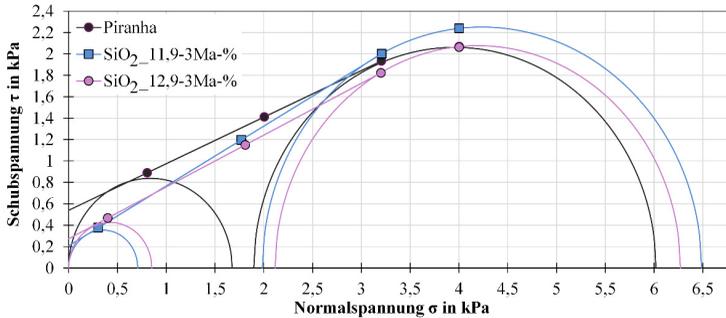
**Abbildung 84.** Makroskopische Fließfunktion der in situ mit Nanopartikeln und mit glatter  $\text{TiO}_2$ -Schicht modifizierten Glaspartikel

Der Grund für die bessere Fließfähigkeit im Vergleich zu den unmodifizierten Partikeln ist vermutlich die größere Oberfläche der Partikel, die auf Oberflächenrauigkeiten hindeutet. Aufgrund der Anwesenheit von Rauigkeiten kommt es auch hier zur Verkleinerung der Kontaktfläche und infolge dessen zu einer höheren Fließfähigkeit als bei den unmodifizierten Partikeln. Die Abwesenheit einer allmählichen Verschlechterung der Fließfähigkeit wie bei den in situ in 2-Propanol beschichteten Partikeln weist auf eine dünne  $\text{TiO}_2$ -Schicht hin.

Interessant ist, dass durch eine maßgeschneiderte Gestaltung der Oberflächenbeschichtung mit demselben Material das Haftvermögen und die Fließfähigkeit eines Produktes gezielt gesteuert werden können. Dies ist eine sehr wichtige Erkenntnis, da das Titandioxid unter anderem aufgrund seiner photokatalytischen Eigenschaften immer mehr Aufmerksamkeit auf sich lenkt. Auf diese Weise kann seine fließverbessernde Wirkung beispielsweise mit seiner photokatalytischen Aktivität kombiniert werden, um Materialien mit neuartigen Eigenschaften herzustellen.

Abbildung 85 zeigt exemplarisch einen Fließfort für die mit Piranha gereinigten Glaspartikel sowie jeweils einen für die Glas- $\text{SiO}_2$ -Core-Shell-Partikel mit der höchsten ( $\text{SiO}_2$ \_12,9-3 Ma-%) und mit der

niedrigsten ( $\text{SiO}_2$ \_11,9-3Ma-%) Schüttgutfestigkeit  $\sigma_c$ . Die Fließorte wurden bei einer Ankerspannung von  $\sigma_{an} = 4 \text{ kPa}$  gemessen. Auch bei den Glas- $\text{SiO}_2$ -Core-Shell-Partikeln wird eine deutliche Abnahme der Schüttgutfestigkeit im Vergleich zu den nicht modifizierten (mit Piranha gereinigten) Partikeln festgestellt. Eine Zunahme des Reibungswinkels durch möglicherweise Verhakung und Blockierung der induzierten Oberflächenrauigkeit wird in diesem Fall ebenso beobachtet.



**Abbildung 85.** Fließorte bei einer Ankerspannung  $\sigma_{an} = 4 \text{ kPa}$  für mit Piranha behandelte und die Glas- $\text{SiO}_2$ -Core-Shell-Partikel

Abbildung 86 illustriert die Fließfunktion der Glas- $\text{SiO}_2$ -Core-Shell-Partikel und als Referenz neben den unmodifizierten und gereinigten Partikeln ebenso die mit Poly-DADMAC beschichteten Glaspartikel.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, scheint die Beschichtung mit dem Polyelektrolyten Poly-DADMAC keinen nennenswerten Einfluss auf die Fließfähigkeit der Glaspartikel auszuüben. Die Messpunkte sind zwar sehr verstreut, was vermutlich auf die Inhomogenität der Beschichtung zurückzuführen ist, liegen aber mit den gereinigten Partikeln sehr nahe beieinander. Demzufolge kann bei der Beurteilung des Fließverhaltens der Einfluss des Polyelektrolyten vernachlässigt werden.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass das Fließverhalten der Glaspartikel sich durch die Beschichtung mit den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln verbessert hat. Jedoch lässt sich kein Einfluss der Durchmesser der  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf die Fließfähigkeit der Glas- $\text{SiO}_2$ -Core-Shell-Partikel feststellen. Vergleicht man die Fließfähigkeit der  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  modifizierten Glaspartikel, lässt sich kein nennenswerter Unterschied feststellen.

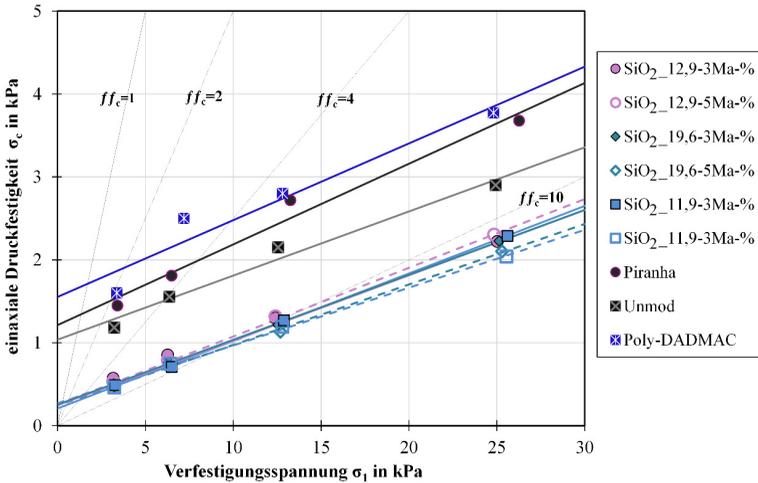


Abbildung 86. Makroskopische Fließfunktion der Glas-SiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel

Der besseren Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit halber sind in Abbildung 87 die Fließfähigkeiten  $ff_{c,10}$  der mit TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> mittels Heterokoagulation beschichteten Glaspartikel dargestellt.

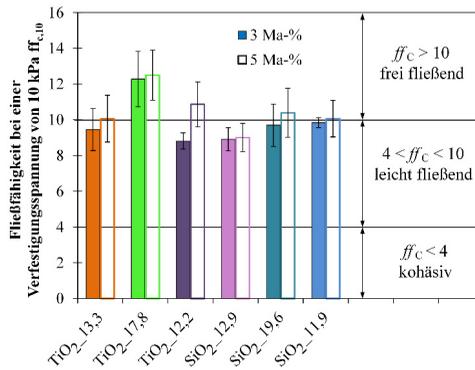
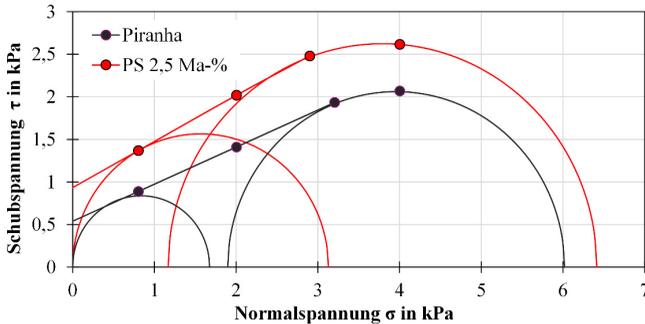


Abbildung 87. Fließfähigkeit  $ff_{c,10}$  bei einer Verfestigungsspannung von 10 kPa der mittels Heterokoagulation mit TiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln beschichteten Glaspartikel

Bei dieser Verfestigungsspannung lässt sich lediglich ein geringfügiger Unterschied zwischen den Fließfähigkeiten der Glas-TiO<sub>2</sub>- und Glas-SiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel feststellen. Trotz des kohäsiven Verhaltens des Titandioxids auf der Makroskala scheint dieses Material ein genauso effektives Fließhilfsmittel zu sein wie das weit verwendete SiO<sub>2</sub> [115,116].

### 6.2.2.2 Beschichtung mit polymeren Nanopartikeln

Abbildung 88 zeigt einen Fließort (FO) für die mit Piranha gereinigten Glaspartikel (als Ausgangsmaterial für die Modifikation) sowie einen FO für die mit PS-Nanopartikeln beschichteten Glaspartikel. Die Fließorte wurden bei einer Ankerspannung von  $\sigma_{an} = 4$  kPa gemessen.

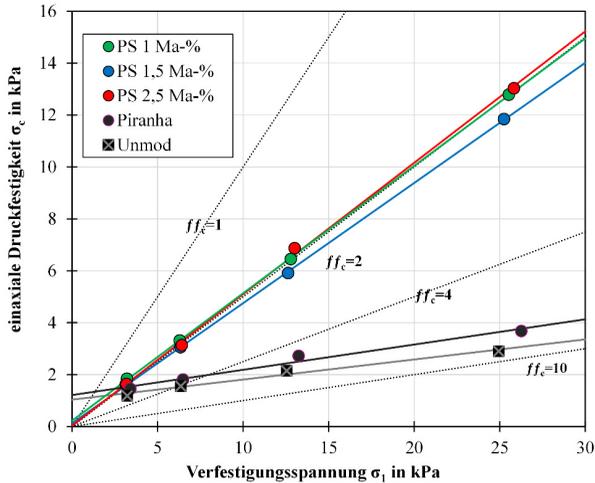


**Abbildung 88.** Fließorte bei einer Ankerspannung  $\sigma_{an} = 4$  kPa für Piranha behandelte und mit Polystyrol-Nanopartikeln beschichtete Glaspartikel

Hier wird eine deutliche Zunahme der Kohäsion sowie der Schüttgutfestigkeit beobachtet. Dies bedeutet, dass nach der Beschichtung mit den PS-Nanopartikeln die Glaspartikel spürbar kohäsiver geworden sind. Trotz der nach der Beschichtung mit den PS-Nanopartikeln hergestellten künstlichen Rauigkeiten wird bei den Glas-PS-Core-Shell-Partikeln keine nennenswerte Erhöhung des inneren Reibungswinkels wie bei den restlichen rauen Core-Shell-Partikelsystemen festgestellt. Möglicherweise werden die weichen, organischen Rauigkeiten bei der äußeren Belastung abgeplattet, weshalb es hier zu keinem Verhakungs- und Blockierungseffekt kommt.

Abbildung 89 illustriert die Verfestigungsfunktion der Glas-PS-Core-Shell-Partikel. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, hat die Beschichtung mit Polystyrol zu einem sehr schlechten Fließverhalten geführt. Alle Glas-PS-Partikel verhalten sich bei allen Verfestigungsspannungen sehr kohäsiv.

Die schlechte Fließfähigkeit nach der Modifizierung mit Polystyrol wird durch das weiche Verhalten dieses Polymers hervorgerufen. Da das Polystyrol ein organischer Werkstoff mit einem niedrigen Elastizitätsmodul [117] ist, wird es bei einer Druckbeanspruchung leicht deformiert, was zu einem sehr hohen Anstieg der Kontaktfläche führt. Aufgrund dessen wächst die Adhäsion zwischen den Glaspartikeln und das Fließverhalten wird stark herabgesetzt. Auffällig ist, dass die einaxiale Druckfestigkeit  $\sigma_c$  direkt proportional zur Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  ist und sich bei einer Verdopplung der Verfestigungsspannung ebenfalls verdoppelt. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass das hohe Adhäsionspotential der Glas-Polystyrol-Core-Shell-Systeme durch die leichte Deformierbarkeit des Polystyrols und die dadurch vergrößerte Kontaktfläche verursacht wird.



**Abbildung 89.** Makroskopische Fließfunktion der Glaspartikel, beschichtet mit Polystyrol-Nanopartikeln

Dabei sind keine nennenswerten Unterschiede zwischen der Fließfähigkeit der einzelnen mit PS-Nanopartikeln modifizierten Pulver festzustellen. Bei allen Massenbeladungen sind die Glas-PS-Gast-Träger-Partikel gleich schlecht fließend.

### 6.2.3 Vergleich zwischen den Fließkennwerten

Wie aus den in Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 vorgestellten Ergebnissen hervorgeht, üben die verschiedenen Modifikationen einen unterschiedlichen Einfluss auf das makroskopische Fließverhalten der modifizierten Glaspartikel aus. Um eine bessere Übersicht über den Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Fließeigenschaften der kohäsiven Glaspartikel zu gewährleisten, sind die Fließfähigkeiten  $ff_{c,5}$  und  $ff_{c,10}$  für alle Modifizierungen in Tabelle 14 miteinander verglichen dargestellt. Die Fließfähigkeit  $ff_{c,5}$  wurde als ein weiterer Vergleichspunkt gewählt, weil dieser das Verhalten der Partikel bei niedrigeren Spannungsniveaus veranschaulicht. Neben den Fließfähigkeiten  $ff_{c,5}$  und  $ff_{c,10}$  sind ebenso die Fließkennwerte des stationären Fließens - die isostatische Zugfestigkeit  $\sigma_0$  (Gleichung (27)) und der stationäre Reibungswinkel  $\varphi_{st}$  (Gleichung (26)) aufgelistet. Wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben wurde, ist die isostatische (dreiachsige) Zugfestigkeit  $\sigma_0$  eine direkte Folge der Partikelhaftung (ohne jegliche Kontaktdeformation) und somit ein Maß für die interpartikuläre Adhäsion. Der stationäre Reibungswinkel  $\varphi_{st}$  stellt die Gleichgewichtsreibung zwischen den versagenden und sich neubildenden Kontakten dar und kann analog zur Gleitreibung zwischen Festkörpern betrachtet werden.

**Tabelle 14.** Vergleich einiger ausgewählter Fließkennwerte bei den unterschiedlichen Modifikationen

Probe/ Modifikation	Konzentration/ Bezeichnung	Fließfähigkeit $ff_{c,5}$	Fließfähigkeit $ff_{c,10}$	isostatische Zugfestigkeit $\sigma_0$ in kPa	stationärer Reibungswinkel $\varphi_{st}$ in grad
PFOTES	0,01 M	5,9	11,3	0,37	25,7
	0,025 M	6,5	10,3	0,65	24,8
	0,035 M	6,4	11,8	0,72	22,0
FPTS	0,01 M	8,0	13,4	0,31	25,7
	0,025 M	8,0	12,5	0,42	25,5
	0,035 M	6,6	10,3	0,71	24,6
CDMPS	0,01 M	5,7	9,2	0,54	26,5
	0,025 M	4,5	6,2	0,70	28,4
	0,035 M	4,0	5,5	0,48	28,8
CDMOS	0,01 M	5,0	7,5	0,57	26,4
	0,025 M	4,4	6,3	0,73	27,4
	0,035 M	5,3	7,9	0,83	24,1
CTMS	0,01 M	8,8	15,9	0,56	23,7
	0,025 M	4,6	7,2	0,72	27,1
	0,035 M	5,4	7,9	0,65	27,1
TiO <sub>2</sub>	13,3-3 Ma-%	7,6	9,5	0,22	28,7
	17,8-3 Ma-%	8,6	12,3	0,19	28,5
	12,2-3 Ma-%	6,9	8,8	0,27	28,6
	13,3-5 Ma-%	7,5	10,1	0,17	29,8
	17,8-5 Ma-%	9,3	12,5	0,22	29,3
	12,2-5 Ma-%	7,7	10,9	0,32	28,4
	in Toluol	12,7	16,4	0,16	29,8
	in 2-Propanol glatte Schicht	7,2	8,1	0,20	30,7
SiO <sub>2</sub>	12,9-3 Ma-%	6,8	8,9	0,62	27,4
	19,6-3 Ma-%	7,7	9,7	0,31	28,5
	11,9-3 Ma-%	8,2	9,9	0,35	30,0
	12,9-5 Ma-%	7,3	9,1	0,53	28,0
	19,6-5 Ma-%	8,0	10,4	0,31	28,6
	11,9-5 Ma-%	8,1	10,1	0,20	29,7
PS	1 Ma-%	1,9	1,9	0,31	38,8
	1,5 Ma-%	2,1	2,1	0,27	37,0
	2,5 Ma-%	2,0	1,9	0,22	40,6
-	Piranha	2,8	3,9	0,72	26,0
-	Unmodifiziert	3,6	5,3	0,52	30,0

Betrachtet man die Fließfähigkeiten  $ff_{c,5}$  und  $ff_{c,10}$  bei Verfestigungsspannungen von 5 kPa bzw. 10 kPa aller Partikel, ist zu erkennen, dass die in situ in Toluol beschichteten Partikel die beste Fließfähigkeit von allen oberflächenmodifizierten Partikeln aufweisen. Bei den beiden betrachteten Verfestigungsspannungen liegen diese Partikel im Bereich frei fließender Pulver. Sie zeichnen sich ebenso durch die kleinste Zugfestigkeit  $\sigma_0$  aus. Dies deutet darauf hin, dass die Haftkräfte zwischen diesen Partikeln am niedrigsten sind. Der stationäre Reibungswinkel  $\varphi_{st}$  der in Toluol modifizierten Partikel fällt aufgrund der rauen Oberfläche hoch aus. Die Rauigkeiten können sich ineinander verhaken, was zu Blockierungseffekten führen kann. Infolgedessen wird das Abgleiten der Partikel aneinander gehindert und die Reibung steigt.

Ein Minimum zeigen die Fließfähigkeiten  $ff_{c,5}$  und  $ff_{c,10}$  nach der Modifizierung mit Polystyrol-Nanopartikeln und sind bei beiden Verfestigungsspannungen gleich niedrig. Interessant ist allerdings, dass diese Partikel eine sehr geringe Zugfestigkeit  $\sigma_0$  aufweisen, die sogar niedriger ist als bei den meisten silanisierten und den mit  $\text{SiO}_2_{12,9}$  beschichteten Glasparkeln. Diese Zugfestigkeit sinkt mit Erhöhung des an der Glasoberfläche beschichteten Massenanteils an Polystyrol. Dies ist eindeutig ein Zeichen dafür, dass alle Rauigkeiten in der Lage sind, die interpartikulären Haftkräfte im unbelasteten Zustand zu reduzieren. Werden die rauen Partikel allerdings einer Belastung ausgesetzt, spielt die Deformierbarkeit (das E-Modul) der Rauigkeiten die entscheidende Rolle für das Haftvermögen und demzufolge für das Fließverhalten der Partikel. Bei einem niedrigen E-Modul (wie bei Polystyrol) werden die Rauigkeiten sogar bei niedriger Belastung leicht abgeplattet. Infolgedessen vergrößert sich die Kontaktfläche zwischen den Haftpartnern und die interpartikuläre Haftung wird extrem erhöht. Das Ergebnis ist eine schlechte Fließfähigkeit der Partikel. Weisen dahingegen die Rauigkeiten ein hohes E-Modul auf (wie bei  $\text{TiO}_2$ ), dann spielt der Rauigkeitsdurchmesser die ausschlaggebende Rolle für die Ausprägung der Haftung mit steigender Belastung. Bei einem kleinen Rauigkeitsdurchmesser (bezogen auf die Gastpartikelgröße) ist die Haftung sogar durch Rauigkeiten, die aus sehr kohäsivem Material bestehen effektiv reduziert. Diese Erkenntnis könnte für Anwendungen im Produktdesign verwendet werden, in welchen die Vorteile der verschiedenen Funktionalitäten der Core-Shell-Partikel mit der Möglichkeit zur Regulierung ihrer Hafteigenschaften kombiniert werden können.

Vergleicht man nun die Partikel mit modifizierter Oberflächenzusammensetzung mit denjenigen mit modifizierter Oberflächenmorphologie, ist ersichtlich, dass die Veränderung der Oberflächenenergie ebenso als effektive Methode zur Regulierung der Haftkräfte und Verbesserung der Fließfähigkeit eingesetzt werden kann. Allerdings wird die effektivste Reduktion der Adhäsion mittels einer gezielten Gestaltung (Erhöhung) der Oberflächenrauigkeit erreicht. Weiterhin lässt sich bei den silanisierten Partikeln nochmal bestätigen, dass mit steigender Konzentration, also mit Abnahme der effektiven Oberflächenbedeckung, die Partikel kohäsiver werden. Eine Ausnahme aus dem allgemeinen Fall bilden die mit PFOTES behandelten Partikel. Bei diesen Partikeln ändert sich die Fließfähigkeit mit abnehmender Einheitlichkeit der Bedeckung kaum, allerdings erhöht sich die Zugfestigkeit der unverfestigten Partikelpackung eindeutig. Interessant ist, dass bei der Silankonzentration, bei der die Oberflächenbedeckung am wenigsten effektiv ist, alle silanisierten

Glaspartikel eine isostatische Zugfestigkeit  $\sigma_0$  aufweisen, die gleich oder höher als die Zugfestigkeit der mit Piranha-Lösung gereinigten Partikel ist. Trotzdem sind die silanisierten Partikel freifließender als die gereinigten Partikel. Eine mögliche Erklärung dafür wurde bei der Ermittlung der mikromechanischen Kontakteigenschaften der Partikel anhand des in Kapitel 2.2.5 vorgestellten Mikro-Makro-Überganges gefunden und wird in dem folgenden Kapitel dargestellt.

Betrachtet man nun die Reibung zwischen den Partikeln beim stationären Fließen, wird ersichtlich, dass diese mit Erhöhung der Schichtdicke der aufgetragenen Silane eine Abnahme verzeichnen (Ausnahme CTMS und CDMPS). Der kleinste stationäre Reibungswinkel  $\varphi_{st}$  von 22° wird bei den mit der höchsten PFOTES-Konzentration beschichteten Glaspartikeln gemessen. Diese deutliche Abnahme der Gleitreibung wird auf die PTFE-ähnliche Struktur der Silanette zurückgeführt. Die Partikel mit modifizierter Oberflächenmorphologie hingegen besitzen einen hohen stationären Reibungswinkel  $\varphi_{st}$ , welcher wahrscheinlich durch eine Verhakung oder Blockierungseffekte der Rauigkeiten verursacht wird.

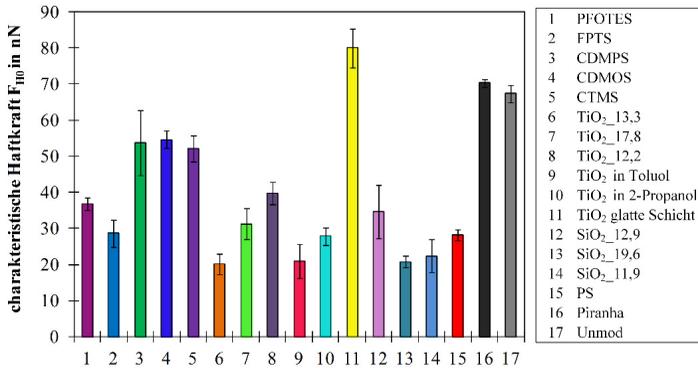
Durch diese Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass eine Verbesserung der Fließfähigkeit kohäsiver Pulver durch verschiedene Arten von Oberflächenmodifizierungen möglich ist und durch eine maßgeschneiderte Gestaltung die Hafteigenschaften granularer Medien gezielt gesteuert werden können. Weiterhin ist es möglich durch eine Oberflächenmodifizierung Partikel herzustellen, die spezielle Prozessanforderungen erfüllen und sich einfach handhaben lassen.

### **6.3 Modellgestützte Rückrechnung der mikromechanischen Eigenschaften**

In diesem Kapitel werden die mikromechanischen Kontakteigenschaften der oberflächenmodifizierten Glaspartikel (siehe Tabelle 5) vorgestellt, die modellgestützt mittels des in Kapitel 2.2.5 vorgestellten Mikro-Makro-Überganges anhand des Kontaktmodells „steife Partikel mit weichen Kontakten“ von Tomas [19] aus den Scherversuchen ermittelt wurden. Diese sollen zu einem besseren Verständnis des auf der Makroskala beobachteten Fließverhaltens der oberflächenmodifizierten Pulver beitragen.

#### **6.3.1 Charakteristische Haftkraft**

Abbildung 90 zeigt die charakteristische Haftkraft  $F_{H0}$  für einen unverfestigten Kontakt zweier Partikel aus dem lockeren Schüttgut, exemplarisch dargestellt für die mit 0,01 mol/l Silan modifizierten, die mittels Heterokoagulation mit 5 Ma-%  $TiO_2$  bzw.  $SiO_2$  und 2,5 Ma-% PS beschichteten sowie die in situ in Toluol, 2-Propanol und mit einer glatten  $TiO_2$ -Schicht beschichteten Glaspartikel. Als Referenz ist ebenso die Haftkraft  $F_{H0}$  der unmodifizierten und der gereinigten Partikel abgebildet. Die Ergebnisse für die restlichen Modifizierungen können Tabelle 15 entnommen werden.



**Abbildung 90.** Charakteristische Haftkraft  $F_{H0}$  zwischen zwei Partikeln aus der lockeren

Partikelpackung (ohne jegliche Kontaktdeformation) ausgewählter oberflächenmodifizierter Partikel

Wie aus Abbildung 90 hervorgeht, weisen die meisten Partikel nach der Modifizierung eine Abnahme der Haftkraft  $F_{H0}$  auf. Eine Ausnahme stellen die mit einer dünnen, glatten Schicht aus  $TiO_2$  beschichteten Glaspartikel dar, die höchste Haftkraft  $F_{H0}$  (die sogar höher als die Haftung zwischen den gereinigten und den unmodifizierten Partikeln) besitzen. Am niedrigsten ist die Haftkraft  $F_{H0}$  bei den rauen Glaspartikeln. Sogar die mit PS beschichteten Glaspartikel, die eine sehr schlechte Fließfähigkeit gezeigt haben, weisen eine niedrige Haftkraft  $F_{H0}$  auf.

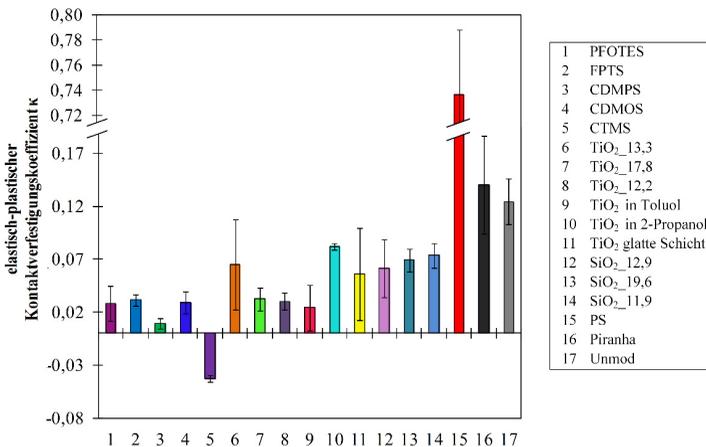
Die mit  $TiO_2$  in situ in Toluol beschichteten Partikel verzeichnen nicht die kleinste Adhäsion, obwohl diese die niedrigste Zugfestigkeit aufweisen (siehe Tabelle 14). Der Grund dafür ist der große mittlere Durchmesser dieser Partikel (siehe Abbildung 65), welcher zu einer größeren Kontaktfläche zwischen den Partikeln und demzufolge zu einer höheren Haftkraft führt. Die restlichen Partikel mit modifizierter Oberflächenmorphologie zeigen eine nahezu gleich niedrige Adhäsion.

Betrachtet man die silanisierten Partikel, ist zu erkennen, dass das niedrigste Haftvermögen der mit 0,01 mol/l Silan modifizierten Partikeln nach der Behandlung mit FPTS erreicht wird. Trotz der höheren freien Oberflächenenergie sind diese Partikel weniger haftend als die mit PFOTES beschichteten, welches sich mit der homogeneren Bedeckung der Oberfläche erklären lässt. Überraschend ist allerdings, dass die mit CTMS silanisierten Partikel, die die beste Fließfähigkeit aufweisen (siehe Abbildung 74), eine fast so hohe Adhäsion wie die schlechter fließenden mit CDMPS und CDMOS behandelten Pulver aufweisen und adhäsiver sind als die mit PFOTES und FPTS beschichteten Partikel. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wird durch den ermittelten elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten  $\kappa$  geliefert.

### 6.3.2 Elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient

Abbildung 91 stellt den elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten  $\kappa$  (siehe Gleichung (23)) der mit 0,01 mol/l Silan modifizierten, der mittels Heterokoagulation mit 5 Ma-%

TiO<sub>2</sub> bzw. SiO<sub>2</sub> und 2,5 Ma-% PS beschichteten sowie der in situ in Toluol, 2-Propanol und mit einer dünnen TiO<sub>2</sub>-Schicht beschichteten Glaspartikel dar. Die Ergebnisse für die restlichen Modifizierungen sind in Tabelle 15 aufgelistet. Der Kontaktverfestigungskoeffizient charakterisiert die momentane Steifigkeit eines Kontaktes sowie die Erhöhung der Haftkraft  $F_H$  als Folge der Einwirkung einer Verfestigungskraft  $F_N$  [2,13,17]. Laut der in Tabelle 4 dargestellten Bewertung des Kontaktverhaltens, zeichnen sich nahezu alle modifizierten Partikel durch ein steifes Kontaktverhalten aus. Die unmodifizierten und gereinigten Partikel zeigen dahingegen ein weiches Kontaktverhalten. Eine Ausnahme aus der allgemeinen Tendenz wird jedoch bei den mit PS-Nanopartikeln beschichteten Glasparkeln beobachtet. Ihr Kontaktverhalten lässt sich nach Tabelle 4 als sehr weich bewerten. Dies bestätigt nochmals die Vermutung, dass aufgrund des niedrigen E-Moduls die PS-Rauigkeiten leicht abgeplattet werden und das Haftvermögen dieser Partikel enorm steigt.

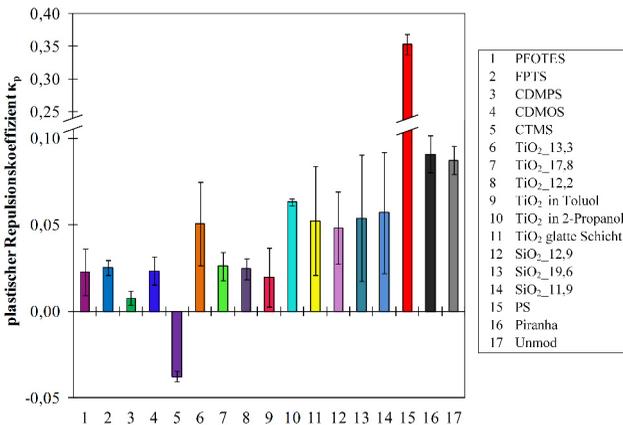


**Abbildung 91.** Elastisch-plastischer Kontaktverfestigungskoeffizient  $\kappa$  ausgewählter oberflächenmodifizierter Partikel

Ein interessanter und unerwarteter Effekt lässt sich bei den mit CTMS beschichteten Partikeln feststellen. Diese weisen einen negativen Kontaktverfestigungskoeffizienten auf. Auf mikroskopischem Niveau würde dies bedeuten, dass der Kontakt zwischen zwei modifizierten Partikeln auf die Einwirkung einer verfestigenden Kraft mit einer Abstoßung reagiert. Dies erklärt das Fließverhalten der mit 0,01 mol/l CTMS Partikel, die trotz der relativ hohen Adhäsion (siehe Abbildung 90) die beste Fließfähigkeit unter allen silanisierten Partikeln aufweisen (siehe Abbildung 74). Ebenso erklärt dieser Effekt die progressive Erhöhung der Fließfähigkeit der mit CTMS modifizierten Partikel mit steigender Verfestigungsspannung. Die Ursache der mikroskopischen Abstoßung konnte nicht genau festgestellt werden. Trotzdem wird dieses Verhalten analog zu Brown et al. [118], die was ähnliches bei der Deformation von Tensid-Mizellen beobachtet

haben, auf eine mikroskopische, sterische Abstoßung aufgrund von elastischer Deformation der Silan-Polymerisate zurückgeführt. Ein solches Verhalten wird mit Erhöhung der Silankonzentration bei allen Silanen (außer CDMPS) beobachtet (siehe Tabelle 15) und kann zur Erklärung des Fließverhaltens der silanisierten Partikel herangezogen werden. So lässt sich beispielsweise erklären, warum die mit CDMOS behandelten Partikel mit Erhöhung der Konzentration zuerst eine Abnahme der Fließfähigkeit verzeichnen und bei weiterer Konzentrationserhöhung erneut besser fließen. Dies erklärt ebenso die Tatsache, dass obwohl die isostatische Zugfestigkeit  $\sigma_0$  (Tabelle 14) der mit PFOTES silanisierten Partikel mit der Konzentrationserhöhung monoton wächst, die Fließfähigkeit der modifizierten Partikel sich jedoch nicht ändert.

Abbildung 92 illustriert den plastischen Repulsionskoeffizienten  $\kappa_p$  der mit 0,01 mol/l Silan modifizierten, der mittels Heterokoagulation mit 5 Ma-%  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{SiO}_2$  und 2,5 Ma-% PS sowie der in situ in Toluol, 2-Propanol und mit einer dünnen  $\text{TiO}_2$ -Schicht beschichteten Glaspartikel. Als Referenz sind ebenso die gereinigten und unmodifizierten Partikel dargestellt. Die Ergebnisse für alle anderen Modifizierungen befinden sich in Tabelle 15. Der plastische Repulsionskoeffizient  $\kappa_p$  stellt, wie in Kapitel 2.2.5 bereits beschrieben, das Verhältnis der Van-der-Waals-Anziehung  $p_{\text{vaw}}$  zur Repulsion aufgrund eines Mikrofließdruckes  $p_f$  in der erzeugten Kontaktfläche dar. Je kleiner dieses Verhältnis ist, desto fließfähiger ist das untersuchte Schüttgut.



**Abbildung 92.** Plastischer Repulsionskoeffizient  $\kappa_p$  ausgewählter oberflächenmodifizierter Partikel

Vergleicht man die Repulsionskoeffizienten  $\kappa_p$  der modifizierten Pulver, ist zu sehen, dass das Verhältnis der Van-der-Waals-Anziehung gegenüber der plastischen Abstoßung für die PS beschichteten Glaspartikel den höchsten Wert aufweist. Der Repulsionskoeffizient  $\kappa_p$  der unmodifizierten und der mit Piranha-Lösung gereinigten Partikel weist ebenso einen hohen Wert auf. Infolge dessen zeigen diese Partikel ein kohäsives Verhalten. Ebenso hoch ist der Repulsionskoeffizient der mit  $\text{TiO}_2$ -Nanorauigkeiten in 2-Propanol modifizierten Glaspartikel.

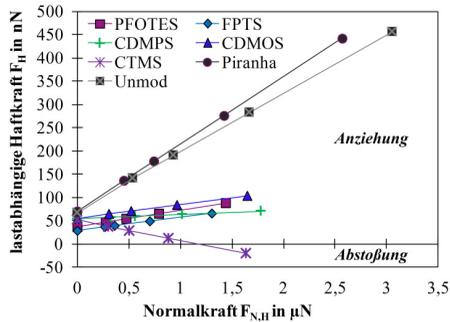
Infolgedessen wird bei diesen Partikeln eine Abnahme der Fließfähigkeit mit erhöhter Verfestigungsspannung beobachtet. Das Verfestigungsverhalten eines Partikel-Partikel-Kontaktes wird in dem folgenden Kapitel mit Hilfe der linearen Haftkraftfunktion dargelegt.

**Tabelle 15.** Mikromechanische Kontakteigenschaften der silanisierten Glaspartikel (0,025 M und 0,035 M), mit 3 Ma-% TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> modifizierten sowie mit 1 und 1,5 Ma-% Polystyrol beschichteten Glaspartikel

Probe/ Modifikation	Konzentration/ Bezeichnung	charakteristische Haftkraft $F_{H0}$ in nN	Kontakt- verfestigungs- koeffizient $\kappa$	Repulsions- koeffizient $\kappa_p$
PFOTES	0,025 M	68,83	-0,02	-0,02
	0,035 M	48,49	-0,03	-0,02
FPTS	0,025 M	37,29	0,01	0,01
	0,035 M	62,03	-0,04	-0,03
CDMPS	0,025 M	70,19	0,01	0,01
	0,035M	53,59	0,12	0,09
CDMOS	0,025 M	66,15	0,02	0,03
	0,035 M	61,33	-0,03	-0,02
CTMS	0,025 M	67,27	-0,01	-0,01
	0,035 M	48,95	-0,003	-0,003
TiO <sub>2</sub>	13,3-3 Ma-%	25,25	0,06	0,05
	17,8-3 Ma-%	21,79	0,05	0,04
	12,2-3 Ma-%	51,05	0,06	0,05
SiO <sub>2</sub>	12,9-3 Ma-%	34,14	0,07	0,05
	19,6-3 Ma-%	39,27	0,07	0,06
	11,9-3 Ma-%	27,54	0,06	0,05
PS	1 Ma-%	29,91	0,77	0,36
	1,5 Ma-%	30,55	0,72	0,35

### 6.3.3 Lineare Haftkraftfunktion

Abbildung 93 stellt die lastabhängige Haftkraft (siehe Gleichung (13)) eines repräsentativen Partikel-Partikel-Kontaktes als Funktion der gesamtwirkenden Kontaktnormalkraft (Gleichung (18)) nach Tomas [22,26] dar. Der Anstieg der linearen Haftkraftfunktion ist durch den elastisch-plastischen Kontaktverfestigungskoeffizienten  $\kappa$  charakterisiert. Ein großer Anstieg kennzeichnet einen nachgiebigen Kontakt mit einem großen Haftvermögen. Ein kleiner Anstieg hingegen ist charakteristisch für ein steifes Kontaktverhalten mit geringer Ausprägung des Haftvermögens.



**Abbildung 93.** Lineare lastabhängige Haftkraftfunktion  $F_H(F_{N,H})$  der Glaspartikel, silanisiert mit 0,01 mol/l Silan

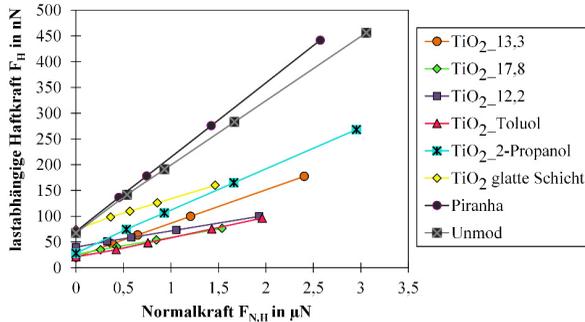
Wie aus Abbildung 93 hervorgeht, zeigen die mit Piranha-Lösung gereinigten Partikel das nachgiebigste Kontaktverhalten und das größte Haftvermögen. Die Kontaktnormalkraft  $F_{N,H}$  ist bei den gereinigten und den unmodifizierten Partikeln höher als bei den silaniserten Partikeln, obwohl das Verfestigungsspannungsniveau nahezu gleich ist (siehe Abbildung 74). Dafür gibt es mehrere Ursachen. Zum einen spielen die Kontaktnachgiebigkeit und die charakteristische Haftkraft  $F_{H0}$  eine wichtige Rolle für die Ausprägung der Normalkraft (siehe Gleichung (18)) und die Erhöhung dieser beiden Größen führt zu einer Intensivierung der Kontaktnormalkraft. Zum anderen wirkt sich die Porosität der Partikelpackung auf die Verteilung der Verfestigungsspannung in den Kontaktflächen der Partikel aus. Da die unmodifizierten und gereinigten Partikel eine niedrigere Schüttgutdichte als die silaniserten Partikel aufweisen (siehe Anhang Abbildung A 6), verteilt sich die Verfestigungsspannung auf weniger Kontaktflächen. Deshalb ist die Kontaktnormalkraft  $F_{N,H}$  höher als bei den silaniserten Partikeln.

Betrachtet man die Haftkraftfunktionen der silaniserten Partikel, ist zu erkennen, dass diese bei fast allen Partikeln nahezu denselben Verlauf zeigen. Eine Ausnahme bilden die mit CTMS modifizierten Partikel. Da bei diesen Partikeln ein negativer Kontaktverfestigungskoeffizient  $\kappa$  festgestellt wurde (Abbildung 91), wird keine Erhöhung der Haftung mit steigender Verfestigung beobachtet. Mit erhöhter Belastung wird die Haftung hier reduziert bis diese bei hohen Spannungsniveaus letztendlich in eine mikroskopische Abstoßung übergeht.

Aufgrund des negativen Kontaktverfestigungskoeffizienten  $\kappa$  wird ebenso bei den anderen Silanen (PFOTES, FPTS und CDMOS) ein solcher Verlauf der Haftkraftfunktion wie bei den mit CTMS modifizierten Partikeln beobachtet. In Tabelle 15 sieht man, dass aufgrund der beeinträchtigten Beschichtungshomogenität mit der Erhöhung der Silankonzentration, die Adhäsion zwischen den Partikeln steigt. Allerdings weisen wegen der mikroskopischen Abstoßung in den Partikelkontakten die silaniserten Partikel eine bessere Fließfähigkeit als die unmodifizierten und gereinigten Glaspartikel auf, obwohl sie nahezu so adhäsiv sind wie die gereinigten oder unmodifizierten Partikel. Lediglich bei den mit CDMPS beschichteten Partikeln wird kein Abstoßungseffekt beobachtet,

sondern das Kontaktverhalten wird weicher. Als Resultat nimmt die Fließfähigkeit dieser Partikel sukzessiv ab.

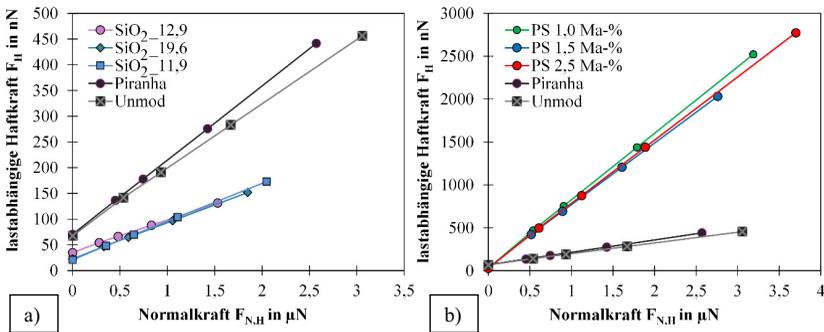
In Abbildung 94 ist die Haftkraftfunktion der Glas-TiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel beispielhaft für die mit 5 Ma-% TiO<sub>2</sub> mittels Heterokoagulation, die mittels einer direkten Beschichtung in Toluol bzw. 2-Propanol und die mit einer dünnen TiO<sub>2</sub>-Schicht modifizierten Partikel dargestellt.



**Abbildung 94.** Lineare lastabhängige Haftkraftfunktion der Glas-TiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel

Das größte Haftvermögen wird bei den mittels direkter Beschichtung in 2-Propanol hergestellten Glas-TiO<sub>2</sub>-Hybridpartikeln beobachtet. Die mit 5 Ma % TiO<sub>2</sub>\_13,3 beschichteten Glaspartikel weisen ebenso eine relativ hohe Intensivierung der Haftung mit zunehmender Belastung auf. Dies lässt sich durch die Inhomogenität der Beschichtung erklären. Die mit der dünnen TiO<sub>2</sub>-Schicht umhüllten Glaspartikel sind am kohäsivsten, allerdings ist das Haftvermögen dieser Partikel aufgrund der kleinen Schichtdicke nicht so stark ausgeprägt, wie bei den rauen in 2-Propanol hergestellten Partikel.

In Abbildung 95 a) ist die lineare Haftkraftfunktion der mit 5 Ma % SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln beschichteten Glaspartikel dargestellt.



**Abbildung 95.** Lineare lastabhängige Haftkraftfunktion der a) Glas-SiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel und b) Glas-PS-Core-Shell-Partikel

Es ist ersichtlich, dass alle Glas-SiO<sub>2</sub>-Hybridpartikel einen ähnlichen Verlauf der Haftkraftfunktion verzeichnen, aufgrund dessen sich das Fließverhalten dieser Partikel sehr ähnelt. Abbildung 95 b) illustriert den Verlauf der Haftkraft mit steigender Verfestigung für die mit PS-Nanopartikeln beschichteten Glaspartikel. In diesem Fall wird gemäß den Erwartungen ein sehr steiler Anstieg der Haftung beobachtet, welcher durch das extrem weiche Kontaktverhalten dieser Partikel verursacht wird.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Berechnung des Mikro-Makro-Überganges zum Verständnis des mikroskopischen Fließverhaltens der oberflächenmodifizierten Partikel deutlich beigetragen hat und die ermittelten mikroskopischen Eigenschaften in gutem Einklang mit dem makroskopischen Verhalten stehen.

## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Fließ- und Hafteigenschaften kohäsiver Partikel untersucht.

Durch gezielte Oberflächengestaltung mit Hilfe hydrophober Substanzen sowie unterschiedlicher Nanopartikel-Systeme, wovon jedes ein spezifisches mechanisches Verhalten repräsentierte, wurde ein detailliertes Verständnis über der Wirkung der Oberflächenbeschaffenheit auf das Fließverhalten feiner, kohäsiver Pulver erhalten. Die Ergebnisse stellen einen Beitrag zur Produktgestaltung dar, um die Herstellung von Hybridpartikeln mit maßgeschneiderten Funktionalitäten und steuerbaren Fließ- und Hafteigenschaften zu ermöglichen.

Aufgrund von starken Haftkräften, die die Gewichtskräfte von fein- und feinstdispersen Pulvern über mehrere Größenordnungen überschreiten, sind granulare Medien in dieser Größenordnung in der Regel kohäsiv und besitzen eine schlechte Fließfähigkeit. Das führt in vielen industriellen Anwendungen zu Schwierigkeiten bei Förderung, Transport, Dosierung und Lagerung sowie allgemein bei der Handhabung dieser Schüttgüter. Um dieses Problem zu lösen, müssen die Anziehungskräfte durch Einführung externer Energien überwunden oder aber durch eine gezielte Gestaltung der Oberfläche direkt reduziert werden. Diese Arbeit widmet sich der direkten Beeinflussung der Haftkräfte mittels einer gezielten Oberflächenmodifizierung.

Als kohäsives Modell-System wurden mikroskalige Glaspartikel mit einem mittleren Durchmesser von  $d_{50,3} = 7,8 \mu\text{m}$  ausgewählt. Die Oberflächenmodifizierung erfolgte nach zwei verschiedenen Ansätzen: die Oberflächenhydrophobierung mit organischen Silanen, die die Veränderung der Oberflächenenergie zum Ziel hatte, und die Beschichtung mit nanoskaligen Partikelsystemen zur Modifizierung der Oberflächenmorphologie.

Für die Änderung der Oberflächenenergie wurden fünf verschiedene Silane verwendet:

- 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOTES),
- 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan (FPTS),
- Chlordimethylphenylsilan (CDMPS),
- Chlordimethyloctylsilan (CDMOS) und
- Chlortrimethylsilan (CTMS).

Die verschiedenen Silane weisen unterschiedliche Kettenlängen (aliphatische C1-C8 sowie eine substituierte Phenylgruppe) und Zusammensetzungen auf. Der Hydrophobierungsprozess fand in trockenem Toluol statt, wobei durch Variation der Silankonzentration (0,01 mol/l, 0,025 mol/l und 0,035 mol/l) die Schichtdicke der aufgetragenen Silane variiert wurde. Im Anschluss an den Modifizierungsprozess wurden die granulometrischen sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der silanisierten Partikel eingehend charakterisiert. Wichtig war dabei zu untersuchen wie sich die Oberflächenenergie nach der Silanisierung verändert hat und wie einheitlich und dick die erzeugte Beschichtung ist. Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie nach der Silanisierung

wurden Modell-Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von  $d_{50,3} = 491,3 \mu\text{m}$  verwendet. Dabei wurden statische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt und mit dem OWRK-Modell die freie Energie auf der Oberfläche berechnet. Die Ergebnisse zeigen eine Reduktion der Oberflächenenergie aller silanisierten Partikel, wobei nur ein geringer Einfluss der Silankonzentration auf die Ausprägung der Oberflächenenergie festgestellt wurde. Die niedrigste Oberflächenenergie von  $26 \text{ mJ/m}^2$  wurde nach der Behandlung mit PFOTES und die höchste ( $46,4 \text{ mJ/m}^2$ ) nach der Modifizierung mit CDMPS bestimmt. Der Grad der Oberflächenbelegung mit Silanen wurde mit Hilfe von Wasserdampf-Adsorptionsisothermen bewertet. Infolge der Substitution der auf der Glasoberfläche vorhandenen polaren OH-Gruppen durch nichtpolare Silan-Funktionalgruppen wurde die Wasseraufnahme der Glaspartikel deutlich, jedoch nicht vollständig, reduziert. Daraus lässt sich ableiten, dass keine vollständige Belegung der Oberfläche erreicht wurde. Durch den Vergleich der Wasseraufnahme vor und nach der Silanisierung wurde die effektive Silanbeschichtung als prozentuale Belegung der Oberfläche berechnet. Diese war bei den verschiedenen Silankonzentrationen unterschiedlich ausgeprägt, wobei die maximale Belegung bei 70 % (CDMPS 0,01 mol/l) und die Minimale bei 26 % (FPTS 0,035 mol/l) lag. Bei allen Silanen, außer PFOTES, wurde ein maximaler Bedeckungsgrad bei der niedrigsten Silankonzentration von 0,01 mol/l erreicht. Die theoretische Schichtdicke wurde mittels Kopplung von dynamischer Wasserdampfsorption (DVS) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Die berechneten Schichtdicken lagen für die verschiedenen Silane in der Größenordnung zwischen ca. 5 nm (PFOTES 0,025 mol/l) und 30 nm (CDMOS 0,025 mol/l). Dabei wurde festgestellt, dass mit zunehmender Silankonzentration bei allen Silanen die Homogenität der Beschichtung zerstört wird und die Schichtdicke erhöht wird. Dieser Effekt wird der großen Feuchteempfindlichkeit der Silane zugeschrieben, die aufgrund von Verunreinigungen aus der Atmosphäre zu einer Polymerisation der Silanketten führt. Dadurch wird die Effektivität der Bedeckung reduziert. Dieser Effekt ist bei höheren Silankonzentrationen stärker ausgeprägt, da mehr Reaktionseinheiten zur Verfügung stehen. Für die Erzeugung einer optimalen Oberflächenbedeckung sollte demnach die Silankonzentration möglichst klein gewählt werden.

Die Modifizierung der Oberflächenmorphologie wurde durch Beschichtung mit nanoskaligen Partikeln mittels Heterokoagulationsprozess erreicht. Dafür wurden drei Nanopartikelsysteme verwendet, wovon jedes für ein bestimmtes Modellkontaktverhalten steht:

- Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ): steifes Kontaktverhalten, niedriges Haftpotential aufgrund seiner relativ niedrigen Hamaker-Konstante ( $C_{\text{H,sls}} = 3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ),
- Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ): weiches Kontaktverhalten, großes Haftvermögen bedingt durch die hohe Hamaker-Konstante ( $C_{\text{H,sls}} = 12,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ),
- Polystyrol (PS): weiches, organisches Material mit rein elastischem Kontaktverhalten und niedrigem E-Modul ( $E = 1,7 \text{ GPa}$ ).

Die gewählten Nanopartikelsysteme wurden im Labormaßstab mittels Sol-Gel-Prozess analog zum Stöber-Prozess ( $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ ) und Emulsionspolymerisation (PS) hergestellt. Ausgehend vom Rumpf-Modell, welches für  $10 \mu\text{m}$  große Partikel ein Haftkraftminimum bei Rauigkeitsdurchmessern

von ca. 10 nm vorhersagt, wurden die Nanopartikelsysteme in diesem Größenbereich hergestellt. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, um die verschiedenen Arten von Nanopartikeln in vergleichbaren Größen zu produzieren. Die Partikelsysteme  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  wurden mit jeweils drei unterschiedlichen Durchmessern zwischen 11 und 20 nm hergestellt. Nur bei den Polystyrol-Partikeln war es nicht möglich Partikel in der Größenordnung des optimalen Rauigkeitsdurchmessers zu generieren. Diese wurden lediglich mit einem Durchmesser von  $d_{50,3} = 28$  nm hergestellt. Die Beschichtungsprozesse erfolgten mit 3 bzw. 5 Ma-% Nanopartikel bezogen auf die Trägerpartikelmasse. Bei der Beschichtung mit PS-Nanopartikeln wurde zusätzlich eine Beschichtung mit 8 Ma-% vorgenommen. Im Anschluss an die Modifizierung erfolgte eine ausführliche Charakterisierung der hergestellten Core-Shell-Partikelsysteme. Durch die Erhöhung des Massenanteils an Nanopartikeln während der Beschichtung wurde eine dichtere Gastpartikel-Schicht hergestellt. Durch thermogravimetrische Analyse der Glas-PS-Core-Shell-Systeme wurde festgestellt, dass ca. die Hälfte der für die Heterokoagulation zur Verfügung stehenden PS-Partikel auf die Glasoberfläche adsorbiert wurden. Durch eine Rasterelektronenmikroskop (REM)-Analyse der modifizierten Partikel wurden einige grundsätzliche Unterschiede in der Beschichtungsmorphologie festgestellt. Während die mit  $\text{SiO}_2$  beschichteten Glaspartikel eine vorwiegend glatte Beschichtung aus kleinen Primärpartikeln zeigten, wurde bei den mit  $\text{TiO}_2$  modifizierten Partikeln die Anwesenheit großer Agglomerat-Strukturen und eine sehr ungleichmäßige Verteilung der  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung beobachtet. Diese Unterschiede können den unterschiedlichen Reaktionsparametern während des Heterokoagulationsprozesses zugeschrieben werden. Um Glas- $\text{TiO}_2$  mit einer gleichmäßigeren Beschichtungsverteilung herzustellen, wurde zusätzlich eine in situ Beschichtung mit  $\text{TiO}_2$ -Rauigkeiten in zwei Lösungsmitteln (Toluol und 2-Propanol) vorgenommen. Dabei wurden zwei zusätzliche Typen von Glas- $\text{TiO}_2$ -Core-Shell-Partikeln hergestellt.

Bei den Glas-PS-Hybridpartikeln wurde eine einheitliche Verteilung der Nanopartikel bei niedrigen Massenanteilen beobachtet, wobei bei der Erhöhung des Massenanteils an Nanopartikeln während der Modifizierung die Gleichmäßigkeit der Beschichtung zerstört wurde.

Das zweite wesentliche Ziel dieser Arbeit - die Untersuchung des Einflusses der Oberflächenmodifizierung auf die Fließeigenschaften der kohäsiven Glaspartikel - wurde mit Hilfe der direkten Scherversuche (Schulze Ringschergerät und Scherzelle Typ XS-SV3) erreicht. Es konnte so die wesentliche Frage beantwortet werden, ob die Steuerung der Oberflächenenergie eine ebenso effektive Methode zur Verbesserung des Fließverhaltens kohäsiver Pulver ist, oder die auf diese Weise erreichte Reduktion der Wechselwirkungskräfte nicht stark genug ist, um die Fließfähigkeit dieser Pulver zu verbessern. Bei diesen Untersuchungen wurde eine fließverbessernde Wirkung aller Silane nachgewiesen, die auf die herabgesetzten Van-der-Waals-Kräfte aufgrund der reduzierten Oberflächenenergie zurückgeführt werden kann. Allerdings ist die Wirkung der Silane als Fließhilfsmittel stark konzentrationsabhängig. Die effektivste fließverbessernde Wirkung wurde bei der niedrigsten Silankonzentration (0,01 mol/l) beobachtet und hat mit Erhöhung der Konzentration nachgelassen. Die Silane führen zwar zu einer Reduzierung der Oberflächenenergie, was sich positiv

auf das Fließverhalten der silanisierten Pulver auswirkt, die Silanketten können jedoch während der Schervorgänge gegenseitig ineinander eindringen und sich verhaken. Diese Verhakungseffekte der Silanreste wiederum führen zu einer Verschlechterung der Fließfähigkeit. Dieser Effekt ist beim langkettigen PFOTES deutlich zu beobachten, bei dem trotz der sehr niederenergetischen Oberfläche eine schlechtere Fließfähigkeit bestimmt wurde als bei den mit dem kurzkettigen FPTS modifizierten Glaspartikeln. Daraus kann geschlossen werden, dass die Oberflächenenergie nicht der einzige Parameter ist, der sich auf das Fließverhalten der silanisierten Partikel auswirkt. Es hängt vielmehr von einer Kombination der Parameter ab. Obwohl die dickeren Silan-Schichten von mehr als 10 nm zu einer erhöhten Hydrophobizität der behandelten Partikel führen und auf diese Weise auch die Oberflächenenergie reduziert wird, sollte bevorzugt eine dünne Silanbeschichtung genutzt werden, um eine möglichst effiziente fließverbessernde Wirkung der hydrophoben Silane zu erzielen.

Durch die Messung der Fließfähigkeit der Glaspartikel mit modifizierter Oberflächenmorphologie konnten die nächsten zentralen Fragen beantwortet werden: Ist allein die Größe der Nanopartikel entscheidendes Merkmal, das die Nanopartikel zum Fließhilfsmittel macht, oder spielt die chemische Natur der Partikel eine ebenso wichtige Rolle? Können auch organische Nanopartikel als Fließhilfsmittel eingesetzt werden und hat das Kontaktverhalten der Nanorauigkeiten einen Einfluss auf die Eigenschaften der Nanopartikel als Fließhilfsmittel?

Es wurde gefunden, dass sowohl die  $\text{SiO}_2$ - als auch die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel die Fließfähigkeit des kohäsiven Glassubstrates verbessern und dass dabei nicht das Kontaktverhalten des Nanopartikel-Materials die wesentliche Rolle spielt, sondern der Rauigkeitsdurchmesser den entscheidenden Einfluss hat. Liegt ein kleiner Rauigkeitsdurchmesser (ca. 12 nm) vor, ist sogar ein kohäsives Material mit einem weichen Kontaktverhalten wie  $\text{TiO}_2$  in der Lage, die Fließfähigkeit zu verbessern. Mit der Erhöhung der Rauigkeitsdurchmesser ( $> 40$  nm) wird der Einfluss des Kontaktverhaltens der Rauigkeiten größer. Mit wachsender Belastung der Partikel können die Rauigkeiten abgeplattet werden, wodurch die Kontaktfläche zwischen den Rauigkeiten steigt, die Oberflächenwechselwirkungen intensiviert werden und so die Fließfähigkeit reduziert wird. Durch die Herstellung dünner, glatter Schichten aus  $\text{TiO}_2$  konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Morphologie der Oberflächenbeschichtung einen erheblichen Einfluss auf die Adhäsion ausübt. Eine Beschichtung aus ein und demselben Stoff kann je nach ihrer Gestaltung gleichzeitig die Adhäsion reduzieren oder intensivieren, wie am Beispiel des Titandioxids gezeigt wurde.

Bei der Untersuchung der Glas-Polystyrol-Core-Shell-Partikel wurde keine fließverbessernde Wirkung der PS-Nanopartikel nachgewiesen. Im Gegenteil, die mit PS modifizierten Glaspartikel sind spürbar kohäsiver im Vergleich zu den reinen, unbehandelten Glaspartikeln. Untersuchungen der isostatischen Zugfestigkeit dieser Partikel haben aber gezeigt, dass die PS-Nanopartikel die Haftkräfte zwischen den Glaspartikeln reduzieren. Aufgrund des niedrigen E-Moduls können allerdings die PS-Rauigkeiten leicht deformiert werden, was zu einer starken Vergrößerung der Kontaktfläche führt und eine immense Erhöhung der Haftkräfte ( $F_H > 2 \mu\text{N}$ ) zur Folge hat. Daraus kann abgeleitet werden, dass

sogar organische Nanopartikel die Adhäsion zwischen den beschichteten Substraten reduzieren können, sich aber aufgrund des niedrigen E-Moduls nicht als Fließhilfsmittel eignen.

Mit Hilfe eines modell-gestützten Mikro-Makro-Überganges wurden die mikromechanischen Eigenschaften der oberflächenmodifizierten Glaspartikel bestimmt, was zu einem besseren Verständnis der makroskopischen Fließeigenschaften beigetragen hat.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen lässt sich die letzte zentrale Frage dieser Arbeit beantworten: Ist es möglich, durch maßgeschneiderte Oberflächenmodifizierung eine Kombination zwischen der Einstellung neuer Funktionalitäten und einem kontrollierten Haftvermögen zwischen den Partikeln zu erreichen? Ja, es ist möglich durch eine maßgeschneiderte Gestaltung der Oberflächenmodifizierung Partikel mit veränderten Funktionalitäten und regulierten Hafteigenschaften herzustellen. Solche Partikel haben ein großes Anwendungspotential, weil sie direkt den Prozessanforderungen angepasst werden können. So können beispielsweise die hydrophoben Glaspartikel für die Herstellung selbstreinigender Oberflächen und die mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten Partikel als Photokatalysator für die Abwasserreinigung verwendet werden.

Durch die Analyse des Fließverhaltens wurden eine Reihe von Erkenntnissen gewonnen, zugleich aber auch neue Fragen aufgeworfen. Für eine industrielle Anwendung wäre es von Bedeutung, die Langzeitstabilität der hergestellten Beschichtungen zu untersuchen, und ob mechanische Beanspruchung zum Abrieb oder zur Abtragung der Modifizierungsschichten führt. Ebenso interessant und unabdingbar sind Untersuchungen zur Zeitverfestigung der hergestellten Partikel, die durch lange Lagerungszeiten in Bunkern und Silos auftreten können und die Handhabung kohäsiver Pulver erschweren.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] J.M. Valverde, A. Castellanos, Fluidization of nanoparticles: A simple equation for estimating the size of agglomerates, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 296–304.
- [2] J. Tomas, Produkteigenschaften ultrafeiner Partikel: Mikromechanik, Fließ- und Kompressionsverhalten kohäsiver Pulver, Hirzel, Stuttgart, Leipzig, 2009.
- [3] C.C. Xu, H. Zhang, J. Zhu, Improving flowability of cohesive particles by partial coating on the surfaces, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 87 (2009) 403–414.
- [4] H. Schubert, Grundlagen des Agglomerierens, *Chemie Ingenieur Technik* 51 (1979) 266–277.
- [5] H.C. Hamaker, The London—van der Waals attraction between spherical particles, *Physica* 4 (1937) 1058–1072.
- [6] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, 3rd ed., Academic Press, Burlington, MA, 2011.
- [7] E. M. Lifshitz, The theory of molecular attractive forces between solids, *Journal of Experimental and Theoretical Physics USSR* (1955) 94–110.
- [8] H. Rumpf, Die Wissenschaft des Agglomerierens, *Chemie Ingenieur Technik* 46 (1974) 1–11.
- [9] M. Schumann, Einfluss von Adsorptionsschichten auf die Fließigenschaften feiner Schüttgüter, 2009.  
<http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/2143/VerfahrenstechnikSchumannMattias171221.pdf> [abgerufen am 15.05.2016].
- [10] D. Schulze, Pulver und Schüttgüter: Fließigenschaften und Handhabung, 2nd ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [11] H. Schubert, *Mechanische Verfahrenstechnik: Mit 36 Tabellen*, 3rd ed., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- [12] A.W. Jenike, Storage and flow of solids, *Engng. Exp. Station, Bull. No. 123*, Univ. Utah, 1964.
- [13] J. Tomas, Zur Produktgestaltung kohäsiver Pulver – Mechanische Eigenschaften, Kompressions- und Fließverhalten, *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003) 651–661.
- [14] ASTM Standard D6128 (2006), Standard Test Method for Shear Testing of Bulk Solids Using the Jenike Shear Cell, ASTM International. <https://www.astm.org>.
- [15] F. Jung, Der Culmannsche und der Mohrsche Kreis, In: *Österreichisches Ingenieur-Archiv* (ISSN 0369-7819), Band 1, Heft 4-5, S. 408-410, 1946/47.
- [16] D. Schulze, Untersuchungen zur gegenseitigen Beeinflussung von Silo und Austragorgan. Dissertation, 1991, Braunschweig.
- [17] J. Tomas, Zur Mechanik trockener kohäsiver Schüttgüter, *Schüttgut [Clausthal-Zellerfeld]* (2002) 522–537.
- [18] O. Molerus, *Schüttgutmechanik: Grundlagen und Anwendungen in der Verfahrenstechnik*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [19] J. Tomas, Zur Verfestigung von Schüttgütern - Mikroprozesse und Kinetikmodelle, *Chemie Ingenieur Technik* 69 (1997) 455–467.
- [20] J. Tomas, Particle Adhesion Fundamentals and Bulk Powder Consolidation, *KONA* 18 (2000) 157–169.
- [21] J. Tomas, Modellierung des Fließverhaltens von Schüttgütern auf der Grundlage der Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln und Anwendung bei der Auslegung von Bunkeranlagen: Diss. B (Habilitation), TU Bergakademie Freiberg, 1991.
- [22] J. Tomas, Assessment of Mechanical Properties of Cohesive Particulate Solids. Part 2: Powder Flow Criteria, *Particulate Science and Technology* 19 (2001) 111–129.
- [23] J. Tomas, Product Design of Cohesive Powders – Mechanical Properties, Compression and Flow Behavior, *Chemical Engineering & Technology* 27 (2004) 605–618.

- [24] J. Tomas, Fundamentals of cohesive powder consolidation and flow, *Granular Matter* 6 (2004) 75–86.
- [25] S. Kleinschmidt, J. Tomas, Verbesserung der Fließfähigkeit feiner kohäsiver Pulver durch nanoskalige Fließhilfsmittel, *Chemie Ingenieur Technik* 81 (2009) 717–733.
- [26] J. Tomas, Assessment of Mechanical Properties of Cohesive Particulate Solids. Part 1: Particle Contact Constitutive Model, *Particulate Science and Technology* 19 (2001) 95–110.
- [27] D. Geldart, Types of gas fluidization, *Powder Technology* 7 (1973) 285–292.
- [28] A. Haack, J. Tomas, Untersuchungen zum Dämpfungsverhalten hochdispenser, kohäsiver Pulver, *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003) 1646–1649.
- [29] R. D. van de Grampel, W. Ming, A. Gildenpfennig, van Gennip, W J H, J. Laven, J.W. Niemantsverdriet, H.H. Brongersma, G. de With, R. van der Linde, The outermost atomic layer of thin films of fluorinated polymethacrylates, *Langmuir* 20 (2004) 6344–6351.
- [30] I.M. Grimsey, J.C. Feeley, P. York, Analysis of the surface energy of pharmaceutical powders by inverse gas chromatography, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 91 (2002) 571–583.
- [31] J. Vojtěchovská, L. Kvítek, Surface energy - Effects of physical and chemical surface properties, *Chemica* (2005) 25–48.
- [32] K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts, Surface Energy and the Contact of Elastic Solids, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical* (1971) 301–313.
- [33] B. Derjaguin, V. Muller, Y. Toporov, Effect of contact deformations on the adhesion of particles, *Journal of Colloid and Interface Science* 53 (1975) 314–326.
- [34] R. Horn, J. Israelachvili, F. Pribac, Measurement of the deformation and adhesion of solids in contact, *Journal of Colloid and Interface Science* 115 (1987) 480–492.
- [35] F.M. Fowkes, Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids I, *The Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 2538–2541.
- [36] M.J. Schwuger, *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Thieme, Stuttgart [u.a.], 1996.
- [37] F. London, The general theory of molecular forces, *Transactions of the Faraday Society* 33 (1937) 8b.
- [38] Kibron Inc., The World Leader in Surface Tension Instrumentation, <http://www.kibron.com/surface-tension/measurement-techniques>, [abgerufen am 16 07 2013].
- [39] F.M. Etzler, Determination of the Surface Free Energy of Solids, *Reviews of Adhesion and Adhesives* 1 (2013) 3–45.
- [40] B. Arkles, Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification, Gelest, Inc. (2006) 1–76.
- [41] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, The Royal Society London* 1805 65–87.
- [42] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science* 13 (1969) 1741–1747.
- [43] W. Rabel, Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren, *Farbe und Lack* 997–1005.
- [44] F.M. Fowkes, Calculation of work of adhesion by pair potential summation, *Journal of Colloid and Interface Science* 28 (1968) 493–505.
- [45] R. Blossey, Self-cleaning surfaces — virtual realities, *Nature Materials* 2 (2003) 301–306.
- [46] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (1936) 988–994.
- [47] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944) 546.

- [48] I.P. Parkin, R.G. Palgrave, Self-cleaning coatings, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 1689.
- [49] A. Marmur, The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability, *Langmuir* 20 (2004) 3517–3519.
- [50] Y.T. Cheng, D.E. Rodak, C.A. Wong, C.A. Hayden, Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves, *Nanotechnology* 17 (2006) 1359–1362.
- [51] K.L. Mittal, *Silanes and other coupling agents*, VSP, Leiden, 2007.
- [52] K.L. Mittal, *Silanes and other coupling agents*, VSP, Leiden, 2009.
- [53] N. Yoshino, T. Sato, K. Miyao, M. Furukawa, Y. Kondo, Synthesis of novel highly heat-resistant fluorinated silane coupling agents, *Journal of Fluorine Chemistry* 127 (2006) 1058–1065.
- [54] F. Zhang, K. Sautter, A.M. Larsen, D.A. Findley, R.C. Davis, H. Samha, M.R. Linford, Chemical Vapor Deposition of Three Aminosilanes on Silicon Dioxide: Surface Characterization, Stability, Effects of Silane Concentration, and Cyanine Dye Adsorption, *Langmuir* 26 (2010) 14648–14654.
- [55] A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, H. Sugimura, K. Hayashi, H. Shirayama, O. Takai, Amino-terminated self-assembled monolayer on a SiO<sub>2</sub> surface formed by chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19 (2001) 1812.
- [56] I. Gelest, *Silanes, Silicone, Metal-Organic Compounds* by Gelest, Inc., 1999-2013. [http://www.gelest.com/gelest/forms/GeneralPages/Applications/chemical\\_vapor\\_deposition.aspx](http://www.gelest.com/gelest/forms/GeneralPages/Applications/chemical_vapor_deposition.aspx) [abgerufen am 15.03.2016].
- [57] P. van der Voort, E.F. Vansant, Silylation of the Silica Surface A Review, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 19 (1996) 2723–2752.
- [58] M.E. McGovern, K.M.R. Kallury, M. Thompson, Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane, *Langmuir* 10 (1994) 3607–3614.
- [59] E. F. Vansant, P. van der Voort, K.C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Elsevier, Amsterdam, New York, 1995.
- [60] L. Forny, I. Pezron, K. Saleh, P. Guigon, L. Komunjer, Peculiar absorption of water by hydrophobized glass beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 270-271 (2005) 263–269.
- [61] K. Shirai, Y. Yoshida, Y. Nakayama, M. Fujitani, H. Shintani, K. Wakasa, M. Okazaki, J. Snauwaert, B. van Meerbeek, Assessment of decontamination methods as pretreatment of silanization of composite glass fillers, *Journal of Biomedical Materials Research* 53 (2000).
- [62] B. Kasemo, J. Lausmaa, *Biomaterial and implant surfaces: On the role of cleanliness, contamination, and preparation procedures*, *Journal of Biomedical Materials Research* 22 (1988) 145-158.
- [63] J. Cras, C. Rowe-Taitt, D. Nivens, F. Ligler, Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization, *Biosensors and Bioelectronics* 14 (1999) 683–688.
- [64] M.P. Groover, *Fundamentals of modern manufacturing: Materials, processes, and systems*, 4th ed., J. Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2010.
- [65] R. Wilson, D.J. Schiffrin, Use of fluoescamine for the spectrofluorimetric investigation of primary amines on silanized glass and indium tin oxide-coated glass, *Analyst* 120 (1995) 175.
- [66] Q. Chen, S.C. Bae, S. Granick, Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice, *Nature* 469 (2011) 381–384.
- [67] R. Iyer, A. Niroomand, Method to clean substrate and improve photoresist profile, *Google Patents*, 2002. <https://www.google.ch/patents/US6383723>.
- [68] C.M. Halliwell, A.E.G. Cass, A Factorial Analysis of Silanization Conditions for the Immobilization of Oligonucleotides on Glass Surfaces, *Analytical Chemistry* 73 (2001) 2476–2483.

- [69] T. Cremer, *Ionic liquid bulk and interface properties: Electronic interaction, molecular orientation and growth characteristics*, Springer, Cham, New York, 2013.
- [70] I. Zimmermann, M. Eber and K. Meyer, *Nanomaterials as Flow Regulators in Dry Powders*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (2004) 51–102.
- [71] K. Meyer, *Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel*, Dissertation, Universität Würzburg, 2003.
- [72] A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [73] D.J. Gunn, M.S. Murthy, *Kinetics and mechanisms of precipitations*, *Chemical Engineering Science* 27 (1972) 1293–1313.
- [74] A. Mersmann, *Crystallization and precipitation*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 38 (1999) 345–353.
- [75] M. Kahlweit, *Über die Alterung von Niederschlägen durch Umlösung (Ostwald -Reifung)*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 36 (1963) 292–298.
- [76] J.-E. Roth, *Grenzflächeneffekte bei der Fest/Flüssig-Trennung*, *Chemie Ingenieur Technik* 63 (1991) 104–115.
- [77] A.D. Jenkins, P. Kratochvíl, R.F.T. Stepto, U.W. Suter, *Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)*, *Pure and Applied Chemistry* 68 (1996).
- [78] F.G. Lliambas, L. Bouyssieres, A. López Agudo, *Preparation and characterization by electrophoretic migration of TiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic supports*, *Applied Catalysis* 65 (1990) 45–52.
- [79] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie. 2. Auflage*, Springer Verlag Berlin 1977, *Physik in Unserer Zeit* 9 (1978) 94–95.
- [80] L. Reimer, *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, Springer, Berlin, New York, 1998.
- [81] DataPhysics Instruments GmbH, *Applikationsbericht 12: Kontaktwinkelbestimmung durch verschiedene Methoden der Konturauswertung*.
- [82] J. Panzer, *Components of solid surface free energy from wetting measurements*, *Journal of Colloid and Interface Science* 44 (1973) 142–161.
- [83] H.J. Busscher, A. van Pelt, P. de Boer, H.P. de Jong, J. Arends, *The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids*, *Colloids and Surfaces* 9 (1984) 319–331.
- [84] Malvern Instruments Limited, *Zetasizer Nano User Manual MAN0485 Issue 1.1 April 2013*. <http://www.malvern.com/de/Assets/Zetasizer-Nano-user-manual-English-MAN0485-1-1.pdf> [abgerufen am 24.08.2016].
- [85] P.W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2014.
- [86] ASTM D 6773, D18 Committee 2008, *Test Method for Bulk Solids: Standard Shear Test Method for Bulk Solids Using the Schulze Ring Shear Tester*, ASTM International (West Conshohocken, PA, 2008).
- [87] EFCE Working Party on the Mechanics of Particulate Solids, *Standard Shear Testing Technique for Particulate Solids Using the Jenike Shear Cell*, Institution of Chemical Engineers, 1989.
- [88] *Fachgruppe Flachglasindustrie : Bundesverband Glasindustrie e.V., Kalknatrongläser*. <http://www.bvglas.de/der-verband/struktur-organisation/fachgruppe-flachglasindustrie/> [abgerufen am 27.05.2016].
- [89] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- [90] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968) 62–69.

- [91] G. Kolbe, Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1956.
- [92] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski, Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction, *Journal of Non-Crystalline Solids* 104 (1988) 95–106.
- [93] H.-C. Wang, C.-Y. Wu, C.-C. Chung, M.-H. Lai, T.-W. Chung, Analysis of Parameters and Interaction between Parameters in Preparation of Uniform Silicon Dioxide Nanoparticles Using Response Surface Methodology, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 8043–8048.
- [94] J. Winkler, Titandioxid: Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz, 2nd ed., Vincentz Network, Hannover, 2013.
- [95] D. Vorkapic, T. Matsoukas, Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 2815–2820.
- [96] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, 2nd ed., Hanser, Carl, München, 2014.
- [97] G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2004.
- [98] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [99] W.D. Harkins, A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization 1, *Journal of the American Chemical Society* 69 (1947) 1428–1444.
- [100] W.V. Smith, R.H. Ewart, Kinetics of Emulsion Polymerization, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 592.
- [101] C.S. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Progress in Polymer Science* 31 (2006) 443–486.
- [102] D.M. Farrar, The use of vapour-pressure and moisturecontent measurements to deduce the internal and external surface area of soil particles, *Journal of Soil Science* 14 (1963) 303–321.
- [103] D.M. Lemal, Perspective on fluorocarbon chemistry, *The Journal of organic chemistry* 69 (2004) 1–11.
- [104] E. Lindner, E. Arias, Surface free energy characteristics of polyfluorinated silane films, *Langmuir* 8 (1992) 1195–1198.
- [105] T. Pluta, A.J. Sadlej, R.J. Bartlett, Polarizability of OH<sup>-</sup>, *Chemical Physics Letters* 143 (1988) 91–96.
- [106] J. Teixeira-Dias, J.N. Murrell, The calculation of electric polarizabilities of hydrocarbons with particular attention to the bond-additive property, *Molecular Physics* 19 (2006) 329–335.
- [107] L.T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173 (2000) 1–38.
- [108] K.D. Lork, K.K. Unger, J.N. Kinkel, Role of the functional group in n-octydimethylsilanes in the synthesis of C8 reversed-phase silica packings for high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* 352 (1986) 199–211.
- [109] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [110] M. Fuji, H. Fujimori, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, Wettability of Glass-Bead Surface Modified by Trimethylchlorosilane, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 10498–10504.
- [111] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH, Weinheim, 1988.
- [112] W.A. Zisman, *Friction, durability and wettability properties of monomolecular films solids*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York/Princeton, 1959.
- [113] E. Xanthakis, J. van Ruud Ommen, L. Ahrné, Flowability characterization of nanopowders, *Powder Technology* 286 (2015) 156–163.
- [114] K. Mader-Arndt, Z. Kutelova, J. Tomas, Microscopic Particle Contact Adhesion Models and Macroscopic Behavior of Surface Modified Particles, in: K.L. Mittal, R. Jaiswal (Eds.), *Adhesion and adhesives: fundamental and applied aspects*, Particle adhesion and removal,

- Wiley/Scrivener, Hoboken, New Jersey, Salem, Massachusetts, 2014, 105–155.
- [115] C. Jentsch, *Angewandte Chemie für Ingenieure*, BI-Wiss.-Verl., Mannheim, Wien, Zürich, 1990.
- [116] Evonik Industries, SIPERNAT® Spezialkieselsäure und AEROSIL® pyrogene Kieselsäure als Fließhilfsmittel und Antibackmittel: Technische Information 1351.  
<https://www.google.de/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=Flie%C3%9Fhilfsmittel> [abgerufen am 17.10.2016].
- [117] HÜTTE - Das Ingenieurwissen, 34. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [118] S.C. Brown, Y.I. Rabinovich, I.U. Vakarelski, P. Sharma, B.M. Moudgil, Evaluation of the Mechanical and Tribological Properties of Self-Assembled Surfactant, Nanostructures Using Atomic Force Microscopy, V.M. Starov (Ed.), in: *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects*, 1057–1071.

## 9. Anhang

### 9.1 Spezifische Oberfläche der silanisierten Partikel

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse für die spezifischen Oberflächen der silanisierten Partikel dargestellt.

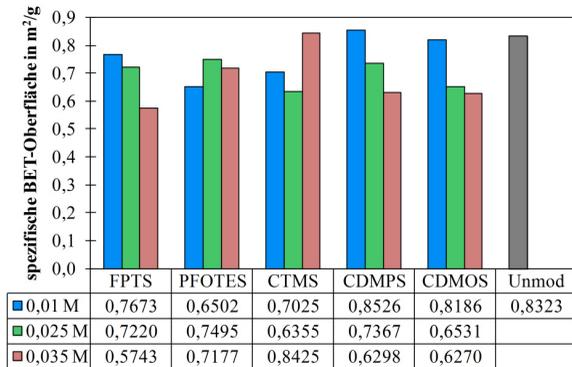


Abbildung A 1. Spezifische Oberfläche der silanisierten Partikel

### 9.2 Zeta-Potential als Funktion des pH-Wertes

In diesem Abschnitt ist der Verlauf des Zeta-Potentials der Gast- und Träger-Partikel als Funktion des pH-Wertes dargestellt.

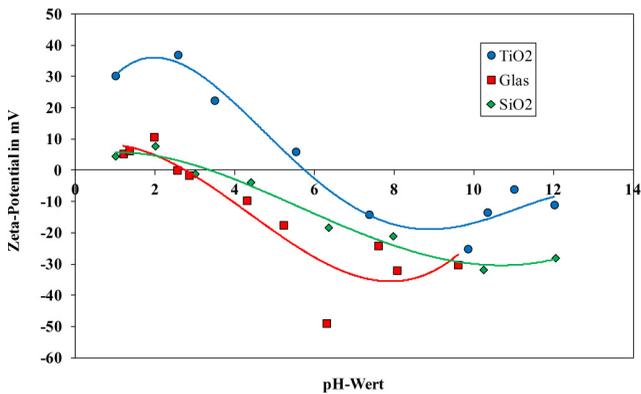
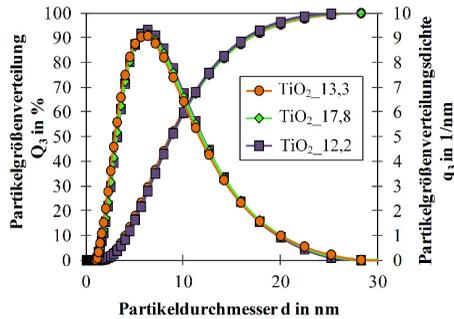


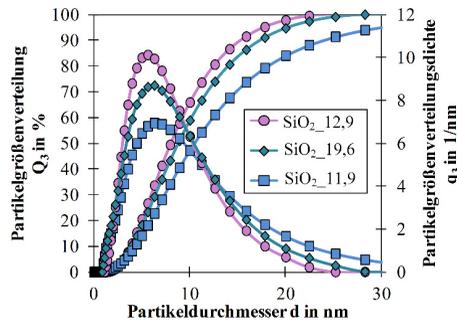
Abbildung A 2. Abhängigkeit des Zeta-Potentials von dem pH Wert und Ladungsnullpunkt der Gastpartikelsysteme

## 9.2 Partikelgrößenverteilungen der Core-Shell-Partikel

In diesem Abschnitt sind die Größenverteilungen mittels der Heterokoagulation der mit 3 Ma-% an Shell-Partikeln hergestellten Core-Shell-Partikel.



**Abbildung A 3.** Partikelgrößenverteilung der mit 3 Ma-% hergestellten Glas-TiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel ( $d_{50,3-TiO_2_{13,3}} = 8,69 \mu\text{m}$ ;  $d_{50,3-TiO_2_{17,8}} = 8,76 \mu\text{m}$ ;  $d_{50,3-TiO_2_{12,2}} = 8,79 \mu\text{m}$ )



**Abbildung A 4.** Partikelgrößenverteilung der mit 3 Ma-% hergestellten Glas-SiO<sub>2</sub>-Core-Shell-Partikel ( $d_{50,3-SiO_2_{12,9}} = 8,03 \mu\text{m}$ ;  $d_{50,3-SiO_2_{19,6}} = 8,82 \mu\text{m}$ ;  $d_{50,3-SiO_2_{11,9}} = 10,51 \mu\text{m}$ )

### 9.3 REM-Aufnahme von Glas-PS-Core-Shell-Partikeln

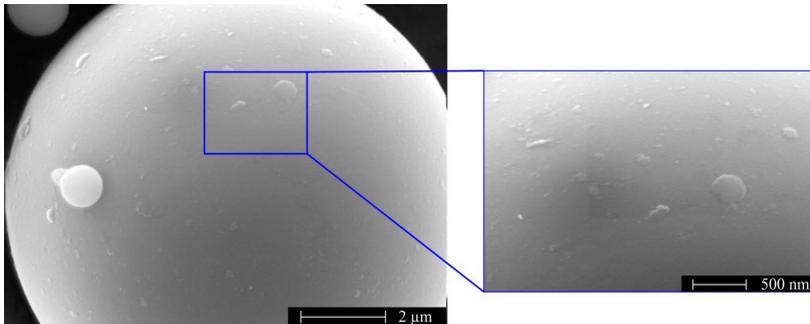


Abbildung A 5. REM-Aufnahme der Glaspartikel, beschichtet mit Polystyrol-Nanopartikeln vor der Reinigung mittels Säulenchromatografie

### 9.4 Kompressionsfunktion der silanisierten Glaspartikel

In diesem Abschnitt ist die Kompressionsfunktion der silanisierten Glaspartikel dargestellt, die die Veränderung der Schüttgutdichte mit steigender Pulververfestigung beschreibt.

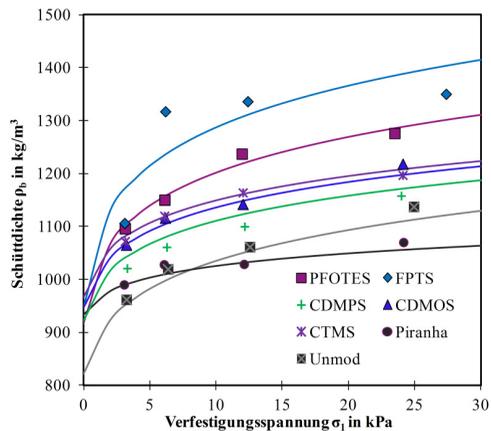


Abbildung A 6. Kompressionsfunktion der Glaspartikel, modifiziert mit einer Silankonzentration von 0,01 mol/l

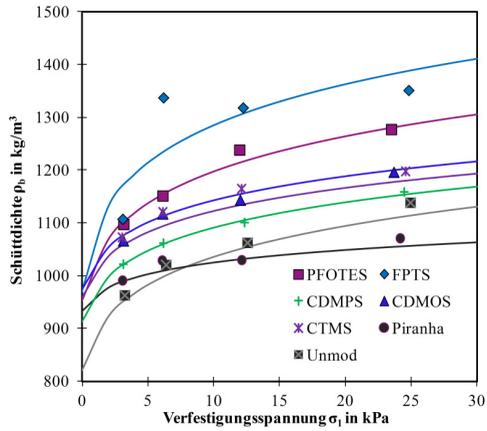


Abbildung A 7. Kompressionsfunktion der Glaspartikel, modifiziert mit einer Silankonzentration von 0,025 mol/l

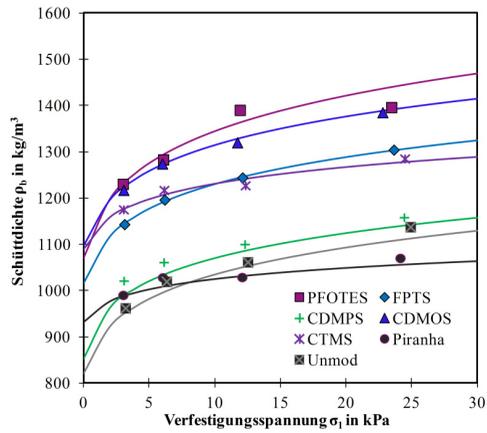


Abbildung A 8. Kompressionsfunktion der Glaspartikel, modifiziert mit einer Silankonzentration von 0,025 mol/l

# CURRICULUM VITAE

## PERSÖNLICHE ANGABEN

Name: Zinaida Ivanova Todorova  
(geb. Kutelova)

Geburtsdatum / -ort: 11.04.1988 / Kardzhali, Bulgarien

Familienstand: verheiratet

Staatsangehörigkeit: Bulgarisch

## BERUFLICHER UND WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG

04/2017 – 08/2017 Weiterbildung Integrierte Managementsysteme (Qualitätsmanagement, Umweltmanagement, Projektmanagement), TÜV SÜD Akademie

11/2011 – 12/2016 Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Doktorandin am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

07/2009 – 10/2009 Praktikum am Otto Schott Institut für Glaschemie, Friedrich Schiller Universität, Jena

10/2010 – 10/2011 Masterstudium Verfahrenstechnik an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie Sofia (UCTM) - Doppeldiplom von UCTM-Sofia und Technische Universität Hamburg-Harburg, Thema der Masterarbeit: „Untersuchung der Trockenzerkleinerung von Salzen“ verfasst am Institut für Verfahrenstechnik an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

09/2006 – 10/2010 Bachelor Studium Verfahrenstechnik an der Universität für Chemische Technologie und Metallurgie Sofia (UCTM) - Doppeldiplom von UCTM-Sofia und Technische Universität Hamburg-Harburg, Thema der Bachelorarbeit: „Optimierung der Fällung von nanoskaligem Bariumsulfat“ verfasst am Institut für Verfahrenstechnik, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

09/2001 – 05/2006 Fremdsprachengymnasium “Christo Botev”, Kardzhali, Bulgarien  
Absolviert mit Deutschem Sprachdiplom Stufe II, Abitur 1,0

## Publikationsliste und Konferenzbeiträge

### *Buchbeiträge (peer-reviewed)*

1. **Z. Kutelova**, H. Mainka, K. Mader, W. Hintz, J. Tomas, *Glass spheres: Functionalization, surface modification and mechanical properties*, in: Surface Effects in Solid Mechanics, H. Altenbach and N.F. Morozov (Eds.), Springer, Heidelberg, 2013, 95-104, ISBN 978-3-642-35782-4
2. K. Mader-Arndt, **Z. Kutelova**, J. Tomas, *Microscopic Particle Contact Adhesion Models and Macroscopic Behavior of Surface Modified Particles*, in: Particle adhesion and removal, K.L. Mittal and R. Jaiswal (Eds.), Scrivener Publishing, Beverley, 2015, 105-156, ISBN: 978-1-118-83153-3

### *Journalbeiträge (peer-reviewed)*

1. K. Mader-Arndt, **Z. Kutelova**, R. Fuchs, J. Meyer, T. Staedler, W. Hintz, J. Tomas, *Single particle contact versus particle packing behavior: model based analysis of chemically modified glass particles*, Granular Matter 16 (3), 2014, 359–375, DOI 10.1007/s10035-013-0478-9
2. C. Knoop, **Z. Todorova**, J. Tomas, U. Fritsching, *Agglomerate fragmentation in sound-induced oscillating gaseous atmospheres*, Powder Technology 291, 214-222, 2015, DOI 10.1016/j.powtec.2015.12.038
3. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Improvement of the flowability of cohesive glass particles by surface modification*, 12<sup>th</sup> International Conference on Bulk Materials Storage, Handling and Transportation (ICBMH 2016 Darwin/Australia) The. Barton, ACT: Engineers Australia, 2016, 325-334, ISBN: 9781922107886

### *Konferenzbände*

1. **Z. Kutelova**, W. Hintz, J. Tomas, *Surface modification of spherical glass beads*, Proceedings Summer School GRK 1554, 2012, Berlin
2. **Z. Kutelova**, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Functionalization and surface modification of spherical glass beads*, 7<sup>th</sup> International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, 10. - 13. September 2012 Friedrichshafen, Deutschland, 6 Seiten
3. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Flowability alteration of surface modified particles*, Winter Workshop Proceedings, November 2015, 6 Seiten

### *Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen*

1. **Z. Kutelova**, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Surface modification and functionalization of spherical glass beads by the process of silanization*, ANQUE International Congress of Chemical Engineering, Sevilla, Spanien, 24-27.06.2012

2. **Z. Kutelova**, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Glass spheres: Functionalization, and surface modification*, 8<sup>th</sup> European Solid Mechanics Conference EMCS, Graz, Österreich, 9-13.07.2012
3. **Z. Kutelova**, K. Mader-Arndt, J. Tomas, *Einzelpartikelkontakt vs. Partikelpackung*, ProcessNet Jahrestreffen der Fachgruppe Agglomerations- und Schüttguttechnik, Weimar, 04.03.2013
4. K. Mader-Arndt, **Z. Kutelova**, J. Tomas, *Measurement of the micro mechanical material properties of glass particles using atomic force microscope, nanoindentation and compression tests*, The 7<sup>th</sup> World Congress on Particle Technology WCPT, Peking, China, 19-22.05.2014
5. **Z. Kutelova**, W. Hintz, J. Tomas, *Flowability of Surface Modified Cohesive Glass Particles*, The 7<sup>th</sup> World Congress on Particle Technology WCPT, Peking, China, 19-22.05.2014
6. **Z. Kutelova**, W. Hintz, J. Tomas, *Surface modification of cohesive glass powders to alter their contact properties*, 21<sup>nd</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014, Prague, 23-27.08.2014
7. K. Mader-Arndt, **Z. Kutelova**, J. Tomas, *Determination of the micromechanical material properties of glass beads via: Atomic force microscopy, nanoindentation and compression tests*, 21<sup>nd</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014, Prague, 23-27.08.2014
8. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Coating of cohesive glass particles to alter the interparticle interactions*, 8<sup>th</sup> International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids 2015, Tel Aviv, Israel, 3 - 7.05.2015
9. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Improvement of the Flowability of Cohesive Glass Particles by Surface Modification*, The 12<sup>th</sup> International Conference on Bulk Materials Storage, Handling and Transportation (ICBMH 2016), Darwin, Australien, 11-14.07.2016
10. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Coating of Cohesive Glass Particles to Alter the Interparticle Interactions*, Internal Symposium at the Department of Chemical Engineering, Monash University, Melbourne, Australien, 18.07.2016
11. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Flowability alteration of surface modified cohesive glass particles*, 22<sup>nd</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2016, Prague, 28-31.08.2016

*Posterpräsentationen auf nationalen und internationalen Konferenzen*

1. **Z. Kutelova**, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Oberflächenmodifizierung und Funktionalisierung von Glaspartikeln*, ProcessNet Jahrestreffen der Fachgruppen Agglomerations- und Schüttguttechnik & Kristallisation, Wittenberg, 5-6.03.2012
2. **Z. Kutelova**, H. Mainka, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Functionalization and surface modification of spherical glass beads*, 7<sup>th</sup> International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids, Friedrichshafen, 10-13.09.2012
3. **Z. Kutelova**, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Functionalization and modification of glass particles*, PARTEC – International Congress on Particle Technology, Nürnberg, 24.04.2013

4. **Z. Kutelova**, K. Mader-Arndt, W. Hintz, J. Tomas, *Modification of the contact properties of cohesive glass beads*, Anniversary Scientific Conference with International Participation “60 Years University of Chemical Technology and Metallurgy”, Sofia, Bulgarien, 04-05.06.2013
5. **Z. Kutelova**, W. Hintz, J. Tomas, *Modifizierung der Kontakteigenschaften von kohäsiven Glaspulvern*, ProcessNet Jahrestreffen der Fachgruppen Agglomerations- und Schüttguttechnik, Magdeburg, 10-12.03.2014
6. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Herstellung von Glas-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Core-Shell Partikeln und Bestimmung von deren makroskopischen Fließ- und mikroskopischen Kontakteigenschaften*, ProcessNet Jahrestreffen der Fachgruppen Agglomerations- und Schüttguttechnik, Magdeburg, 16-18.03.2015
7. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Surface modification of cohesive glass particles to alter their contact properties*, 10<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering ECCE, Nizza, Frankreich, 27.09-01.10.2016
8. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Veränderung des Fließverhaltens von kohäsiven Schüttgütern durch Oberflächenmodifizierung*, ProcessNet Jahrestreffen der Fachgruppen Agglomerations- und Schüttguttechnik, 29.02-2.03.2016
9. **Z. Todorova**, W. Hintz, J. Tomas, *Flowability Improvement of Cohesive Glass Powders by Surface Modification*, PARTEC – International Congress on Particle Technology, Nürnberg, 19-21.04.2016