

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme

**Physikalische Charakterisierung von  
Überzugsmaterialien in der Lebensmittelindustrie**

-

**am Beispiel fettbasierter Coatings auf hygroskopischen kristallinen  
Strukturen**

Cornelia Sorgatz

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. H.-Chr. Langowski

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. K. Sommer (i. R.)  
2. Univ.-Prof. Dr. U. M. Kulozik  
3. Univ.-Prof. Dr. J. Hinrichs,  
Universität Hohenheim

Die Dissertation wurde am 13.10.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 17.11.2011 angenommen.



# VORWORT

Diese Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme am Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München entstanden.

Ein ganz besonderer Dank gilt deshalb dem ehemaligen Lehrstuhlinhaber und meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen und mich dabei jederzeit mit seinem umfangreichen Wissen unterstützt hat.

Ebenso wichtig für das Gelingen dieser Arbeit war der Beitrag von Prof. Dr.-Ing. Sabine Grüner-Richter, die sich mit viel privatem Engagement für die Projektanträge im Zusammenhang mit dieser Arbeit einsetzte und damit für die Finanzierung der Arbeit sorgte. Dafür möchte ich ebenfalls ein ganz besonderes Dankeschön aussprechen.

Diese Arbeit wäre natürlich nicht ohne die zahlreichen Studenten möglich gewesen, die im Rahmen ihrer Semester- und Diplomarbeiten oder als Hilfwissenschaftler einen beträchtlichen Beitrag geleistet haben. Ein herzliches Dankeschön möchte ich deshalb meinen Studenten Katrin Bernbacher, Bastian Ellert, Sandra Egl, Christian Esefeld, Romy Eichler, Hans-Jürgen Heidebrecht, Lisa-Marie Henne, Alexandra Kramer, Susanne Maier, Stefan Pregger, Katharina Sieck, Daniel Speckjohann und Julia Steiner.

Auch bei meinen Lehrstuhlkollegen möchte ich mich ganz herzlich für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre, die enge fachliche Zusammenarbeit und die schöne gemeinsame Zeit bei diversen Lehrstuhlausflügen, Sommerfesten, Kaffeepausen und den geselligen Feierabendrunden bedanken. Besonders meiner Bürokollegin Eva Schlosser möchte ich ein herzliches Dankeschön für die vielen kreativen wissenschaftlichen Diskussionen und vor allem für die privaten Gespräche und das gemeinsame Triathlontraining aussprechen.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meinem Mann André Sorgatz dafür bedanken, dass er mir meinen derzeitigen Traumarbeitsplatz als Mama ermöglicht hat und meinem Sohn Paul, der mich vom ersten bis zum letzten Wort dieser Arbeit im Bauch begleitet hat und somit diese Zeit zu einem unvergesslichen Erlebnis gemacht hat.



<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Coating in der Lebensmittelindustrie</b> .....	<b>3</b>
2.1	Definition Coating.....	3
2.2	Einsatzmöglichkeiten und Ziele des Ummantelns.....	3
2.3	In der Lebensmittelindustrie eingesetzte Coating-Materialien.....	6
2.4	Der Coating-Prozess.....	7
2.4.1	<i>Das Trommel-Coating</i> .....	7
2.4.2	<i>Die Wirbelschicht-Technologie</i> .....	9
<b>3</b>	<b>Problemstellung</b> .....	<b>12</b>
3.1	Coating-Materialien auf Fettbasis zum Schutz hygroskopischer pulverförmiger Lebensmittel.....	12
3.2	Rheologische Messmethoden zur Stabilitätsbestimmung von Coating-Materialien.....	14
3.3	Produktentwicklung von Coating-Materialien für neue Applikationen.....	15
<b>4</b>	<b>Untersuchungsmaterialien</b> .....	<b>17</b>
4.1	Kernmaterial.....	17
4.2	Überzugsmaterialien.....	18
4.2.1	<i>Bienenwachs</i> .....	18
4.2.2	<i>Carnaubawachs</i> .....	19
4.2.3	<i>Rizinusfett</i> .....	20
4.2.4	<i>Palmfett</i> .....	21
4.3	Coatings.....	23
4.4	Statistische Auswertung.....	23
<b>5</b>	<b>Coating-Materialien auf Fettbasis zum Schutz vor Wasseraufnahme</b> .....	<b>24</b>
5.1	Mechanismen zur Migration von Wasser und Wasserdampf durch die Coating-Schicht.....	24
5.1.1	<i>Diffusion</i> .....	24

---

5.1.2	<b>Wasserdampfdurchlässigkeit und Permeabilität .....</b>	<b>25</b>
5.2	<b>Permeabilität von Überzugsmaterialien.....</b>	<b>26</b>
5.2.1	<b>Wasserdampfpermeation durch Materialfilme auf Grund hoher Luftfeuchtigkeit .....</b>	<b>26</b>
5.2.2	<b>Wasserpermeation durch Materialfilme in Folge direkten Wasserkontakts.....</b>	<b>28</b>
5.3	<b>Gecoatete Modellpartikel .....</b>	<b>30</b>
5.3.1	<b>Feuchtigkeitsaufnahme gecoateter Partikel auf Grund hoher Luftfeuchtigkeit .....</b>	<b>30</b>
5.3.2	<b>Freisetzungsverhalten von Kernmaterialien in Folge direkten Wasserkontakts.....</b>	<b>32</b>
6	<b>Stabilität und Rheologie von Coating-Materialien .....</b>	<b>36</b>
6.1	<b>Grundlagen der Rheologie.....</b>	<b>36</b>
6.1.1	<b>Rheometrie .....</b>	<b>37</b>
6.1.1.1	Rotationsprinzip .....	37
6.1.1.2	Oszillationsprinzip .....	38
6.1.2	<b>Rheologisches Verhalten idealer Körper.....</b>	<b>39</b>
6.1.2.1	Gesetz von Hooke.....	39
6.1.2.2	Gesetz von Newton.....	43
6.1.3	<b>Rheologisches Verhalten viskoelastischer Körper.....</b>	<b>47</b>
6.1.3.1	Kelvin/Voigt Festkörper .....	49
6.1.3.2	Maxwell Flüssigkeiten .....	52
6.1.4	<b>Verwendete Messmethoden.....</b>	<b>56</b>
6.1.4.1	Amplitudentest .....	56
6.1.4.2	Beanspruchung eines Körpers auf Zug.....	57
6.2	<b>Rheologisches Verhalten von Coating-Materialien .....</b>	<b>58</b>
6.2.1	<b>Bruchfestigkeit.....</b>	<b>58</b>
6.2.2	<b>Festigkeit bei Beanspruchung auf Scherung .....</b>	<b>59</b>
6.3	<b>Abriebsfestigkeit gecoateter Partikel.....</b>	<b>65</b>

<b>6.3.1</b>	<b><i>Beanspruchung auf Prall</i></b> .....	<b>65</b>
6.3.1.1	Beanspruchung im Repeated Impact Tester .....	65
6.3.1.2	Beanspruchung im Luftstrahlsiebgerät.....	68
<b>6.3.2</b>	<b><i>Beanspruchung auf Scherung</i></b> .....	<b>78</b>
<b>6.3.3</b>	<b><i>Beanspruchung im Mischer</i></b> .....	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenhänge und Diskussion</b> .....	<b>87</b>
<b>7.1</b>	<b>Korrelation zwischen Materialfestigkeit und Produktstabilität</b> .....	<b>87</b>
<b>7.1.1</b>	<b><i>Zusammenhang von Material- und Produktstabilität bei Partikelbeanspruchung auf Prall</i></b> .....	<b>88</b>
7.1.1.1	Beanspruchung von Schüttgütern während der pneumatischen Förderung .....	88
7.1.1.2	Rheologisches Verhalten von Überzugsmaterialien zur Abschätzung der Coating-Stabilität bei Beanspruchung auf Prall.....	91
<b>7.1.2</b>	<b><i>Zusammenhang von Material- und Produktstabilität bei Partikelbeanspruchung auf Scherung</i></b> .....	<b>95</b>
7.1.2.1	Beanspruchung von Schüttgütern durch Lagerung im Silo .....	95
7.1.2.2	Rheologisches Verhalten von Überzugsmaterialien zur Abschätzung der Coating-Stabilität bei Beanspruchung auf Scherung.....	99
<b>7.2</b>	<b>Korrelation von Bruchfestigkeit und Wasserdurchlässigkeit</b> .....	<b>100</b>
<b>7.3</b>	<b>Vergleich der Permeabilität von Materialfilmen und der Schutzwirkung von Coating-Schichten am Partikel</b> .....	<b>103</b>
<b>7.3.1</b>	<b><i>Schutzwirkung gegenüber Wasserdampf</i></b> .....	<b>103</b>
<b>7.3.2</b>	<b><i>Schutzwirkung beim Einsatz in wässrigen Medien</i></b> .....	<b>103</b>
<b>8</b>	<b>Beurteilung der Coating-Qualität</b> .....	<b>105</b>
<b>8.1</b>	<b>Optische Beurteilung</b> .....	<b>105</b>
<b>8.2</b>	<b>Kristallisationsverhalten</b> .....	<b>107</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>111</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>113</b>



# 1 Einleitung

Pulverförmige Substanzen werden häufig mit einem Überzug versehen, um ihnen bestimmte Eigenschaften zu verleihen. Neben einer Vielzahl an Substanzen, die ummantelt werden, existiert eine große Bandbreite an zum Coating verwendeten Stoffe [32] [45]. Für die Ummantelung kommen verschiedene Coating-Verfahren zum Einsatz, die Bestandteil vieler Herstellungsprozesse in der Lebensmittelindustrie, der pharmazeutischen Industrie, der chemischen Industrie, der Kosmetikindustrie, der Farben- und Lackindustrie, der Textilindustrie und der Agrarindustrie sind.

Die Herstellung ummantelter Partikel mit Hilfe der Wirbelschichttechnologie ist allerdings ein zeit- und damit kostenintensiver Prozess. Branchen wie die pharmazeutische Industrie oder die Kosmetikindustrie sind in der Lage diese Kosten über das hohe Preisniveau der Endprodukte zu kompensieren [51]. Dagegen können in der Lebensmittelindustrie nur geringe Gewinnmargen erzielt werden, wodurch die Herstellung vermehrt auf Prozessen mit möglichst hohen Durchsätzen bei geringen Kosten basiert [60] [42].

Permanent sich ändernde Produktformulierungen stellen eine zusätzliche Herausforderung an die Entwicklung neuer Coatings und Coating-Materialien [61]. Die Auswahl des Coating-Materials und der passenden Prozessparameter basiert derzeit auf empirischen Erkenntnissen der Anwender und den Empfehlungen der Hersteller von Überzugsmaterialien. Über das Materialverhalten der Coating-Substanzen selbst und im Hinblick auf die Produkteigenschaften von damit überzogenen Partikeln ist nur wenig aus der Praxis bekannt [60] [12].

Diese Umstände verlangen nach einem Leitfaden zur Untersuchung von Überzugsmaterialien, die unabhängig vom Kernmaterial und dem Coating-Prozess sind und deren Eignung für die gewünschte Applikation beurteilt. Dies kann den Entwicklungszyklus neuer Produkte entscheidend verkürzen und besonders die Lebensmittelindustrie kann davon profitieren [61].

Ziel dieser Arbeit war es auf Basis rheologischer Untersuchungen Zusammenhänge zwischen den Materialeigenschaften der reinen Überzugsmaterialien und den Produkteigenschaften der ummantelten Partikel herzustellen. Diese Erkenntnisse sollen es ermöglichen, sich bei der Produktentwicklung zukünftig auf die Charakterisierung der Reinmaterialien zu konzentrieren und daraus das Verhalten im

Anwendungsfall vorherzusagen. Eine zeit- und kostenintensive Herstellung von Test-Coatings und deren anschließende Analyse wäre somit hinfällig.

## 2 Coating in der Lebensmittelindustrie

### 2.1 Definition Coating

Der englische Begriff „Coating“ bezeichnet in der Lebensmitteltechnologie die Ummantelung von ganzen Lebensmitteln, Lebensmittelzutaten oder einzelnen Zusatzstoffen mit einem dünnen und essbaren Film. Im Deutschen steht der Begriff „Coating“ sowohl für das Verfahren, als auch für das verwendete Beschichtungsmaterial [5].

Bei den einzelnen Lebensmittelinhaltsstoffen handelt es sich häufig um pulverförmige Substanzen. Werden diese gecoatet, so entstehen Mikrokapseln, auch Coatings genannt. Mikrokapseln bestehen aus einer äußeren Hülle (dem Coating-Material) die einen Kern umschließt.

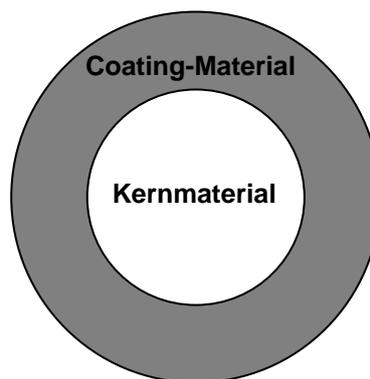


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Mikrokapsel

### 2.2 Einsatzmöglichkeiten und Ziele des Ummantelns

Bereits im 19. Jahrhundert wurden bei der Süßwarenherstellung Methoden zum Überziehen einzelner Bestandteile oder Produkte angewendet. Diese frühe Form des Trommel-Coatings wurde von der pharmazeutischen Industrie übernommen, um zuerst den bitteren Geschmack von Medikamenten zu kaschieren und bis heute weiterentwickelt [1]. Im Laufe der Zeit sind weitere Verfahren, wie beispielsweise das Wirbelschicht-Coating, entstanden. Heute übersteigt das Wissen der pharmazeutischen Industrie auf dem Gebiet des Verkapselns das der

Lebensmittelindustrie bei Weitem [60] [10]. Dies ist nicht nur der besseren Kostendeckung der Entwicklungsarbeit, sondern auch der Vielzahl an zugelassenen Verkapselungsmaterialien für pharmazeutische Produkte zuzuschreiben.

In der Lebensmittelindustrie steigt die Nachfrage für ummantelte Produkte für verschiedenste Anwendungen stetig an. Eine mögliche Funktion eines Coatings kann der Schutz von Lebensmittelbestandteilen vor Umwelteinflüssen, wie z.B. Wasser, Säuren, Sauerstoff oder anderen Produktbestandteilen sein, um qualitätsmindernde Reaktionen zu unterbinden. Zum anderen werden Substanzen ummantelt, um sie während des Verarbeitungsprozesses bei Hitze-, Druck- oder Feuchtigkeitseinflüssen zu stabilisieren. Ebenso kann durch ein Coating eine kontrollierte Freisetzung während der Verarbeitung, der Lagerung oder im Anwendungsfall erreicht werden. Die Änderung physikalischer Eigenschaften durch Reduktion der Hygroskopizität, Verbesserung der Fließeigenschaften und der Kompaktierungsneigung, Staubreduktion oder Modifizierung der Dichte kann ebenfalls Ziel eines Coatings sein [60] [12] [42].

#### Barriere für den Gas- und Wasseraustausch

Um das Kernmaterial vor Feuchtigkeit der Umgebenden Atmosphäre zu schützen, kann der Schutzmantel auf die Oberfläche des gesamten Lebensmittels aufgetragen werden, wodurch der Wasserverlust während des Transport und der Lagerung minimiert wird. Anwendung findet dieses Verfahren bei Frischobst und Gemüse, welche häufig mit einer Lipidschicht gecoatet werden. Dank des Coatings wird die Wasserabgabe durch die Frucht an die Umwelt sowie die Sauerstoffabsorption durch die Frucht minimiert. Dies bewirkt eine Verlangsamung der chemischen und mikrobiologischen Verderbsprozesse und somit eine Haltbarkeitsverlängerung. Auf den Verbraucher wirken gewachste Früchte aufgrund ihrer glänzenden Wachsschicht meist besonders ansprechend und frisch. Dieses Verfahren wurde bereits im 12. Jahrhundert in China genutzt, um die Haltbarkeit von Zitrusfrüchten mit Hilfe eines Wachs-Coatings zu verlängern.

Umgekehrt kann ein Coating auch bei hygroskopischen Substanzen die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebung verhindern. Genusssäuren werden beispielsweise mit einem Fettmantel versehen, um ein Verkleben in Folge der Feuchtigkeitsaufnahme zu verhindern. Die Knusprigkeit von Cerealien kann durch das Aufbringen einer Zucker- oder Stärkeschicht erhalten werden.

Des Weiteren kann der Gas- und Wasseraustausch in Lebensmitteln durch das Verkapseln der einzelnen Inhaltsstoffe minimiert werden, da Inhaltsstoffe mit merklich unterschiedlicher Wasseraktivität durch die Coatingschicht voneinander getrennt werden und somit der Wasseraktivitäts-Gradient stabilisiert wird [13] [23] [52].

#### Schutz vor Oxidation

Coatings können daneben als Schutz für Lebensmittelinhaltsstoffe verwendet werden, die gegenüber einer Oxidation besonders sensibel sind. Diesen Zweck erfüllen beispielsweise Coatings aus Polysacchariden bei Nusskernen. Aber auch Vitaminmischungen können durch Verkapselung vor einer Oxidation geschützt werden [13] [52].

#### Verminderung der Lipidmigration

Eine weitere mögliche Anwendung von Coatings ist die Verminderung der Migration von Fetten und Ölen in Lebensmitteln. Die Lipidmigration kann in der Süßwarenindustrie vor allem bei Produkten, die Schokolade enthalten, ein großes Problem darstellen. Beispielsweise kann das Öl aus einer Erdnusscremefüllung in den Schokoladenmantel der Süßware übergehen, was die Beschaffenheit des Schokoladenmantels negativ beeinflusst [13].

#### Kontrollierte Freisetzung

Coatings werden darüber hinaus häufig verwendet, um Inhaltsstoffe von Lebensmitteln zu einer bestimmten Zeit und an einem bestimmten Ort freizusetzen. Anwendung findet dies beispielsweise bei Backtriebmitteln. Dabei wird in der Regel einer der Reaktanden mit einem Überzug versehen, um eine unerwünschte vorzeitige Reaktion in der Packung zu verhindern. Aromen und Farbstoffe kommen ebenfalls häufig in ummantelter Form zur Anwendung, um z.B. deren Freisetzung gezielt zu beeinflussen. Daneben wird auch eine gesteuerte Freisetzung von Kernsubstanzen durch geeignete Überzüge während der Wurstherstellung, der Fleischzubereitung oder dem Verzehr der Endprodukte genutzt [63]. So wird in Gewürzmischungen für Fleischprodukte das Salz mit Fett ummantelt, um ein Aussaften des Fleisches zu reduzieren. Während des Bratens schmilzt das Fett und das Salz wird freigesetzt.

Vor allem bei Milchprodukten werden häufig verkapselte probiotische Kulturen eingesetzt, die erst im Dünndarm des Menschen freigesetzt werden sollen [22].

### ***2.3 In der Lebensmittelindustrie eingesetzte Coating-Materialien***

Für das Ummanteln von Lebensmittelinhaltsstoffen bieten sich zahlreiche verschiedene Materialien, abhängig von der gewünschten Eigenschaft und Funktion an. Es werden Substanzen aus der Gruppe der Polysaccharide, der Proteine und der Fette aus unterschiedlichen Quellen, wie Pflanzen, tierischen Quellen oder maritimen Ursprungs zum Coating verwendet.

Aus der Gruppe der Polysaccharide sind Substanzen wie Amylose, Amylopektin oder Cyclodextrine zu nennen. Des Weiteren werden Cellulose und deren Derivate wie beispielsweise Methyl- oder Ethylcellulose als Verkapselungsmaterialien eingesetzt. Aus der Reihe der Polysaccharide sind außerdem Gummen wie z.B. Guar Gum, Agar, Carrageenan, Xanthan, Alginat oder Gummi Arabicum zu nennen.

Aus dem Bereich der Proteine werden Gluten, Milchproteine wie Casein und Molkenproteine und Gelatine als Coating-Materialien eingesetzt.

Die dritte Gruppe der Überzugsmaterialien sind Fette, Wachse, Fettsäuren oder Phospholipide, welche meist als Wasserbarriere eingesetzt werden.

Daneben sind noch einige Substanzen zu nennen, die keiner dieser drei Klassen zugeordnet werden können. Beispiele hierfür sind Polyvinylpyrrolidone, Paraffin, Shellac oder eine Reihe an anorganischen Materialien [57].

Die Überzugsmaterialien lassen sich auch nach dem Gesichtspunkt des Erstarrungsprozesses, unabhängig davon welcher Stoffklasse sie angehören, einteilen. Zum einen handelt es sich um schmelzbare Substanzen, die in flüssigem Zustand als Film aufgebracht werden und anschließend erstarren. Zu nennen sind hier im Wesentlichen Fette, Wachse und Polymere. Zum anderen bilden sich Filme durch Trocknung von aufgetragenen Lösungen, die häufig aus Stärken oder Zuckerderivaten bestehen, die in Wasser oder anderen Lösungsmitteln formuliert wurden. Die dritte Gruppe der filmbildenden Substanzen enthält Stoffe, die nach dem Aufbringen auf pulverförmige Stoffe durch chemische Umwandlung in einem nachgeschalteten Reaktionsbad zu einem festen Film vernetzen wie z.B. Alginatüberzüge [24] [35].

**Tabelle 2.1: Einteilung der Überzugsmaterialien für Lebensmittelinhaltsstoffe hinsichtlich Stoffklasse und Ursprung [57]**

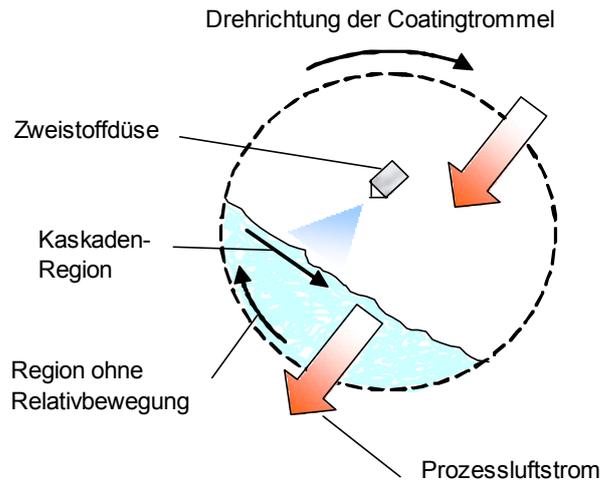
<b>Ursprung</b>	<b>Polysaccharide</b>	<b>Proteine</b>	<b>Fette</b>
<u>Pflanzen</u>	Stärke und Stärkederivate Cellulose und Cellulosederivate Gummen lösliche Polysaccharide aus Soja	Gluten (Weizen) Proteinisolate (Erbsen, Soja)	Fettsäuren / Fettalkohole Glyceride Wachse Phospholipide
<u>Maritime Quellen</u>	Gummen Alginate		
<u>Tierische Quelle / Biotechnologische Herstellung</u>	Gummen Chitosan Dextran	Caseine Molkenproteine Gelatine	Fettsäuren / Fettalkohole Glyceride Wachse Phospholipide

## **2.4 Der Coating-Prozess**

### **2.4.1 Das Trommel-Coating**

Das Trommel-Coating kommt vor allem in der Süßwarenindustrie zum Einsatz und wird in der Regel nur für Partikel, die größer als 3 – 4 mm sind, verwendet. In der Lebensmittelindustrie werden damit Produkte wie Dragees, Schokoladenkugeln, Erdnüsse oder Kaugummis mit farbigen Zuckerschichten oder Fett- und Wachsschichten überzogen.

Durch das Rotieren der Coating-Trommel entstehen zwei verschiedene Zonen im Produkt, die sich nach Rutgers [44] wie folgt unterteilen lassen. Die Partikel nahe der Trommelwand werden in Drehrichtung mitgenommen und erfahren keine Relativbewegung gegen einander. Erreichen die Partikel die höchste Partikelebene an der Trommelwand, fließen sie an der Oberfläche der Partikelschicht in Kaskaden wieder hinunter und werden durch Dispersion untereinander vermischt (Abbildung 2.2) [8].



**Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Trommel-Coaters**

Über eine Zweistoffdüse wird das flüssige Coating-Material in die Mischungszone der Trommel eingedüst. Das Partikelbett wird gleichzeitig mit Prozessluft durchströmt, um das Coating-Material auszuhärten [54]. Bei gelösten Coating-Materialien, wie beispielsweise Zucker-Lösungen, wird das Lösungsmittel durch warme Prozessluft verdunstet. Für eingedüste Coating-Schmelzen wird kühle Prozessluft verwendet, infolge derer die Schmelze an der Partikeloberfläche kristallisiert. Durch wiederholte Sprüh- und Aushärtungszyklen entsteht ein gleichmäßiger Überzug an der Oberfläche der Partikel.

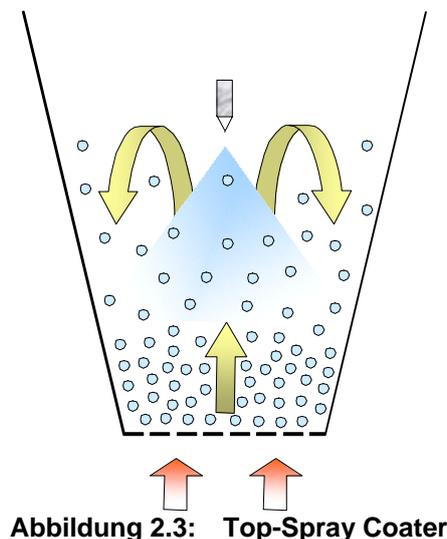
Für kleine Coating-Trommeln ist eine Sprühdüse ausreichend, größere und vor allem längere Trommeln benötigen mehrere Zweistoffdüsen, um das Besprühen der gesamten Produktoberfläche zu gewährleisten. Werden mehrere Düsen eingesetzt, dürfen sich die Sprühkegel benachbarter Düsen nur knapp berühren. Eine Überlappung der Sprühbereiche führt zu einer lokalen Sättigung, begünstigt damit Brückenbildung zwischen den Partikeln und kann zu Agglomeration führen. Ein zu großer Abstand zwischen den Sprühdüsen hingegen beeinflusst die Gleichmäßigkeit der Überzüge [54].

Die Partikelbewegung in der rotierenden Trommel ist für größere Partikel wie z.B. Kaugummikugeln schonender als die Bewegung in einem Wirbelschicht-Coater. Für Partikel dieser Größenordnung wären sehr hohe Luftgeschwindigkeiten für die Prozessführung im Wirbelbett notwendig, was zu starken mechanischen Schäden an den Partikeln führen würde. Jedoch sind Wärmeaustausch und Massentransport im Trommel-Coater schlechter, wodurch die Prozesszeiten verlängert werden. Außerdem sind die Qualitätsschwankungen im Produkt beim Trommel-Coating

höher, so dass beispielsweise beim Zusatz von aktiven Substanzen im Coating-Material unterschiedliche Konzentrationen bei Partikeln einer Charge auftreten [54].

### 2.4.2 Die Wirbelschicht-Technologie

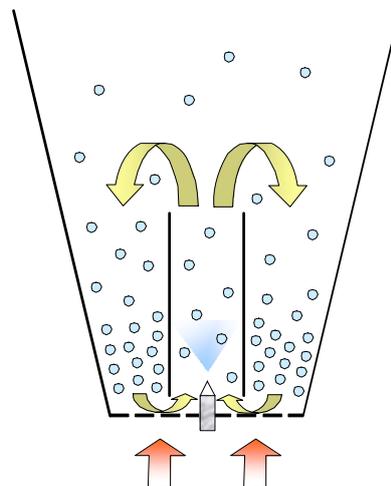
Zu den etablierten Herstellungsverfahren für ummantelte Produkte gehört auch die Wirbelschicht-Technologie. Dabei wird die zu überziehende Substanz in pulverförmiger Form als Schüttgut vorgelegt und durch einströmende Luft in einem Wirbelbett fluidisiert. Gleichzeitig wird das Überzugsmaterial in flüssiger Form über Düsen fein verteilt aufgesprüht, so dass die Partikel mit einer dünnen Schicht aus Coating-Material überzogen werden. Derzeit werden bei Wirbelschichtverfahren drei verschiedene Techniken angewendet: Das Top-Spray, das Bottom-Spray und das Tangential-Spray Verfahren [49]. Im Gegensatz zum Coating in der Coating-Trommel ist die Wirbelschicht-Technologie vor allem für kleinere Partikel mit einem Durchmesser um 100  $\mu\text{m}$  geeignet [11].



Im Falle des Top-Spray Verfahrens werden die Partikel durch einen von unten einströmenden Luftstrom fluidisiert. Das Coating-Material wird durch eine Düse, die sich oberhalb des Wirbelbetts befindet von oben auf das Partikelbett aufgesprüht. Durch diese Methode kann es zu Unregelmäßigkeiten in der Produktqualität oder zur Agglomeration unter den Partikeln kommen. Das Top-Spray Verfahren wird deshalb

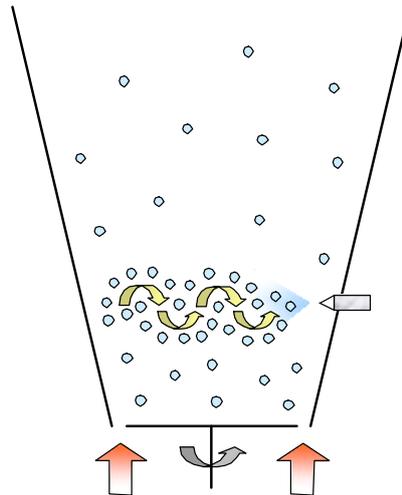
neben dem Coating auch gezielt zum Granulieren oder Agglomerieren eingesetzt [54] [11].

Das Bottom-Spray Verfahren, oder auch Wurster-Coater-Verfahren genannt, wurde in den 50er Jahren von D.E. Wurster entwickelt. Bei diesem Verfahren befindet sich konzentrisch kurz über der Bodenplatte ein nach oben und unten geöffnetes Rohr, der so genannte Wurster. Die Partikel werden auch hier durch einen Luftstrom von unten fluidisiert. Durch eine größere Perforation der Bodenplatte im Bereich unter dem Wurster, entsteht eine Zirkulation der Prozessluft durch den Wurster hindurch nach oben und außerhalb davon in die entgegengesetzte Richtung. Auf diese Weise werden die Partikel im Kreislauf wiederholte Male an der Sprühdüse im Inneren des Wursters vorbei geführt und es entsteht eine geschlossene und gleichmäßige Coating-Schicht auf den Partikeln [54] [11]. Der sich aufweitenden Luftstrom oberhalb des Wursters wirkt der Bildung von Agglomeraten entgegen. Das Bottom-Spray Verfahren ist daher zur Ummantelung einzelner Partikel besonders geeignet [60].



**Abbildung 2.4: Bottom-Spray Coater**

Das dritte Verfahren ist das so genannte Tangential-Spray Verfahren. Die Bodenplatte besitzt dabei keine Poren, sondern lässt lediglich einen Spalt zu den Seitenwänden offen. Die Bodenplatte rotiert und versetzt die seitlich einströmende Prozessluft in eine spiralförmige Bewegung, mit der die Partikel mitgerissen werden. Das Coating-Material wird von der Seite tangential in die Partikelspirale eingedüst [54] [11].



**Abbildung 2.5: Tangential-Spray Coater**

Darüber hinaus existiert eine Reihe an Abwandlungen der genannten Technologien, die auf spezielle Produkthanforderungen zugeschnitten sind. Anlagen mit den genannten Technologien in kontinuierlicher Prozessführung sind ebenfalls verfügbar, werden jedoch nur bei extrem hohen Durchsätzen verwendet und kommen daher im Bereich der Lebensmittelindustrie eher selten zum Einsatz.

### 3 Problemstellung

#### **3.1 *Coating-Materialien auf Fettbasis zum Schutz hygroskopischer pulverförmiger Lebensmittel***

In der Lebensmittelindustrie wird eine Vielzahl an Substanzen überzogen, um Lebensmittelbestandteile vor Einflüssen von Außen oder Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen zu schützen. Eine häufig verwendete Applikation solcher Schutzschichten ist die Vermeidung von Feuchtigkeitsmigration. Dies kann zum einen zwischen Lebensmittelbestandteilen auf Grund unterschiedlicher Wasseraktivitäten ( $a_w$ -Werte) wie z.B. gefüllten Biskuits auftreten. Zum anderen nehmen hygroskopische Substanzen Feuchtigkeit aus der Umgebung auf, wodurch meist die Qualität der Lebensmittel negativ beeinflusst wird [14]. Als Beispiele können hier Cerealien genannt werden, die durch Feuchtigkeitsaufnahme ihre Knusprigkeit verlieren oder Salze und Genusssäuren, die durch Feuchtigkeitseinfluss zu Agglomeration und Verkleben neigen. Darüber hinaus gibt es zahlreiche weitere Einsatzmöglichkeiten von Coatings zur Verhinderung von Feuchtigkeitsmigration.

So unterschiedlich wie die Anwendungsmöglichkeiten sind, sind auch die derzeit zur Verfügung stehenden Materialien. Polysaccharide und Proteine werden gerne auf Grund ihrer guten mechanischen und organoleptischen Eigenschaften verwendet. Für den Einsatz als Wasserdampfbarriere sind allerdings lipophile Materialien, wie Fette, Fettderivate und Wachse, besser geeignet [20]. Nach Bourlieu et al. [6] und nach Fennema et al. [14] zeichnen sich Parafin und Bienenwachs durch eine besonders niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit aus, besitzen jedoch schlechte mechanische Eigenschaften und neigen dazu Risse oder Poren in der Schutzschicht auszubilden, was die Schutzwirkung maßgeblich beeinflusst. Generell nimmt die Wassertransmission durch Lipidschichten zu, je kürzer die veresterten Fettsäureketten sind und je mehr ungesättigte Doppelbindungen oder Verzweigungen die Acylketten aufweisen [14].

Dabei hat nach Ghosh et al. [17] die Schichtdicke der Lipidschichten keinen Einfluss auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass die Transmission einem reinen Diffusionsprozess unterliegt und andere Effekte zu vernachlässigen sind.

In Tabelle 3.1 ist ein Vergleich unterschiedlicher Materialien und deren Wasserdampfdurchlässigkeit aufgeführt. Die nicht einheitlichen Testbedingungen erschweren allerdings die Interpretation der gegenübergestellten Werte.

**Tabelle 3.1: Wasserdampfdurchlässigkeit von Materialien unterschiedlicher Stoffklassen [20]**

Film	Wasserdampf- durchlässigkeit ( $\times 10^{12}$ mol/mm <sup>2</sup> /s/Pa)	T (°C)	Dicke ( $\times 10^3$ m)	Differenz der relativen Luft- feuchtigkeit (%)
Stärke	142	38	1,19	100-30
Casein- Gelatine	34	30	0,25	60-22
Bienenwachs	0,01	25	0,12	87-0

Bislang existieren jedoch nur wenige Erkenntnisse über das Materialverhalten einzelner Überzugsmaterialien. Aus den vorhandenen Ergebnissen wird deutlich, dass Materialien auf Lipidbasis die besten Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf besitzen. Deshalb wird in dieser Arbeit der Fokus auf fettbasierte Materialien gelegt.

Die etablierte Vorgehensweise in der Praxis besteht nach wie vor darin, Test-Coatings zu produzieren und diese anschließend auf die gewünschten Eigenschaften hin, wie z.B. den Einsatz als Feuchtigkeitsbarriere, zu untersuchen. Allein die Herstellung von Test-Coatings stellt, vor allem ohne jegliche Kenntnisse über das Material, einen kosten- und zeitintensiven Arbeitsschritt dar. Um den Produktentwicklungsprozess zu verkürzen, ist es daher notwendig Untersuchungsmethoden zu etablieren, welche an den reinen Überzugsmaterialien angewendet werden können, aber Rückschlüsse auf das Produktverhalten im Anwendungsfall zulassen.

### **3.2 Rheologische Messmethoden zur Stabilitätsbestimmung von Coating-Materialien**

In der Praxis kann immer wieder beobachtet werden, dass Coating-Schichten auf pulverförmigen Partikeln nicht die erwünschte Schutzwirkung zeigen. Zwischen dem Coating-Prozess und der Anwendung des Produktes liegen in der Regel eine Reihe an verfahrenstechnischen Produktionsschritten, wie Misch-, Förder- und Abfüllprozesse. Dies kann eine starke mechanische Beanspruchung der Coatings bedeuten und unter Umständen zur Zerstörung der Überzugsschicht führen. Für manche Anwendungen ist eine gezielte Freisetzung durch mechanische Beanspruchung erwünscht. Beispielsweise werden Aromen in Süßwaren und Kaugummis durch die mechanische Beanspruchung während des Kauprozesses, abhängig von der Partikelgröße über einen längeren Zeitraum verteilt, freigesetzt.

Aus den genannten Gründen ist es von großer Bedeutung, welchen Beanspruchungen der Schutzmantel stand halten kann und unter welchen Bedingungen eine gezielte Freisetzung möglich ist. Produktionsprozesse können daraufhin gegebenenfalls angepasst werden, um eine Zerstörung der Coating-Schichten zu vermeiden und Coating-Materialien können hinsichtlich ihrer Stabilität ausgewählt werden, um unter bestimmten Anwendungsbedingungen eine gezielte Freisetzung zu erreichen.

Auf dem Gebiet der Abriebsfestigkeit von Coatings existieren bislang nur einige wenige Untersuchungen. Van Laarhoven et al. [55] [56] untersuchte das Abriebs- und Abplatzverhalten von verschiedenen wasserlöslichen Polymeren, indem der Massenverlust der Coatings nach der Beanspruchung auf Prall und auf Scherung untersucht wurde. Das Coating-Material wurde auf zwei verschiedene Kernmaterialien (Mikrokristalline Cellulose und Natriumbenzonat Granulate) aufgetragen, deren Partikelgrößen zwischen 850 und 1000  $\mu\text{m}$  betragen. Die Ergebnisse zeigen einen Zusammenhang zwischen der Stabilität der Coating-Schicht und der molekularen Masse der verwendeten Polymere. Nienaltowska et al. [37] und Perfetti et al. [40] untersuchten das Abplatzverhalten von verschiedenen Methylcellulosederivaten mit derselben Testmethode wie van Laarhoven et al. [55] [56]. Als Kernmaterial wurden Glaskugeln mit einem Durchmesser von 650 – 850  $\mu\text{m}$  verwendet. Dabei wurden sowohl Unterschiede in der Stabilität der einzelnen

Coating-Materialien als auch ein Zusammenhang zwischen erhöhter Stabilität und zunehmender Schichtdicke festgestellt.

Da auch für diese Untersuchungen die Herstellung von Modellpartikeln zur Untersuchung des Abrieb- und Abplatzverhaltens einen relativ aufwendigen Verfahrensschritt darstellt, wurden in dieser Arbeit zusätzlich die rheologischen Eigenschaften der reinen Coating-Materialien untersucht. Zusammenhänge zwischen der Stabilität der gecoateten Partikel und des rheologischen Verhaltens der Substanzen können die Produktentwicklung für neue Applikationen entscheidend verkürzen.

### ***3.3 Produktentwicklung von Coating-Materialien für neue Applikationen***

Die Entwicklung ummantelter Substanzen gelingt umso besser, je genauer die Wahl des Überzugsmaterials getroffen werden kann. Die Basis hierfür wird durch eine grundlegende Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften geschaffen. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zielen daher auf die Ermittlung der wichtigsten Eigenschaften von Filmmaterialien ab. Dabei beschränkt sich die Auswahl der zu charakterisierenden Überzugsmaterialien auf Substanzen, die in der Lebensmittelindustrie Verwendung finden und lipophile Eigenschaften besitzen. Der Focus liegt somit auf Fetten und Wachsen. Im Vergleich zu stärke- oder zuckerhaltigen Filmen, deren Eigenschaften durch langjährige und umfangreiche Untersuchungen aus dem Bereich der Sprühtrocknung umfassend bekannt sind, gibt es zu fett- bzw. wachsbasierten Filmen eine eher geringe Datenbasis. Dies spiegelt sich auch in der angebotenen Zahl an Überzugsmaterialien wieder. Die Zahl der filmbildenden Substanzen aus dem zu trocknenden Bereich übersteigt die Anzahl der schmelzbaren Überzüge um das 10 - 20-fache.

Über die ausgewählten Überzugsmaterialien liegt ein umfangreiches Spektrum von Spezifikationen vor. Bis auf die Angabe des Schmelzbereichs enthalten diese Spezifikationen jedoch keine Informationen, die für den Einsatz der Substanzen als Coating-Material hilfreich wären [46]. Es handelt sich vielmehr um Angaben zur chemischen Zusammensetzung, zu Fettkennzahlen sowie um die Auflistung allergener Inhaltsstoffe oder Angaben zur mikrobiologischen Belastung.

Hersteller von Coating-Produkten stehen vor dem Problem, dass die Spezifikationen wichtige Auswahlkriterien wie z.B. mechanische Eigenschaften der Fette oder Wachse, die für den Einsatz als Coating-Materialien von Bedeutung sind, nicht enthalten. In der Literatur sind zum Teil Angaben zu einigen Punkten wie Schmelzbereich oder Dichte zu finden [21]. Diese dienen jedoch nur als Anhaltspunkt, da sie eine Variante eines Fettes bzw. Wachses beschreiben und nicht die Eigenschaften der heutzutage zahlreichen, auf dem Markt angebotenen Produkte widerspiegeln. Die Hersteller lipophiler Überzugsmaterialien versuchen sich von der Konkurrenz dadurch abzuheben, dass sie durch Variation des Hydrierungsgrades, der Fraktionierung oder der Rohstoffwahl verschiedene Produktvarianten eines Fettes anbieten. Die Eigenschaften der angebotenen Rohstoffe verschiedener Hersteller unterscheiden sich deshalb zum Teil stark von einander, so dass es nicht ausreichend ist, auf Literaturdaten zurück zu greifen. Die Parameter der unterschiedlichen Produkte sind daher gesondert zu bestimmen.

Die Auswahl eines adäquaten Überzugsmaterials ist einerseits von dem verwendeten Kernmaterial abhängig, andererseits muss das Coating-Material die gewünschten Produkteigenschaften erzielen. Darüber hinaus ist es entscheidend, das passende Coating-Verfahren auszuwählen und die Prozessparameter an die verwendeten Substanzen anzupassen. Dieses Zusammenspiel vieler verschiedener Faktoren macht es in der Praxis derzeit nahezu unmöglich, vor allem für die schnellen Produktentwicklungszyklen von Lebensmitteln, die Einflussgrößen entsprechend aufeinander abzustimmen. Um den Entwicklungsprozess zu beschleunigen, bedarf es deshalb systematischen Untersuchungsmethoden, die nicht nur das Verhalten im Anwendungsfall wiedergeben [60].

Aus diesem Grund ist es Ziel dieser Arbeit, zusätzlich zur Bestimmung der Stabilität und der Permeabilität von verkapselten Partikeln die Eigenschaften der reinen Überzugsfilme zu ermitteln. Ein möglicher Zusammenhang zwischen Materialeigenschaften und Produkteigenschaften würde eine enorme Beschleunigung des Produktentwicklungsprozesses bewirken, indem Materialien auf Grund unpassender Materialeigenschaften vor der zeit- und kostenintensiven Herstellung von Test-Coatings ausselektiert oder favorisiert werden können.

## 4 Untersuchungsmaterialien

### 4.1 Kernmaterial

Als Kernmaterial wurde für alle untersuchten Coatings Zitronensäure als Modellsubstanz verwendet, welche mit verschiedenen Fetten und Wachsen ummantelt wurde. Zitronensäure zählt zu den Fruchtsäuren und ist eine wasserlösliche und farblose kristalline Carbonsäure mit dem systematischen Namen "2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure". In der Natur ist sie weit verbreitet, denn sie ist Stoffwechselprodukt aller Organismen. Sie kommt in vielen Früchten, wie z. B. in Zitrusfrüchten, Ananas, Äpfeln oder Johannisbeeren, aber auch in Wein und in geringen Mengen in Milch vor.

Zitronensäure kann entweder als Monohydrat oder als wasserfreies Produkt vorliegen, wobei Letzteres einen Schmelzpunkt von 152,5 – 153 °C aufweist. Als Lebensmittelzusatzstoff ist sie unter der Nummer E330 mit nur wenigen Einschränkungen zugelassen und findet als solcher zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Sehr häufig wird Zitronensäure als Säuerungsmittel verwendet, beispielsweise für Erfrischungsgetränke, Konfitüren, Süßwaren oder Fruchtsäfte. Zudem wird sie auch als Komplexbildner oder Antioxidationsmittel eingesetzt, wobei aufgrund ihrer Unbedenklichkeit kein ADI-Wert festgelegt ist. Neben der Lebensmittelindustrie wird Zitronensäure auch in vielen anderen Bereichen verwendet, wie z. B. in der Pharma- oder Metallindustrie. Zum ersten Mal wurde die Zitronensäure in den 1780er Jahren von K. W. Scheele aus dem Saft von Zitronen isoliert. Da sie heute in sehr großen Mengen für die verschiedensten Anwendungsgebiete benötigt wird, wird sie inzwischen fast ausschließlich biotechnologisch mit der Hilfe von *Aspergillus niger* aus Melasse oder stärkehaltigen Stoffen hergestellt [64] [19] [47] [62] [4].

## 4.2 Überzugsmaterialien

### 4.2.1 Bienenwachs

Bienenwachs ist eines der ältesten vom Menschen verwendeten Naturwachse. Es ist ein Stoffwechselprodukt der Honigbiene und wird von ihr sekretiert und zum Wabenbau verwendet. Nach der Entfernung des Honigs können die Waben mit Hilfe von kochendem Wasser oder Wasserdampf geschmolzen und filtriert werden. Das so gewonnene gelbe Bienenwachs kann zudem mit verschiedenen Methoden, z. B. mit Peroxiden oder Bleicherde, gebleicht werden. Bienenwachs schmilzt im Bereich von 62 – 65 °C und besteht aus einer komplexen Mischung von mehr als 300 Komponenten. Den Hauptanteil machen mit 70 – 80 % Fettsäure- und Hydroxyfettsäure-Ester höherer Alkohole aus. Zudem sind 10 – 15 % freie Fettsäuren sowie 10 – 20 % weitere Kohlenwasserstoffe enthalten.



Abbildung 4.1: Bienenwachs

Neben der Nutzung in den Bereichen der Kosmetik, Medizin und Pharmazie sowie der Kerzenherstellung, ist Bienenwachs als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen und trägt die Nummer E901. Es ist kein ADI-Wert festgelegt, da Bienenwachs als unbedenklich gilt und vom Körper unverändert wieder ausgeschieden wird. Es ist ohne Höchstmengenbeschränkung für folgende Lebensmittel zugelassen:

- Süßwaren und Schokolade
- Mit Schokolade überzogene Kekse, kleine Gebäckstücke und Knabbererzeugnisse
- Nüsse
- Kaffeebohnen
- Äpfel, Birnen, Ananas, Melonen, Zitrusfrüchte und Pfirsiche
- Nahrungsergänzungsmittel

Daneben ist es als Kaumasse für Kaugummis und als Trägerstoff für Farbstoffe zugelassen [64] [2] [7].

#### 4.2.2 Carnaubawachs



Abbildung 4.2: Carnaubawachs

Carnaubawachs wird aus der hauptsächlich in Brasilien angebauten Carnaubapalme (*Copernicia prunifera*) gewonnen, deren Blätter auf ihrer Oberfläche das Wachs in Form von feinen Schuppen enthalten. Das gelbliche Wachs kann nach der Ernte und Trocknung der Blätter abgeklopft und gereinigt werden. Es hat einen relativ hohen Schmelzbereich von 82 – 88 °C und wird im medizinischen Bereich zur Herstellung von magensaftresistenten Kapseln und Tabletten sowie in der Kosmetik als Zusatz in Make-up-Produkten zur Erzielung von Wasserfestigkeit eingesetzt. Als Lebensmittelzusatzstoff ist Carnaubawachs mit der Nummer E903 zugelassen. In der

Lebensmittelindustrie wird es vor allem als Trennmittel zum Coaten von Gütern mit hoher Oberflächenklebrigkeit, wie z. B. Gummibärchen, aber auch zum Überzug von Zitrusfrüchten und Gemüse verwendet. Durch den hohen Schmelzbereich und die hohe Festigkeit wird es im Allgemeinen gern zu anderen Coating-Materialien zugesetzt, um die gewünschte Härte des Überzugsmaterials zu gewährleisten und den Schmelzpunkt zu erhöhen [30].

Carnaubawachs gilt ebenfalls als unbedenklich und wird vom Körper unverändert ausgeschieden. Es ist für ähnliche Lebensmittel wie Bienenwachs zugelassen, unterliegt jedoch einer Höchstmengenbeschränkung. Die zugelassenen Höchstmengen können aus Tabelle 4.1 entnommen werden [64].

**Tabelle 4.1: zugelassenen Höchstmengen für Carnaubawachs [64]**

<b>Produkt</b>	<b>Zugelassene Höchstmenge [mg/kg]</b>
Süßwaren (inkl. Schokolade)	500
Kaugummi	1 200
mit Schokolade überzogene kleine Feine Backwaren	200
Knabbererzeugnisse	200
Nüsse	200
Kaffeebohnen	200
Nahrungsergänzungsmittel	200
frische Zitrusfrüchte, Melonen, Äpfel, Birnen, Pfirsiche und Ananas (nur Oberflächenbehandlung)	200

### 4.2.3 Rizinusfett

Rizinusöl wird durch Kaltpressung aus den Samen des Wunderbaums (*Ricinus communis*) gewonnen, welcher als Nutzpflanze hauptsächlich in den Tropen angebaut wird. Es zeichnet sich durch seine hohe Viskosität, die gute Kältebeständigkeit und die Löslichkeit in Alkohol aus und unterscheidet sich von anderen Ölen bzw. Fetten durch den hohen Anteil an Ricinolsäure (77 - 82,7 %) In der Medizin und Pharmaindustrie findet Rizinusöl Anwendung als Hilfsstoff für pharmazeutische Zubereitungen, Lösungsmittel und Abführmittel. Daneben wird es

als Zusatzstoff in der Kosmetik sowie als Schmierstoff in technischen Bereichen verwendet. Rizinusfett kann durch die Hydrierung von Rizinusöl gewonnen werden und weist einen Schmelzbereich von 85 – 88 °C auf [30] [15] [59].



**Abbildung 4.3: Rizinusfett**

#### **4.2.4 Palmfett**

Palmöl wird aus der Ölpalme *Elaeis guineensis* gewonnen. Aus der Pflanze können zwei verschiedene Öle hergestellt werden. Aus dem Fruchtfleisch der Palmfrüchte, welche zwischen 45 % und 60 % Öl enthalten, kann das Palmöl gepresst werden, welches reich an Palmitin (16:0) und Ölsäure (18:1) ist. Aufgrund des hohen Carotingehalts in der unverseifbaren Fraktion hat Palmöl eine leicht gelbliche bis orange Farbe. Aus den Samen der Frucht wird hingegen das Palmkernöl gewonnen [30] [59].

##### **Hochschmelzendes Palmfett**

Das hochschmelzende Palmfett wird durch Hydrierung von Palmöl gewonnen. Das derart gehärtete Palmfett wird im Anschluss neutralisiert, gebleicht und von Störgerüchen befreit. Es besteht zu 99% aus gesättigten Fettsäuren und hat einen Schmelzbereich von 58 – 60 °C.



**Abbildung 4.4: hochschmelzendes Palmfett**

### **Niederschmelzendes Palmfett**

Niederschmelzendes Palmfett wird ebenfalls aus der Frucht der Ölpalme hergestellt. Es wird jedoch bei anderen Bedingungen gehärtet als hochschmelzendes Palmfett. Somit enthält es mehr ungesättigte Fettsäuren als das hochschmelzende Palmfett und hat eine weichere Konsistenz. Sein Schmelzbereich ist deshalb niedriger und liegt bei 44 - 46 °C [26].



**Abbildung 4.5: niederschmelzendes Palmfett**

### 4.3 Coatings

Für die Untersuchungen an gecoateten Partikeln wurde Zitronensäure als Modellpartikel verwendet. Die Zitronensäurepartikel wurden mit unterschiedlichen Lipiden und Wachsen in verschiedenen Konzentrationen ummantelt. Der Coating-Prozess wurde mit der Methode des Wirbelschicht-Coatings in einer Bottom-Spray-Anlage von der Firma RAPS GmbH & Co. KG (Kulmbach) durchgeführt. Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über die Konzentrationen der einzelnen Coating-Materialien. Von allen Materialien wurde ein Massenanteil von 15 % Coating-Material aufgebracht, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Lediglich von Bienenwachs konnten maximal 3,5 % auf das Partikel aufgebracht werden, ohne dass es zum Verkleben des Produktes in der Wirbelschicht kam. Zitronensäure mit einem Coating von hochschmelzendem Palmfett und Rizinusfett stand in zusätzlichen Konzentrationen zur Verfügung.

**Tabelle 4.2: Verwendete Konzentrationen der Coating-Fette auf dem Modellpartikel Zitronensäure**

Konzentration	30 %	15 %	5 %	3,5 %
Fett				
Bienenwachs				<b>x</b>
Carnaubawachs		<b>x</b>		
Hochschmelzendes Palmfett	<b>x</b>	<b>x</b>		
Niederschmelzendes Palmfett		<b>x</b>		
Rizinusfett	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	

### 4.4 Statistische Auswertung

Alle Untersuchungen wurden in Dreifach- bis Sechsfachbestimmungen durchgeführt. Die Konfidenzintervalle wurden zu einem Signifikanzniveau von 95 % berechnet.

## 5 Coating-Materialien auf Fettbasis zum Schutz vor Wasseraufnahme

### 5.1 Mechanismen zur Migration von Wasser und Wasserdampf durch die Coating-Schicht

#### 5.1.1 Diffusion

Die Diffusion beschreibt den Materialtransport in festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen auf Grund der Wärmebewegung der Atome. Befindet sich ein hygroskopischer Stoff, wie beispielsweise Zitronensäure, in einem Raum mit hoher Luftfeuchtigkeit, nimmt er Wasser auf. Durch eine semipermeable Membran, zum Beispiel eine Coating-Schicht, kann dieser Prozess wesentlich verlangsamt werden. Unter Diffusion wird nun der Materialtransport aus der Raumluft mit hoher Konzentration an Luftfeuchtigkeit, hin zum Kernmaterial mit niedrigerer Konzentration an Wasser, durch die semipermeable Membran verstanden. Dies geschieht ohne mechanische Einwirkungen. Erkennbare Diffusion findet solange statt, bis Vor- und Rückdiffusion gleich groß sind, also ein Konzentrationsgleichgewicht herrscht. Die Diffusion wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben.

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad 5.1$$

Dabei gibt J den Diffusionsfluss an, also diejenige Menge, die pro Zeiteinheit t durch die Fläche A bei einem Konzentrationsgradienten  $dc/dx$  permeiert. D beschreibt den Diffusionskoeffizienten, wobei das negative Vorzeichen die Diffusion von einem Bereich höherer Konzentration in einen Bereich niedriger Konzentration beschreibt. Die Diffusion ist somit von dem Konzentrationsgradienten und der Diffusionskonstante abhängig. Die Diffusionskonstante wiederum wird von verschiedenen Parametern beeinflusst. Unter anderem hängt sie von den Materialeigenschaften und der Temperatur ab [25].

### 5.1.2 Wasserdampfdurchlässigkeit und Permeabilität

Die Wasserdampfdurchlässigkeit ist nach DIN 53122-1 definiert. Sie ist gekennzeichnet durch die Masse, bezogen auf 24 h, die unter festgelegten Prüfbedingungen aus dem Verdampfungsraum durch die Prüfseite der Probe, bezogen auf 1 m<sup>2</sup> Probenfläche, in den Absorptionsraum der Prüfschalen hindurch tritt [9].

Die Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) wird durch folgende Formel berechnet und wird in  $\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$  angegeben.

$$\text{WDD} = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A} \quad 5.2$$

$\Delta m$ : Massendifferenz der Wägungen

A: Prüffläche der Probe

$\Delta t$ : Zeitspanne zwischen den Wägungen

Notwendig ist hierbei eine Abgrenzung des Begriffs Wasserdampfdurchlässigkeit, um eine Verwechslung mit ähnlichen Begriffen zu vermeiden und die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Bei der Wasserdampfdurchlässigkeit handelt es sich nicht um eine Materialkonstante. In der Literatur wird die Wasserdampfdurchlässigkeit auch als Transmissionsrate bezeichnet. Sie ist nicht mit dem Permeationskoeffizienten zu verwechseln. Der Permeationskoeffizient gibt die Durchlässigkeit eines Feststoffes für ein bestimmtes Material, bezogen auf eine Einheitsdicke an und kann nach DIN 53 536 ermittelt werden.

Die Begriffe Permeationsrate und Permeabilität werden synonym verwendet. Sie sind ebenfalls ein Maß für die Rate mit der eine Substanz durch einen Festkörper diffundiert. Abhängig ist die Permeabilität von der Stoffmenge die hindurch tritt, der Filmdicke, der Fläche, der Zeit und der Partialdruckdifferenz. Die Permeabilität wird im Folgenden mit der Einheit  $\frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}}$  angegeben.

$$\text{Permeabilität} = \frac{\text{permeierte Stoffmenge} \cdot \text{Filmdicke}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit} \cdot \text{Partialdruckdifferenz}} \quad 5.3$$

Als Permeat wird der Stoff bezeichnet, der beim Vorgang der Permeation einen anderen Stoff durchdringt. Permeation beschreibt demnach den Vorgang des Transports einer Substanz durch einen Festkörper. Der gesamte Vorgang setzt sich aus Adsorption, Diffusion und Desorption zusammen. Die Moleküle werden an der Oberfläche adsorbiert, diffundieren zur Seite mit der geringeren Konzentration und treten dort aus. Über die Filmdicke hängen Permeation und Permeabilität zusammen [9] [31].

Permeabilität = Permeation · Filmdicke

5.4

Bei dem Vergleich zwischen Permeabilität und den Faktoren der Diffusion wird nach dem Auflösen von Gleichung 5.1 nach der Diffusionskonstante D deutlich, dass im Falle eines reinen Diffusionsvorganges die Permeabilität und die Diffusionskonstante gleichzusetzen sind.

## **5.2 Permeabilität von Überzugsmaterialien**

### **5.2.1 Wasserdampfpermeation durch Materialfilme auf Grund hoher Luftfeuchtigkeit**

#### Versuchsdurchführung:

Zur Ermittlung der Feuchtigkeitsmigration durch Coating-Schichten wurde nach DIN 53122-1 vorgegangen. Die Norm beschreibt ein gravimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien, Elastomerfolien, Papier, Pappe und anderen Flächengebilden [9]. Die Probenschale aus Polyoxymethylen (Durchmesser 8 cm) wurde mit dem Absorptionsmittel Silikagel befüllt, mit Filmen des Probenmaterials von 1 mm Höhe bedeckt und mit Silikonmasse abgedichtet. Die Probenschalen wurden unter definierten Klimabedingungen im Klimaschrank (Espec, Thermo-Tec Klimageräte GmbH, Rochlitz) bei 25 °C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert und nach definierten Zeitintervallen auf der Analysenwaage ausgewogen. Durch das starke Absorptionsmittel Silikagel konnte innerhalb der Probenschale eine relative Luftfeuchte von annähernd 0 % über die gesamte Versuchsdauer gewährleistet werden. Der Feuchtigkeitsgradient lag demnach konstant bei 80 %.

Nachdem sich eine stationäre Diffusion durch die Probenfilme eingestellt hat, kommt es zum linearen Anstieg der Massenzunahme durch die absorbierte Feuchtigkeit. Über den linearen Bereich der Massenzunahme kann nach Formel 5.3 die Wasserdampfpermeabilität berechnet werden.

Alternativ zu Silikagel als Absorptionsmittel besteht auch die Möglichkeit das Produkt, welches im Anwendungsfall vor Feuchtigkeitsaufnahme geschützt werden soll, als Absorptionsmittel in der Probenschale zu verwenden. Dadurch kann bei der Produktentwicklung für gezielte Anwendungen direkt die Hygroskopizität des jeweiligen Kernmaterials mit einbezogen werden. Über den Anstieg der Feuchtigkeitsaufnahme kann ebenfalls eine Aussage über die Durchlässigkeit und damit über die Eignung des Coating-Materials für diese spezielle Anwendung getroffen werden. Da die Luftfeuchtigkeit über realen Kernmaterialien, im Gegensatz zum Silikagel, deutlich höher als 0 % ist und zudem über die Versuchsdauer hinweg nicht konstant bleibt, ist in der Regel kein konstanter Feuchtigkeitsgradient über die Versuchsdauer gegeben. Somit ist die allgemeine Berechnung der Wasserdampfpermeabilität bei der Verwendung von realen Kernmaterialien als Absorptionsmittel nicht möglich. Diese Versuchsergebnisse lassen sich nicht mit Untersuchungen, zu denen andere Absorptionsmittel verwendet wurden, vergleichen und sind für wissenschaftliche Untersuchungen daher ungeeignet. Für die Produktentwicklung durch Anwender hinsichtlich gezielter Applikationen kann diese Vorgehensweise jedoch durchaus herangezogen werden.

#### Ergebnisse:

Zwischen den untersuchten Coating-Materialien kann, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, kein signifikanter Unterschied in der Wasserdampfpermeabilität festgestellt werden. Die Permeabilität liegt maximal bei bis zu  $1 \cdot 10^5$  g·cm/m<sup>2</sup>·d·Pa für Bienenwachs und bis zu  $3 \cdot 10^5$  g·cm/m<sup>2</sup>·d·Pa für Rizinusfett. Die Permeabilitätswerte für andere Überzugsmaterialien wie Proteine und Polysaccharide sind um ein bis drei Zehnerpotenzen größer als die der untersuchten Fette und Wachse [20].

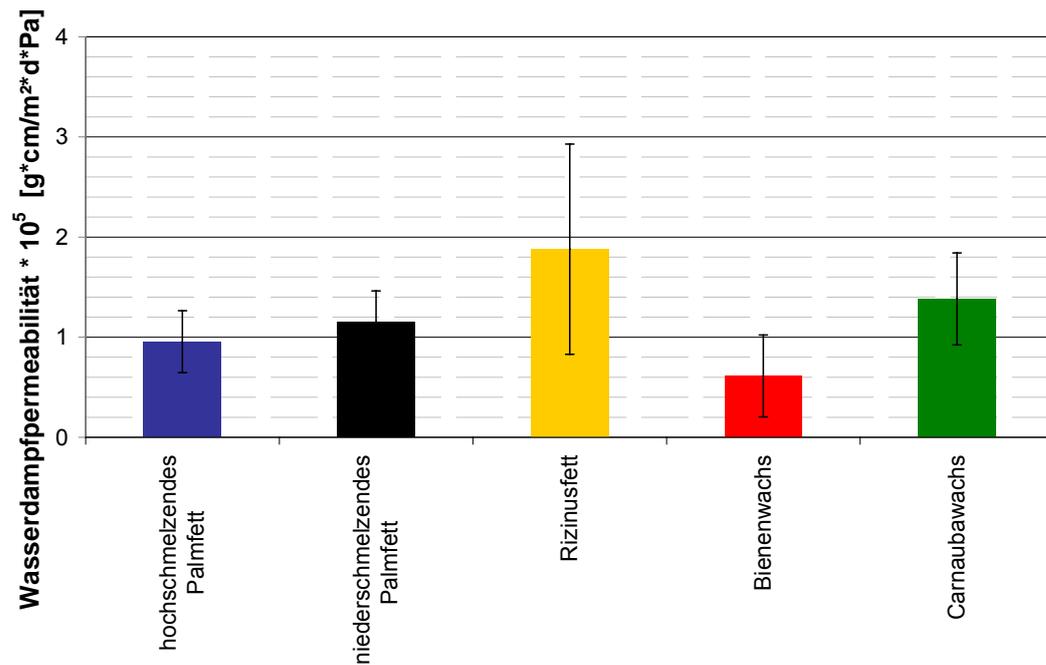


Abbildung 5.1: Wasserdampfpermeabilität der Coating-Materialien

## 5.2.2 Wasserpermeation durch Materialfilme in Folge direkten Wasserkontakts

Versuchsdurchführung:

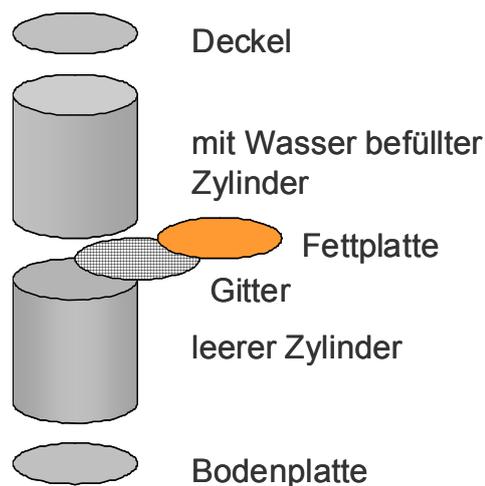


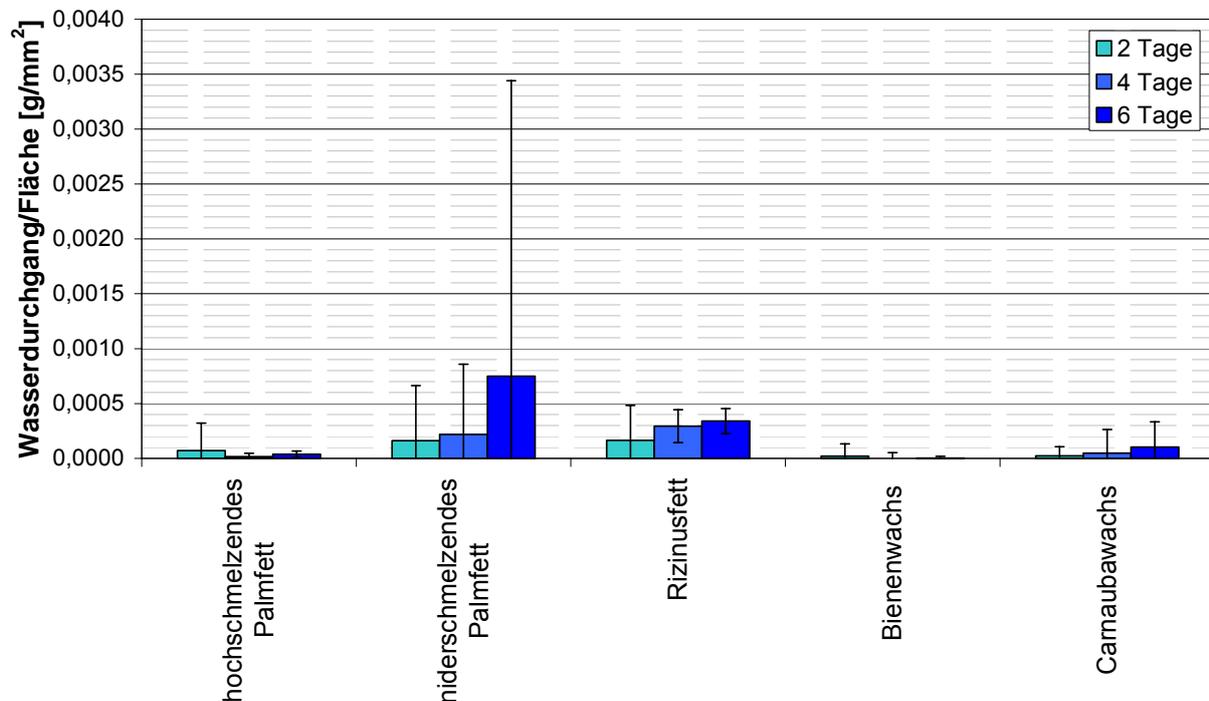
Abbildung 5.2: Versuchsanordnung zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit

Die Versuchsanordnung besteht aus zwei Zylindern. Zwischen den beiden Zylindern wird die zu untersuchende Fettprobe in Form einer dünnen Platte von 1 mm Höhe

auf ein Stabilisierungsgitter gelegt und seitlich mit Silikon abgedichtet. Der obere Zylinder wird aufgesetzt und mit destilliertem Wasser befüllt. Das Wasser, welches durch das Fett hindurch diffundiert, wird im unteren Behälter aufgefangen und die Masse durch Wägung bestimmt.

### Ergebnisse:

Durch den systematischen Messfehler der Wägung sind leichte Schwankungen in der Masse, die nicht auf den Durchgang von Wasser zurückzuführen sind, nicht auszuschließen. Werte bis zu  $0,00010 \text{ g/mm}^2$  können durch die gravimetrische Messmethode entstehen und werden deshalb nicht als Wasserdurchgang interpretiert.



**Abbildung 5.3: Wasserdurchlässigkeit der Coating-Materialien nach einer Versuchsdauer von 2, 4 und 6 Tagen**

Die Materialien hochschmelzendes Palmfett, Bienenwachs und Carnaubawachs halten demnach über die gesamte Versuchsdauer von 6 Tagen dem beaufschlagtem Wasser stand, so dass kein eindeutiger Wasserdurchgang zu erkennen ist. Rizinusfett lässt eine Wassermenge von bis zu  $0,00034 \text{ g/mm}^2$  nach 6 Tagen passieren und niederschmelzendes Palmfett hat die höchsten Durchlässigkeitswerte mit bis zu  $0,00075 \text{ g/mm}^2$  nach 6 Tagen. Die Filme aus niederschmelzendem

Palmfett ließen nach der Beaufschlagung mit Wasser eine Anlösung der Oberfläche erkennen, die teilweise sogar zur Rissbildung im Material führte. Daraus resultierten relativ große Schwankungen zwischen den einzelnen Messwerten.

### **5.3 Gecoatete Modellpartikel**

#### **5.3.1 Feuchtigkeitsaufnahme gecoateter Partikel auf Grund hoher Luftfeuchtigkeit**

##### Versuchsdurchführung:

Die Feuchtigkeitsaufnahme der mit den verschiedenen Fetten und Wachsen gecoateten Zitronensäure wurde im Klimaschrank (Espec, Thermo-Tec Klimageräte GmbH, Rochlitz) bei 80 % relativer Luftfeuchte und 25 °C getestet. Dazu wurden 10 g der jeweiligen Probe in eine Aluschale eingewogen, gleichmäßig auf dem Boden verteilt und im Klimaschrank konditioniert. Dabei nimmt die gecoatete Zitronensäure, je nach Wasserdampfpermeabilität der Fette, mehr oder weniger Wasser in Form von Wasserdampf auf, wodurch ihre Masse ansteigt. Eine Wägung der Schalen wurde jeweils nach 0,5 h, 1 h, 2 h, 3, 4 h, 24 h, 48 h, 72 h und 144 h vorgenommen.

##### Ergebnisse:

Abbildung 5.4 zeigt die Wasserdampfaufnahme sämtlicher Proben aufgetragen über die Versuchsdauer bei 25 °C und 80 % relativer Luftfeuchte. Die Wasserdampfaufnahme ungecoateter reiner Zitronensäure bewegt sich nur knapp oberhalb der meisten gecoateten Proben. Deutlich wird, dass die mit 30 % hochschmelzendem Palmfett ummantelte Zitronensäure mit Abstand die besten Wasserdampfbarriereeigenschaften aufweist. Die Wasserdampfaufnahme steigt zwar mit fortschreitender Zeit leicht an, liegt jedoch nach 144 Stunden lediglich bei einer Massenzunahme von 5 %. Alle anderen Proben nehmen bereits nach 24 Stunden deutlich mehr Wasserdampf auf. Zudem ist bei längerer Lagerung unter diesen Klimabedingungen ein weiterer Anstieg der Wasserdampfaufnahme zu erwarten.

Des Weiteren wird deutlich, dass sämtliche anderen Proben mit einer Hüllmaterialkonzentration von 15 % zwar leichte Unterschiede in der Wasserdampfaufnahme aufweisen, jedoch ist der Schutz des Coatings in jedem Fall unzureichend.

Ein gravierender Unterschied bezüglich der Wasserdampfaufnahme zwischen zwei Proben desselben Coating-Materials mit unterschiedlichen Konzentrationen ergibt sich bei der Verwendung von hochschmelzendem Palmfett als Hüllmaterial. Während die mit 30 % gecoatete Zitronensäure lediglich 5 % Wasserdampf nach 144 Stunden aufnimmt, sind es bei der mit 15 % hochschmelzendem Palmfett umhüllten Probe bereits 40 %, mit steigender Tendenz. Offenbar ist die Coating-Qualität bei der Probe mit höherer Konzentration sehr viel besser, was in einer geringeren Wasserdampfpermeabilität resultiert.

Somit bietet lediglich das Coating mit der höchsten Palmfettkonzentration von 30 % guten Schutz vor dem Eindringen von Wasserdampf. Sämtliche andere Coating-Materialien und -Konzentrationen scheinen für die Lagerung der Produkte unter diesen Bedingungen ungeeignet, da sie keine ausreichenden Wasserdampfbarriereeigenschaften besitzen.

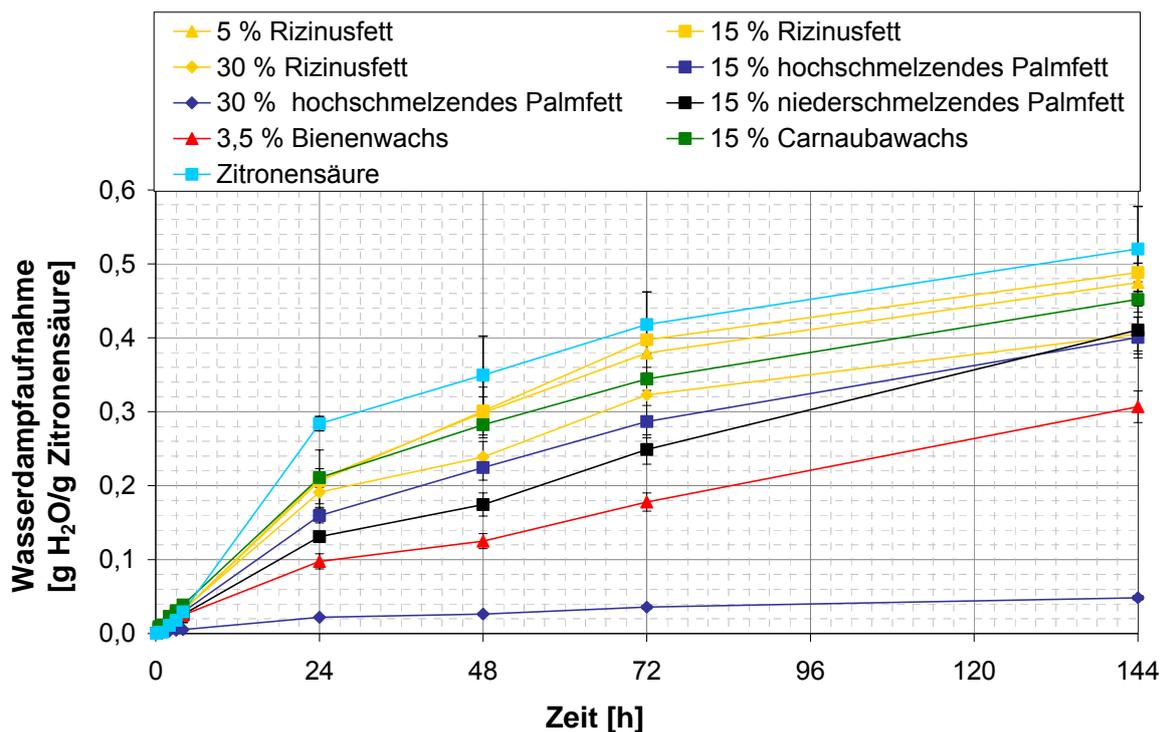


Abbildung 5.4: Wasserdampfaufnahme von gecoateter und ungecoateter Zitronensäure

### **5.3.2 Freisetungsverhalten von Kernmaterialien in Folge direkten Wasserkontakts**

#### Versuchsdurchführung:

Die Durchlässigkeit der verschiedenen Coatings gegenüber Wasser wurde über die Freisetzung der ummantelten Zitronensäure und damit über die Änderung des pH-Werts untersucht. Eine definierte Menge der gecoateten Zitronensäure wurde in bidestilliertes Wasser mit einem pH-Wert von 6,0 gegeben und bei 750 Umdrehungen pro Minute auf dem Magnetrührer gerührt. Unter Berücksichtigung der Lipid-Konzentration wurde jede gecoatete Probe jeweils so eingewogen, dass genau 5 % Zitronensäure im Wasser vorlagen. Nach einer definierten Zeit erfolgte das Abgießen in einen Faltenfilter, wobei genau 30 Sekunden lang filtriert wurde. Nach einer Rührzeit von weiteren 5 Minuten wurde der pH-Wert des Filtrats gemessen. Mit ungecoateter Zitronensäure wurde eine Kalibrationskurve erstellt, mit welcher über den pH-Wert des Filtrats auf die Konzentration an freigesetzter organischer Säure geschlossen werden konnte.

#### Ergebnisse:

Durch die Freisetzung von Zitronensäure wurde der Schutz der verschiedenen Coating-Materialien bezüglich ihrer Durchlässigkeit in Folge direkten Wasserkontakts getestet. Grundsätzlich stieg bei sämtlichen Proben der Anteil an gelöster Säure mit zunehmender Verweilzeit im Wasser an. Dies bedeutet, dass keines der Coatings das Eindringen von Wasser durch die Lipidhülle und das Herauslösen von Zitronensäure vollständig verhindern kann. Dennoch gibt es Unterschiede der verwendeten Coating-Materialien sowie -Konzentrationen bezüglich ihrer Wasserdurchlässigkeit.

Wie schon bei den Versuchen zur Durchlässigkeit von Wasserdampf in Kapitel 5.3.1, bietet auch bei der Untersuchung der Wasserdurchlässigkeit das Coating mit 30 % hochschmelzendem Palmfett verglichen mit sämtlichen anderen Coatings den besten Schutz und erreicht nach einer Verweilzeit von 60 Minuten im Wasser eine Säurekonzentration unter 1 %. Die Probe mit 15 % desselben Materials zeigt jedoch schlechte Barriereigenschaften. Hier steigt die Konzentration der Zitronensäure

nach 60 Minuten bis auf etwa 5 % an, d. h. die gesamte gecoatete Zitronensäure wird freigesetzt und löst sich im Wasser (Abbildung 5.5).

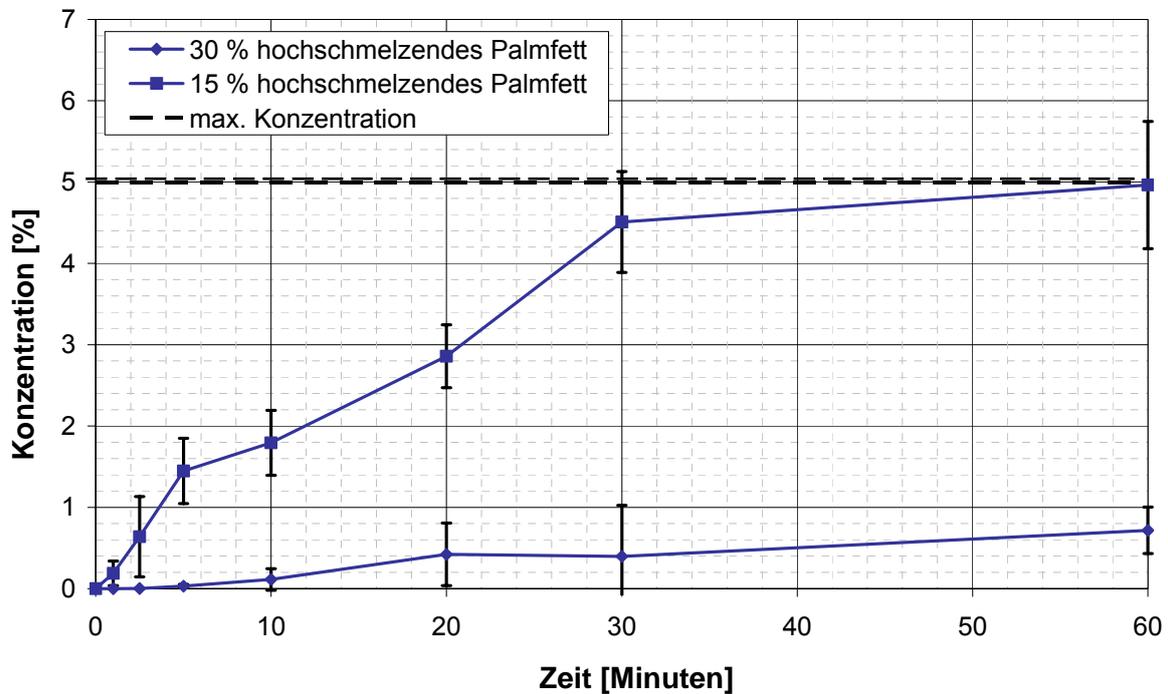
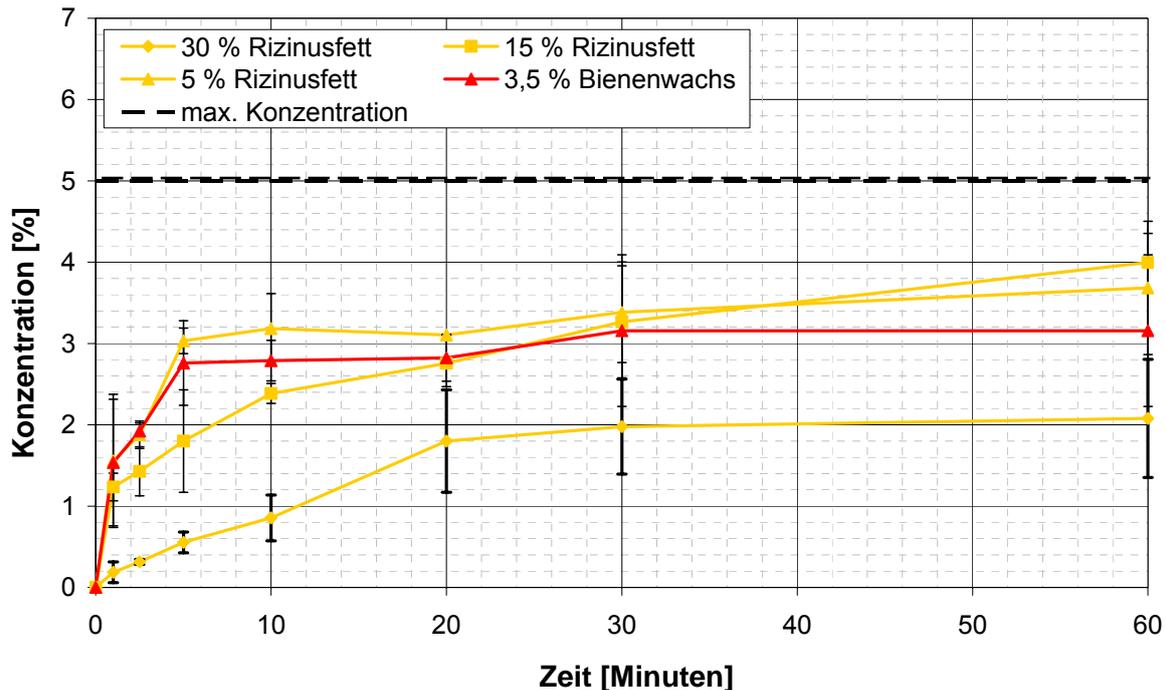


Abbildung 5.5: Freisetungsverhalten der mit hochschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure

Die mit Rizinusfett ummantelten Partikel sind relativ schlecht in wässriger Umgebung geschützt. Wie Abbildung 5.6 zeigt, bietet die Probe mit der höchsten Konzentration an Rizinusfett (30 %) im Vergleich zu den geringeren Konzentrationen einen etwas besseren Schutz gegenüber dem eindringenden Wasser, jedoch wird hier nach 60 Minuten bereits eine Konzentration von 2 % erreicht, d. h. ca. 40 % der vorhandenen Zitronensäure werden im Wasser gelöst. Bei den Coatings mit 15 % und 5 % steigt nach derselben Zeit die Konzentration sogar auf 4 % an. Demnach wird ca. 80 % der ummantelten Zitronensäure freigesetzt. Dies bedeutet, dass selbst die Probe mit der höchsten Konzentration an Rizinusfett keinen ausreichenden Schutz gegen das Eindringen von Wasser bietet.



**Abbildung 5.6: Freisetungsverhalten der mit Rizinusfett und Bienenwachs gecoateten Zitronensäure**

Bei der mit hohen Hüllmaterial-Konzentrationen gecoateten Zitronensäure (30 % Rizinusfett oder hochschmelzendes Palmfett) kann ein relativ flacher Anstieg der Säurekonzentration mit zunehmender Zeit beobachtet werden. Bei den Proben mit den geringsten Lipidkonzentrationen (5 % Rizinusfett sowie 3,5 % Bienenwachs) zeigt sich bereits in den ersten Minuten ein starker Anstieg der Säurekonzentration, die mit zunehmender Verweilzeit nur noch geringfügig ansteigt. Offenbar liegt dies an der ungleichmäßigen und nicht vollständigen Bedeckung der Partikeloberfläche mit Coating-Material. Je geringer die Coating-Konzentration, desto unvollständiger ist anscheinend die Oberflächenbedeckung. Somit kann bereits in den ersten Minuten das Wasser durch die lückenhafte Lipidschicht eindringen und einen Großteil der Zitronensäure herauslösen.

Die mit 15 % Hüllmaterial ummantelten Proben zeigen lediglich geringfügige Unterschiede in der Wasseraufnahme, wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Bei allen Proben wird bereits nach einer Verweilzeit von 20 Minuten im Wasser eine Säurekonzentration zwischen 2 % und 3 % erreicht, welche nach 60 Minuten sogar auf 3 % bis 5 % ansteigt.

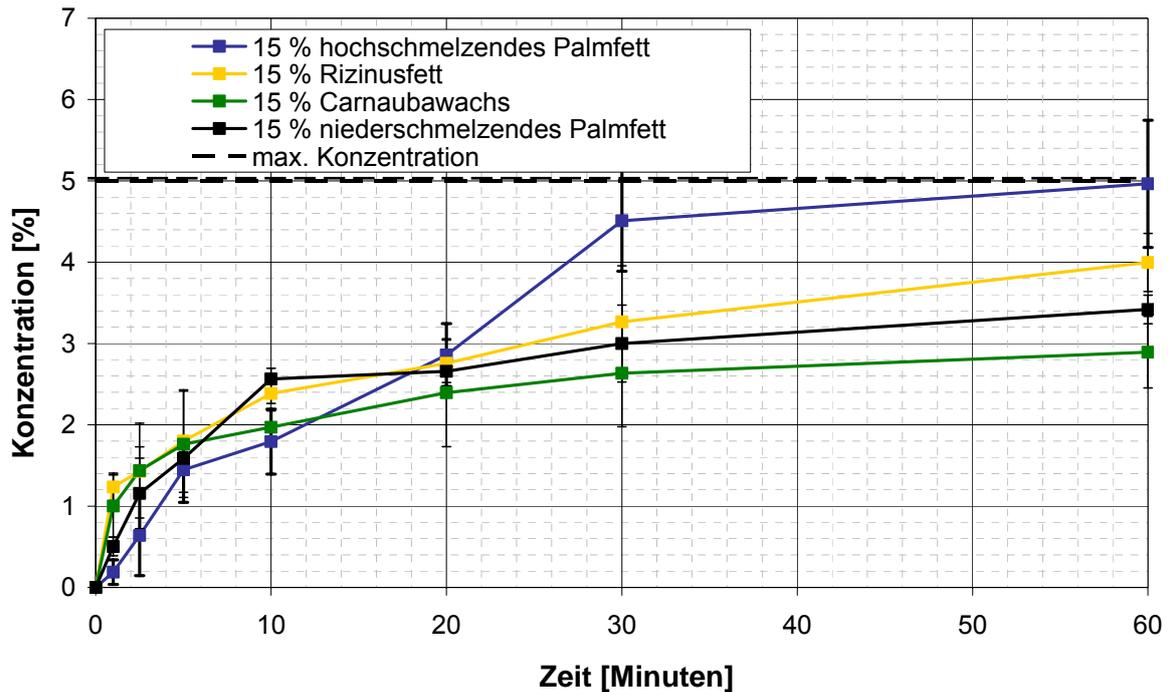


Abbildung 5.7: Freisetungsverhalten der mit 15 % Hüllmaterial gecoateten Zitronensäure

Somit bietet auch bei der Durchlässigkeit gegenüber flüssigem Wasser die mit der höchsten Konzentration an hochschmelzendem Palmfett gecoatete Zitronensäure den besten Schutz. Dieser kann allerdings wohl bei vielen Anwendungen nicht mehr als ausreichend angesehen werden, da nach einer Verweilzeit von 60 Minuten im Wasser bereits 14 % der gesamten Zitronensäure herausgelöst wurde. Sämtliche anderen Hüllmaterialien in den untersuchten Konzentrationen können jedoch offensichtlich nicht als Wasserbarrieren in industriellen Anwendungen eingesetzt werden, da sie in jedem Fall unzureichenden Schutz vor dem Eindringen von Wasser bieten.

## 6 Stabilität und Rheologie von Coating-Materialien

### 6.1 Grundlagen der Rheologie

Der Begriff Rheologie kommt aus dem Griechischen - „ῥεος [*rheos*]: der Fluss, das Fließen, das Strömen“ und „λόγος [*logos*]: die Lehre“ - und beschreibt demnach die „Lehre des Fließens“.

Der Wortursprung beschreibt bereits, dass sich die Rheologie mit den Fließeigenschaften von flüssigen Substanzen beschäftigt. Rheologie umfasst jedoch auch das Deformationsverhalten von Festkörpern und erklärt spezielle Phänomene wie das Fließverhalten einer Substanz im Glaszustand oder den Glasübergang. Ein Beispiel für eine Substanz im Glaszustand ist, wie der Name schon sagt, das Fensterglas. Es ist eigentlich eine Flüssigkeit, erscheint uns jedoch als Festkörper, da dessen Fließgeschwindigkeit innerhalb des Betrachtungszeitraumes vernachlässigbar klein ist.

Als Teilgebiet der Physik bedient sich die Rheologie der Grundregeln der Mechanik: Kräfte, Auslenkungen, Winkelgeschwindigkeit und Frequenz sind ein paar Beispiele für die mechanischen Grundgrößen, die in der Rheologie wiederzufinden sind.

Der Rheologie liegen zwei idealisierte Verhaltensweisen zu Grunde: idealviskoses Verhalten von Flüssigkeiten, das näherungsweise für niederviskose Mineralöle gilt und idealelastisches Verhalten eines Festkörpers, das von dem Verhalten einer Stahlkugel idealisierter Weise beschrieben wird [34].

**Tabelle 6.1: Einteilung von Flüssigkeiten und Feststoffen nach ihrem Fließ-/Deformationsverhalten [34]**

Flüssigkeit		Festkörper	
idealviskoses Fließverhalten	viskoelastisches Fließverhalten	viskoelastisches Deformationsverhalten	idealelastisches Deformationsverhalten
Gesetz von Newton	Gesetz von Maxwell	Gesetz von Kelvin/Voigt	Gesetz von Hooke

Jeder reale Körper besitzt viskose und elastische Eigenschaften, allerdings in unterschiedlichem Maße. Die jeweiligen Reaktionen der Materialien hängen zum einen von der Beanspruchungsart, beispielsweise Dehnung oder Scherung, zum

anderen aber auch von der Beanspruchungsdauer, -intensität und -geschwindigkeit ab. Durch die entsprechende Kombination der idealen rheologischen Grundeigenschaften, kann die Beschreibung des Verhaltens, sowohl von flüssigen als auch von festen Materialien, erfolgen [38] [58] [43].

### **6.1.1 Rheometrie**

Die Rheometrie ist ein Teilgebiet der Rheologie und beschreibt die zur Wissenschaft von Deformations- und Fließverhalten zugehörige Messtechnik zur Erfassung rheologischer Daten. Ursprünglich beschränkte sich die klassische Rheometrie auf die Messung der Viskosität von Flüssigkeiten (Viskosimetrie). Da jedoch das Wissen über das elastische und plastische Verhalten von Festkörpern zunehmend an Bedeutung gewann, wurden die bis dahin eingesetzten Viskosimeter weiterentwickelt und neue Geräte, sogenannte Rheometer, entstanden. Heutzutage werden in der Rheometrie ebenfalls noch Viskosimeter und Rheometer unterschieden. Ein Rotationsviskosimeter beispielsweise wird für die Bestimmung der Viskosität und des Fließverhaltens von flüssigen Substanzen eingesetzt. Im Gegensatz dazu können mit einem Oszillationsrheometer, neben den Fließeigenschaften von Fluiden, auch Deformationsverhalten und Spannungszustände von festen Stoffsystemen detektiert werden [38] [58].

#### **6.1.1.1 Rotationsprinzip**

Bei rheologischen Messung nach dem Rotationsprinzip dreht sich der Messkörper kontinuierlich in eine Richtung, wodurch auch die Messprobe lediglich in diese Richtung beansprucht wird. Nach dem Rotationsprinzip können Versuche auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt werden. Es ist sowohl eine Scherratenvorgabe (Spannversuch), als auch eine Schubspannungsvorgabe (Kriechversuch) möglich.

Beim sogenannten Spannversuch wird die Probe mit einer definierten Scherrate  $\dot{\gamma}$  geschert, wobei die zur Scherung benötigte Schubspannung  $\tau$ , die von der Zähigkeit des Stoffes abhängt, gemessen wird.

**Tabelle 6.2: Vorgaben und Messgrößen bei Rotationsversuchen**

Rotationsversuch	Vorgabe	gemessene Größe
Spannversuch	Scherrate $\dot{\gamma}$ [s <sup>-1</sup> ]	Schubspannung $\tau$ [Pa]
Kriechversuch	Schubspannung $\tau$ [Pa]	Scherrate $\dot{\gamma}$ [s <sup>-1</sup> ]

Im Gegensatz dazu wird die Messprobe beim Kriechversuch mit einer definierten Schubspannung belastet. In diesem Fall wird die von der Zähigkeit abhängige Scherrate, die durch die entsprechende Schubspannung induziert wird, gemessen.

Der bestehende Zusammenhang zwischen den einzelnen Größen wird im Gesetz von Newton deutlich (siehe Kapitel 6.1.2.2).

Die Viskosität errechnet sich aus dem Quotient der Schubspannung und der zugehörigen Scherrate.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

6.1

Die meisten realen Fluide sind allerdings viskoelastische Stoffe, deren Verhalten durch die Viskosität allein nicht vollständig beschrieben wird. Zur Charakterisierung der elastischen Eigenschaften viskoelastischer Fluide müssen zusätzliche Testmethoden herangezogen werden [34] [58].

### 6.1.1.2 Oszillationsprinzip

Mit der Oszillationsmethode können, im Gegensatz zum Rotationsprinzip, ergänzend zu den idealviskosen Fluiden, idealelastische Festkörper und jegliche Arten von viskoelastischen Substanzen vollständig untersucht werden. Dazu gehören hochviskose Flüssigkeiten, Pasten und Gele und selbst Festkörper. Auf diese unterschiedlichen Proben wird im Rheometer eine Schwingung mit der Kreisfrequenz  $\omega$  ausgeübt. Das Zwei-Platten-Modell dient hier zur besseren Verständlichkeit des Oszillationstests (Abbildung 6.1) [34] [58].

Die Messprobe befindet sich zwischen zwei parallelen Platten mit dem Abstand  $h$ . Die untere Platte ist starr fixiert und die obere Platte wird durch eine oszillierende Kraft  $F$  um die Weglänge  $s$  hin- und herbewegt. Dies übt eine oszillierende Scherung

auf die Messprobe aus. Voraussetzung hierfür ist die Wandhaftung der Probe an beiden Platten. Die angreifende Schubspannung und die resultierende Deformation der Messprobe können je nach Materialverhalten in Phase oder phasenverschoben zueinander verlaufen.

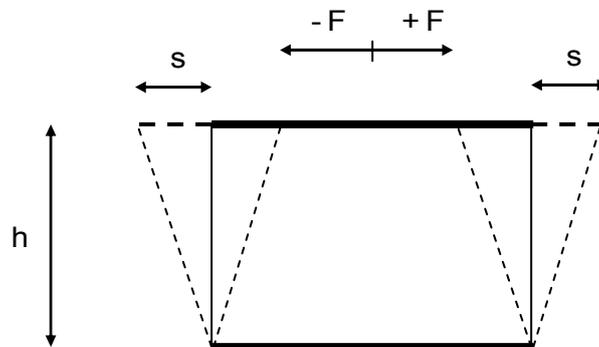


Abbildung 6.1: Oszillierende Beanspruchung der Messprobe im Zwei-Platten-Modell

## 6.1.2 Rheologisches Verhalten idealer Körper

### 6.1.2.1 Gesetz von Hooke

Das Gesetz von Hooke beschreibt ausschließlich das idealelastische Deformationsverhalten von Körpern, die in festem Zustand vorliegen.

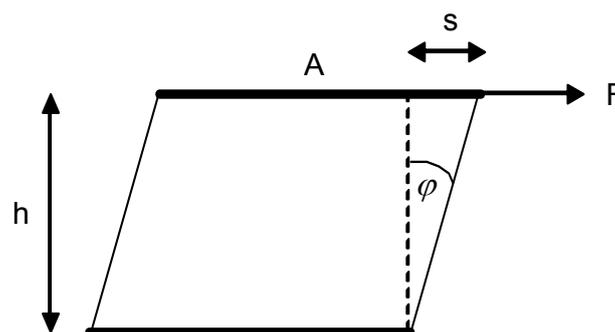


Abbildung 6.2: Deformation eines Festkörpers im Zwei-Platten-Modell

Um den Hooke-Körper charakterisieren zu können, werden die grundlegenden rheologischen Parameter mit Hilfe des zwei-Platten-Modells definiert. Die Messprobe haftet zwischen zwei parallelen Platten, die jeweils die Grundfläche  $A$  und einen konstanten Abstand  $h$  zueinander aufweisen. Die untere Platte ist starr befestigt, wohingegen die Obere verschoben werden kann. An der beweglichen Platte, greift

die Scherkraft  $F$  an, welche die obere Fläche um die Strecke  $s$  gegen die Untere verschiebt. Dies führt zur Scherung der Messprobe im Spalt [34].

Der Quotient aus der Verschiebungsstrecke  $s$  und der Spalthöhe  $h$  beschreibt die Deformation  $\gamma$ .

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad 6.2$$

Die Definition der Schubspannung  $\tau$  ergibt sich durch den Quotient aus der Scherkraft  $F$  und der Plattengrundfläche  $A$ .

$$\tau = \frac{F}{A} \quad 6.3$$

Hooke'sche Körper reagieren auf einwirkende Schubspannungen ohne zeitliche Verzögerung mit einer sofortigen Deformation. Diese Deformation ist unverzüglich, vollständig reversibel, sobald die Schubspannungseinwirkung nachlässt. Schubspannung und Deformation sind bei idealelastischem Deformationsverhalten proportional zueinander. Das Hooke'sche Gesetz ist ausschließlich im idealelastischen Bereich gültig, d.h. damit kann nur das Verhalten idealer Festkörper beschrieben werden. Außerhalb dieses Gültigkeitsbereichs kommt es zur plastischen Verformung bzw. zum Bruch des Materials.

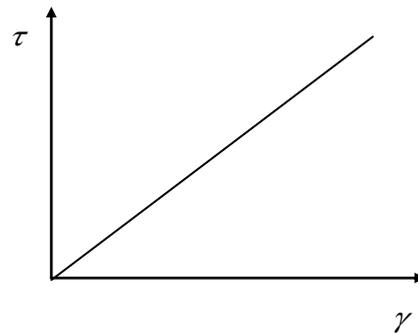
Hooke'sches Gesetz:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad 6.4$$

Das Hooke'sche Gesetz enthält eine Materialkonstante, die sich aus dem Verhältnis zwischen Schubspannung und Deformation ergibt.

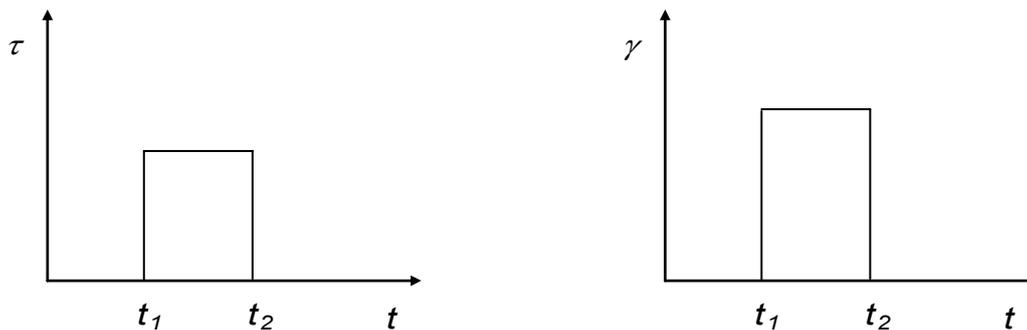
Die als Schubmodul  $G$  bezeichnete Materialkonstante liefert Informationen über die Materialsteifigkeit. Materialien mit höherer innerer Festigkeit weisen ein größeres Schubmodul auf.

Das reversible Deformationsverhalten, welches den Hooke'schen (idealelastischen) Körper charakterisiert, kann anhand der beiden Diagramme in Abbildung 6.3 veranschaulicht werden.



**Abbildung 6.3: Spannungs-Deformations-Diagramm eines Hooke'schen Festkörpers**

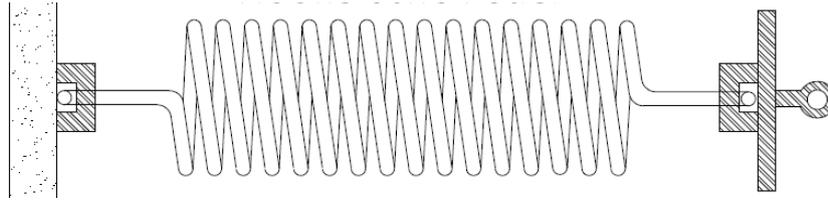
Das Spannungs-Deformations-Diagramm in Abbildung 6.3 zeigt, dass beim Auferlegen der Schubspannung unmittelbar eine Verformung auftritt, die proportional zur angelegten Spannung ist. Die Schubspannungs-Deformations-Funktion ergibt daher bei idealelastischem Verhalten eine Ursprungsgerade. Ihre konstante Steigung entspricht dem Wert des Schubmoduls  $G$ .



**Abbildung 6.4: zeitliche Funktion eines Hooke-Körpers**

Abbildung 6.4 zeigt den zeitlichen Zusammenhang zwischen Schubspannung und Deformation. Der Hooke'sche Körper verformt sich aufgrund der angelegten Schubspannung ohne zeitliche Verzögerung ( $t = t_1$ ). Die Deformation bleibt solange die Belastung wirkt konstant. Nach der Entlastung geht die Deformation ohne Verzögerung vollständig zurück und der Körper erreicht seinen Ausgangszustand ( $t = t_2$ ) [34] [38] [58].

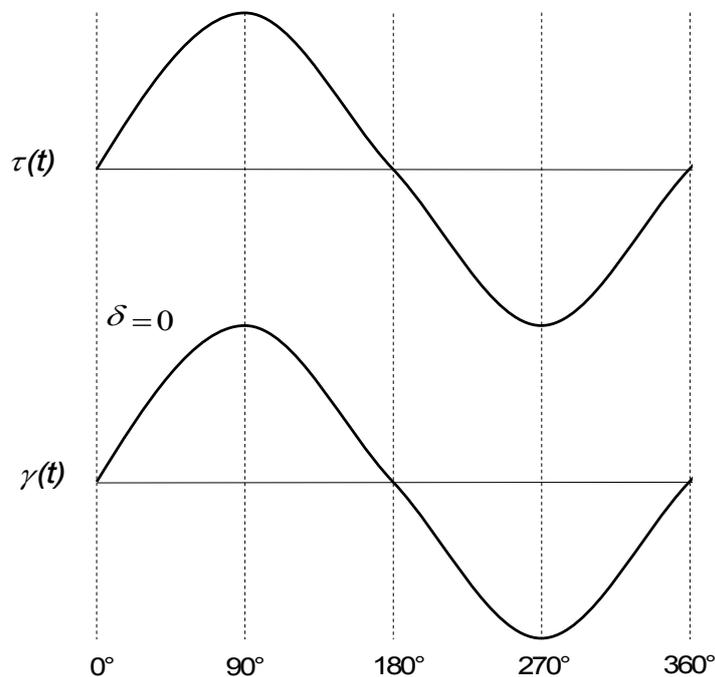
Das reversible Deformationsverhalten bei Be- und Entlastung wird anhand des Federmodells, das als mechanisches Modell für den Hooke'schen Festkörper dient, veranschaulicht. Durch die Belastung kommt es zur sofortigen Auslenkung der Feder, die erhalten bleibt, solange die Kraft wirkt. Nach der Entlastung kehrt die Feder unmittelbar wieder in ihren ursprünglichen Ausgangszustand zurück (Abbildung 6.5).



**Abbildung 6.5: Hooke'sches Feder-Modell**

Der linear-elastische Bereich beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen Schubspannung und Deformation. Idealelastisches Verhalten ist auf den linear-elastischen Bereich begrenzt, ebenso wie die Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes. Ab dem Grenzbereich kann es zur unerwünschten plastischen Verformung kommen, die nicht mehr über das Gesetz von Hooke beschrieben werden kann. Wird die Grenze überschritten besteht die Gefahr, dass es über die plastische Verformung hinaus sogar zum Bruch des Materials kommt.

#### Verhalten Hooke'scher Körper unter oszillierender Beanspruchung



**Abbildung 6.6:  $\tau(t)$ - und  $\gamma(t)$ -Funktion eines idealelastischen Festkörpers unter oszillierender Beanspruchung**

Dem idealelastischen Verhalten von Festkörpern liegt das Gesetz von Hooke zugrunde. Auch bei der Charakterisierung idealelastischer Feststoffsysteme mittels Oszillationsprinzip erweist sich das Verhältnis zwischen  $\tau$  und  $\gamma$  als konstant. Die bei

der Oszillation verursachten Schwingungen ergeben für Schubspannung und Deformation zwei zeitabhängige Sinusfunktionen. Die Scherrate dagegen wird durch eine zeitabhängige kosinusförmige Funktion ausgedrückt.

Das Verhältnis der beiden zeitabhängigen Sinusfunktionen  $\tau(t)$  und  $\gamma(t)$  ist konstant und ergibt den so genannten komplexen Schubmodul  $G^*$ . Durch diesen Zusammenhang wird deutlich, dass Schubspannung und Deformation stets in Phase verlaufen.

$$\frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G^* \quad 6.5$$

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin \omega t \quad 6.6$$

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin \omega t \quad 6.7$$

Dabei sind  $\tau_A$  und  $\gamma_A$  als Schubspannungs- und Deformationsamplitude und  $\omega$  als die Kreisfrequenz definiert. Der Phasenverschiebungswinkel  $\delta$  zwischen  $\tau$  und  $\gamma$  ist dadurch, dass die beiden Kurven in Phase verlaufen, bei idealelastischen Körpern gleich Null ( $\delta = 0$ ), da zwischen Schubspannung und Deformation keine Verzögerung auftritt (siehe Federmodell, Seite 42).

Die zeitabhängige Scherratenfunktion  $\dot{\gamma}(t)$  dagegen ist in Bezug auf die  $\tau(t)$ - bzw.  $\gamma(t)$ -Kurve um  $90^\circ$  phasenverschoben. Sie ist die Ableitung der  $\gamma(t)$ -Funktion nach der Zeit  $t$  und verläuft somit als Kosinusfunktion [39] [34] [38].

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_A \cdot \omega \cdot \cos \omega t \quad 6.8$$

### 6.1.2.2 Gesetz von Newton

Newton erläutert mit seinem Gesetz das idealviskose Verhalten ausschließlich von flüssigen Substanzen.

Ebenso wie beim Hooke'schen Festkörper wird zur Charakterisierung der Parameter das Zwei-Platten-Modell herangezogen. Die Flüssigkeit haftet an den beiden parallel zueinander ausgerichteten Platten und füllt den Zwischenraum, der die Spalthöhe  $h$  aufweist, aus. Die obere Platte der Fläche  $A$  wird durch die Scherkraft  $F$  gegen die untere starre Platte ( $v = 0$ ) verschoben, wodurch die Messflüssigkeit im Spalt eine

Scherung erfährt. Daraus resultiert das Geschwindigkeitsprofil  $v(h)$  im Scherspalt über die Höhe  $h$ . Eine wichtige Voraussetzung zur Anwendung des Zwei-Platten-Modells für Fluide sind laminare Fließbedingungen.

Die durch die Schubspannung verursachte Geschwindigkeit  $v(h)$  ist abhängig von der Höhe  $h$ , da die Kraft  $F$  lediglich an der oberen Platte angreift und sich somit ein nach unten hin abfallendes Geschwindigkeitsprofil einstellt.

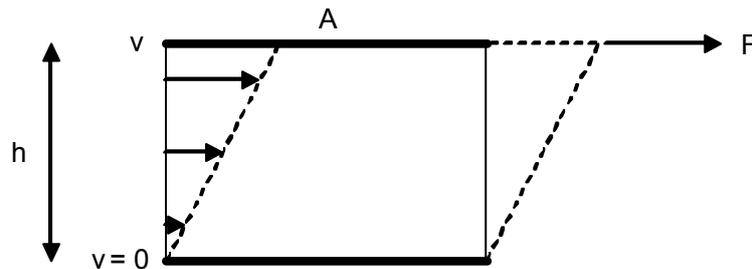


Abbildung 6.7: Scherung einer Flüssigkeit im Zwei-Platten-Modell

Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  ergibt sich somit aus dem Quotient der resultierenden Fließgeschwindigkeit  $dv$  und der zugehörigen Höhe  $dh$ . Der mathematische Zusammenhang zwischen Scherrate und Deformation besteht in der Ableitung der Deformation nach der Zeit  $t$ .

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{d\gamma}{dt} \quad 6.9$$

Ebenso wie das Gesetz von Hooke, weist das Gesetz von Newton eine Materialkonstante auf. Die Schubspannung und die daraus resultierende Scherrate sind somit direkt proportional zueinander.

Newtonsches Gesetz:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad 6.10$$

Aus dem Verhältnis der Schubspannung und der Scherrate ergibt sich, bei konstanter Temperatur, für ein idealviskoses Fluid die dynamische Scherviskosität  $\eta$  als Proportionalitätskonstante [53].

Auch das Gesetz von Newton hat einen Gültigkeitsbereich, der ohne Ausnahme auf idealviskose Flüssigkeiten begrenzt ist. Charakteristisch für eine Newtonsche

(idealviskose) Flüssigkeit ist, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate besteht. Dies wird durch eine Ursprungsgerade im  $\dot{\gamma}$  -  $\tau$  - Diagramm in Abbildung 6.8 deutlich.

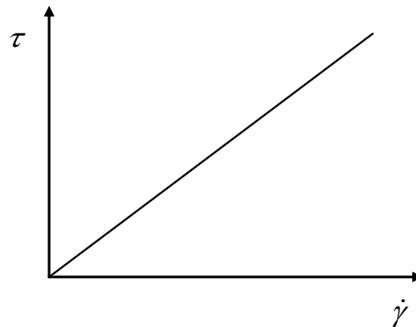


Abbildung 6.8:  $\dot{\gamma}$  -  $\tau$  - Diagramm eines Newtonschen Fluids

Ebenso charakteristisch für ein idealviskoses Fluid ist, dass bei konstanter Belastung ( $t = t_1$ ) die Deformation durch die angelegte Schubspannung linear mit der Zeit ansteigt. Kommt es zur Entlastung ( $t = t_2$ ), bleibt die Verformung irreversibel erhalten (Abbildung 6.9).

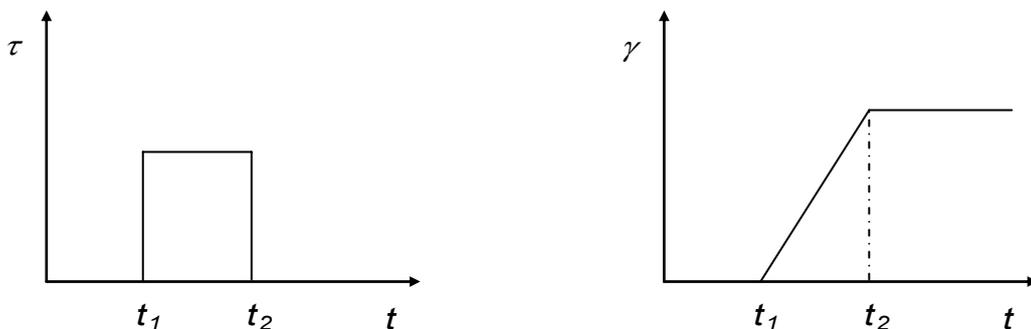


Abbildung 6.9: Zeitliche Funktion eines Newtonschen Fluids

Auch der linear-viskose Bereich beschreibt den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate. Für Fluide gilt innerhalb des linearen Bereichs das Gesetz von Newton. Verändert sich die Scherrate unabhängig von der Schubspannung, wird der Gültigkeitsbereich überschritten und es liegt kein Newtonsches Fluid mehr vor.

Zur Veranschaulichung des irreversiblen Deformationsverhaltens einer Newtonschen Flüssigkeit wird als mechanisches Modell der Dämpfer herangezogen (Abbildung 6.10). Durch die angelegte Schubspannung wird der Kolben mit konstanter

Geschwindigkeit bewegt. Die Proportionalitätskonstante, welche sich aus dem linearen Verhältnis von Schubspannung und Scherrate ergibt, stellt den Fließwiderstand dar und entspricht somit der Viskosität des Körpers. Wird der Kolben des Dämpfers entlastet, bleibt er unmittelbar an der erreichten Position stehen und kehrt nicht wieder in seine Ausgangsposition zurück. Die gegenwärtige Verformung des idealviskosen Fluids bleibt somit bestehen [34] [38] [58].

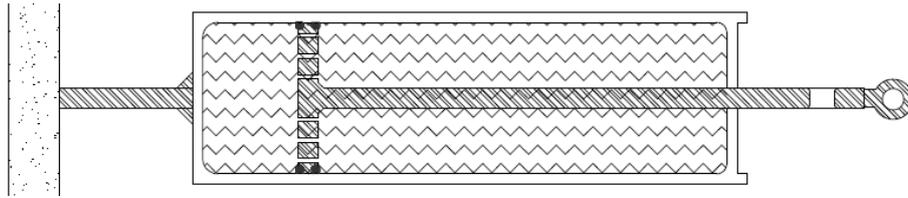


Abbildung 6.10: Newtonsches Dämpfer-Modell

#### Verhalten Newtonscher Fluide unter oszillierender Beanspruchung

Das Verhalten idealviskoser Substanzen wird durch das Gesetz von Newton beschrieben. Auf Grund der verzögerten Reaktion eines Newtonschen Fluids führt bei oszillierender Beanspruchung eine zeitabhängige angelegte Schubspannung  $\tau(t)$  zu einer zeitlich versetzten zeitabhängigen Deformation  $\gamma(t)$ .

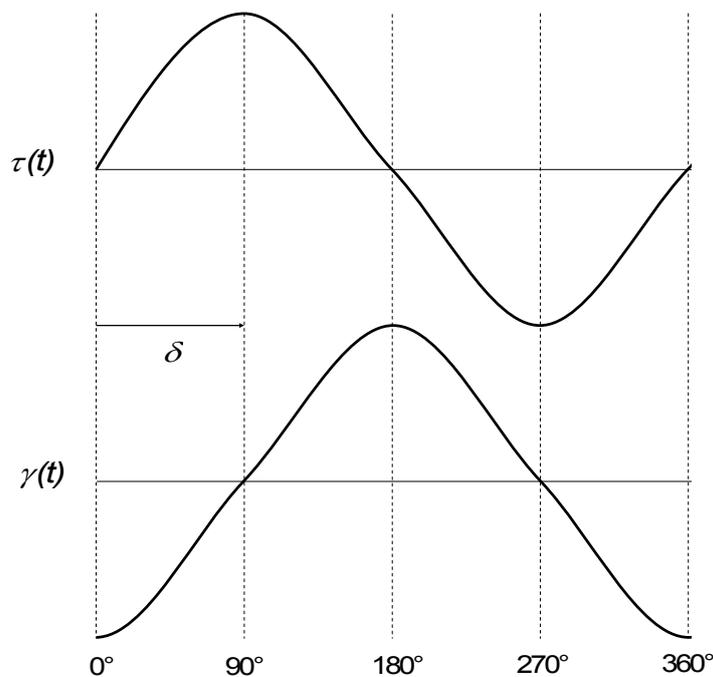


Abbildung 6.11:  $\tau(t)$ - und  $\gamma(t)$ -Funktion eines idealviskosen Fluids unter oszillierender Beanspruchung

Die so genannte komplexe Viskosität  $\eta^*$  geht aus dem Quotient der zeitabhängigen sinusförmigen Funktionen  $\tau(t)$  und  $\dot{\gamma}(t)$  hervor.

$$\frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \eta^* \quad 6.11$$

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin \omega t \quad 6.12$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_A \cdot \sin \omega t \quad 6.13$$

Die Scherratenfunktion  $\dot{\gamma}(t)$  verläuft auf Grund des Newtonschen Gesetzes in Phase mit der sinusförmigen Schubspannungsfunktion  $\tau(t)$ . Da die Scherratenfunktion  $\dot{\gamma}(t)$  die Ableitung der Deformationsfunktion  $\gamma(t)$  nach der Zeit ist, ergibt diese eine Kosinusfunktion. Die Phasenverschiebung zwischen  $\tau(t)$  und  $\gamma(t)$  beträgt demnach stets  $90^\circ$  (siehe Dämpfermodell, Seite 46) [39] [34] [38].

$$\gamma(t) = -\dot{\gamma}_A \cdot \frac{1}{\omega} \cdot \cos \omega t \quad 6.14$$

### 6.1.3 Rheologisches Verhalten viskoelastischer Körper

Viskoelastische Stoffsysteme sind dadurch gekennzeichnet, dass sie sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten aufweisen. Es kann sich hierbei um Flüssigkeiten, ebenso wie um Festkörper handeln. Der Phasenverschiebungswinkel, der immer zwischen  $\tau(t)$  und  $\gamma(t)$  bestimmt wird, liegt bei viskoelastischen Substanzen zwischen  $-90^\circ < \delta < 90^\circ$ . Dies bedeutet, dass die resultierende sinusförmige Funktion gegenüber der vorgegebenen Sinusfunktion immer eine gewisse zeitliche Verzögerung aufweist.

Unter oszillierender Beanspruchung mit der Funktion

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin \omega t \quad 6.15$$

folgt die resultierende Deformationsfunktion  $\gamma(t)$  um den Winkel  $\delta$  phasenverschoben und lautet demnach:

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad 6.16$$

Analog zum linear-elastischen und linear-viskosen Verhalten gibt es bei viskoelastischen Substanzen auch einen sogenannten linear viskoelastischen Bereich. Als linear viskoelastischer Bereich (LVE-Bereich) wird das Deformationsintervall bezeichnet, in dem das Verhältnis zwischen Schubspannung und Deformation konstant ist.

$$\frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \text{const.} \quad 6.17$$

Wird ein bestimmter Deformationsgrenzwert durch höhere  $\gamma$ -Amplituden überschritten, erfährt die Probenstruktur eine irreversible Veränderung oder wird vollständig zerstört.

Der linear viskoelastische Bereich liefert einerseits Informationen über die maximale Deformationsmöglichkeit einer Substanz, andererseits kann dadurch auch die maximal mögliche Schubspannung, der das Material standhalten kann, ermittelt werden.

Ein überaus wichtiger Grund dafür, den LVE-Bereich bei jeder unbekanntem Substanz zu bestimmen ist, dass er den Geltungsbereich der Grundgesetze der Rheologie darstellt. Außerhalb des LVE-Bereichs sind die Grundgesetze der idealen Stoffeigenschaften ungültig und damit auch die Gesetze, die zur Auswertung viskoelastischer Substanzen (Maxwell-Modell, Kelvin/Voigt-Modell) herangezogen werden, da sie sich aus der Kombination der Grundgesetze ergeben [34] [58].

Das Maxwell-Modell und das Kelvin/Voigt-Modell behandeln weder idealviskose Flüssigkeiten noch idealelastische Festkörper, stattdessen beschreiben sie reale Substanzen, die sich sowohl elastisch als auch viskos verhalten. Reale Materialien können zum einen Flüssigkeiten, zum anderen aber auch Festkörper sein, deren Deformationsverhalten sich von dem idealer Körper grundsätzlich unterscheidet. Diese realen Stoffe werden auch als viskoelastische Stoffsysteme bezeichnet. Die für ideales Verhalten vorgesehenen Gesetze werden kombiniert, um das viskoelastische Verhalten zu beschreiben. Das Kelvin/Voigt-Modell sowie das Maxwell-Modell, bei denen es sich um die beiden einfachsten mechanischen Modelle zur Beschreibung

viskoelastischen Verhaltens handelt, resultieren aus der Kombination aus Newton- und Hooke-Modell. Das Maxwell-Modell beschreibt das Verhalten viskoelastischer Flüssigkeiten und das Kelvin/Voigt-Modell das Verhalten viskoelastischer Festkörper. Daneben existiert eine Vielzahl an weiteren Modellen zur Beschreibung viskoelastischen Verhaltens von Festkörpern und Flüssigkeiten. Alle diese Modelle bedienen sich jedoch der Grundmodelle von Hooke und Newton, welche mehrfach miteinander kombiniert werden [39].

### 6.1.3.1 Kelvin/Voigt Festkörper

Das Verhalten des Kelvin/Voigt-Körpers wird durch eine Kombination aus Feder und Dämpfer beschrieben, die parallel zueinander geschaltet sind. In diesem Fall werden die beiden Einzelkomponenten durch einen steifen Rahmen parallel miteinander verbunden, so dass es nicht möglich ist sie unabhängig voneinander zu bewegen. Bei jeglicher Krafteinwirkung werden beide Komponenten gleichzeitig und in gleichem Maße verformt.

Vor der Belastungsphase weisen sowohl Feder, als auch Dämpfer keine Auslenkung auf und liegen in undeformiertem Ausgangszustand vor.

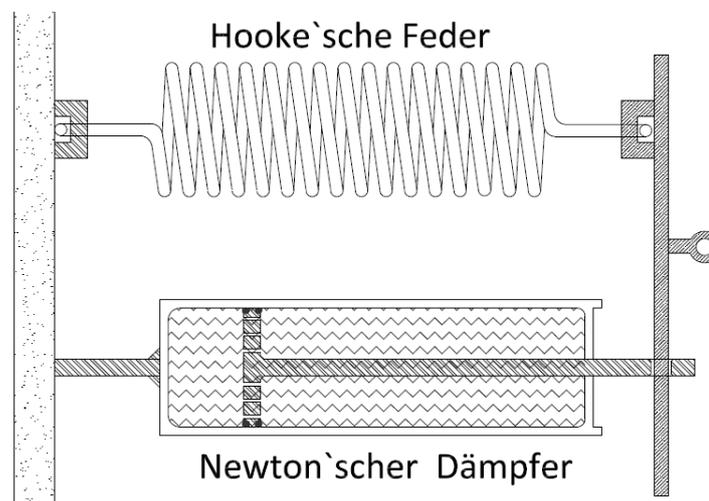


Abbildung 6.12: Kelvin/Voigt-Modell

Mit dem Beginn der Belastung durch eine konstante Kraft, setzt die Auslenkung ein, die durch die starre Verbindung für beide Komponenten gleich ist. Durch den Dämpfer als träges Element bleibt eine spontane sprungartige Deformation der Feder, wie sie beim Hooke-Körper zu beobachten ist, aus. Beide Elemente bewegen

sich, bei konstant wirkender Kraft, allmählich bis zu einem gewissen maximalen Deformationswert, welcher von der maximal möglichen Auslenkung der Feder abhängt. Zu Beginn der Entlastungsphase strebt die Feder einen spontanen elastischen Rücksprung an, wie es beim Modell von Hooke der Fall ist. Dem wirkt jedoch der Dämpfer entgegen, so dass der Ausgangszustand erst wieder mit zeitlicher Verzögerung erreicht wird. Am Ende der Entlastungsphase zeigt das Kelvin/Voigt Modell keinerlei Deformation mehr und verhält sich wie vor der Beanspruchung [34] [38].

Das Deformationsverhalten des gesamten Belastungs- und Entlastungs-Zyklus ist im  $\gamma(t)$ -Diagramm in Abbildung 6.13 als zeitabhängige Funktion dargestellt.

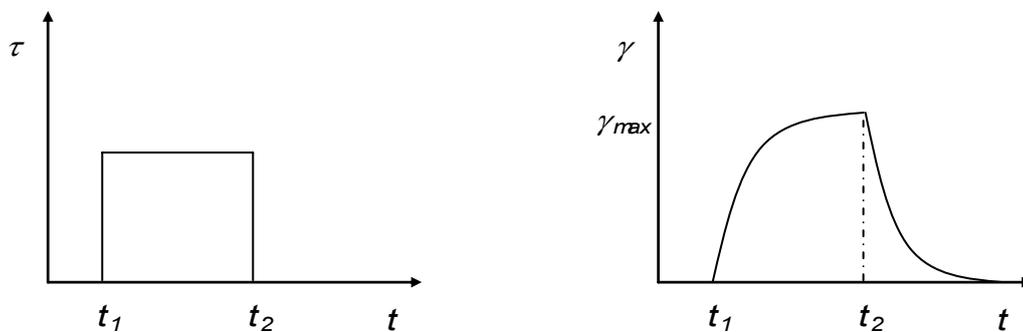


Abbildung 6.13: Zeitliche Funktion eines Kelvin/Voigt-Körpers

Demnach handelt es sich bei dem Modell nach Kelvin und Voigt um einen reversiblen Deformationsprozess (Abbildung 6.13). Die im Belastungsprozess verursachte zeitverzögerte Verformung des Materials wird durch die ebenfalls zeitlich verzögerte vollständige Rückdeformation gänzlich ausgeglichen. Der Stoff liegt letztendlich wieder in seiner Ausgangsform vor und zeigt somit das Deformationsverhalten eines viskoelastischen Festkörpers.

Durch die Parallelschaltung von Feder und Dämpfer summieren sich die Schubspannungen der beiden Einzelkomponenten  $\tau_v$  ( $v$ : viskoser Anteil) und  $\tau_e$  ( $e$ : elastischer Anteil) zur Gesamtschubspannung  $\tau$  auf.

$$\tau = \tau_e + \tau_v$$

6.18

Da bei der Parallelschaltung Feder und Dämpfer starr miteinander verbunden sind, ergibt sich für jede der beiden Komponenten die gleiche Deformation, die der Gesamtdeformation entspricht. Nachdem die Scherrate die Ableitung der

Deformation nach der Zeit darstellt, ist auch die Scherrate für beide Elemente des Systems gleich groß.

$$\gamma = \gamma_e = \gamma_v \quad 6.19$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e = \dot{\gamma}_v \quad 6.20$$

Für das elastische Element gilt das Gesetz von Hooke:

$$\tau_e = G_K \cdot \gamma_e \quad 6.21$$

Für das viskose Element gilt das Gesetz von Newton:

$$\tau_v = \eta_K \cdot \dot{\gamma}_v \quad 6.22$$

Die Aufsummierung der Schubspannungen des viskosen und elastischen Anteils ergibt folgende Differentialgleichung [34] [38] [58] [18]:

$$\tau = G_K \cdot \gamma + \eta_K \cdot \dot{\gamma} \quad 6.23$$

Die Lösung der Differenzialgleichung nach Kelvin/Voigt lautet:

$$G_K = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos \delta \quad 6.24$$

$$\eta_K = \frac{\tau_A}{\gamma_A \cdot \omega} \cdot \sin \delta \quad 6.25$$

In der Literatur sind die Bezeichnungen  $G'$  und  $G''$  zu finden, die mit den hier berechneten Größen  $G_K$  (Schubmodul eines Kelvinkörpers) und  $\eta_K$  (Zähigkeit eines Kelvinkörpers) über folgende Beziehung gleichzusetzen sind.

$$G' = G_K \quad \text{Realteil} \quad 6.26$$

$$G'' = \eta_K \cdot \omega \quad \text{Imaginärteil} \quad 6.27$$

Aus der Lösung der Differentialgleichung nach Kelvin/Voigt resultieren das Speichermodul  $G'$  und das Verlustmodul  $G''$ , wobei das Speichermodul das elastische und das Verlustmodul das viskose Verhalten eines viskoelastischen Festkörpers beschreibt. Die Zusammenführung von Real- und Imaginärteil ergibt den, in der Literatur erwähnten, komplexen Schubmodul  $G^*$  [34] [39].

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

6.28

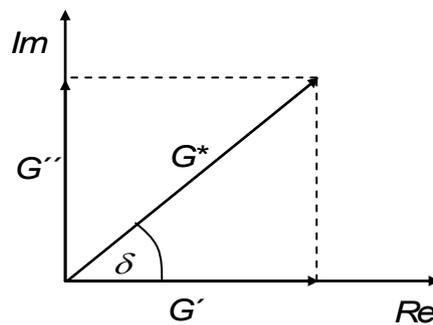


Abbildung 6.14: Zusammenhang von  $G'$ ,  $G''$  und  $G^*$  im Vektordiagramm

### 6.1.3.2 Maxwell Flüssigkeiten

Das mechanische Modell nach Maxwell beschreibt, im Gegensatz zu Kelvin und Voigt, keinen viskoelastischen Festkörper, sondern das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit. Es besteht, ebenso wie das Kelvin/Voigt-Modell, aus der Kombination einer Feder und eines Dämpfers, die jedoch nicht parallel, sondern in Reihe geschaltet sind. In diesem Fall können, im Gegensatz zum Kelvin/Voigt-Modell, beide Einzelkomponenten unabhängig voneinander bewegt werden.

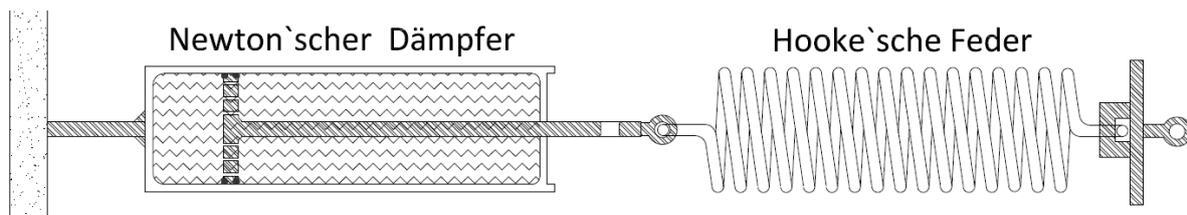


Abbildung 6.15: Maxwell-Modell

Beide Komponenten, sowohl der Kolben als auch die Feder, liegen zunächst ohne äußere Krafteinwirkung im undeformierten Ausgangszustand vor. Sobald eine Belastung auftritt, zeigt die Feder eine sofortige Verformung die, solange die Kraft wirkt, bestehen bleibt. Die angelegte konstante Kraft und die daraus resultierende Auslenkung stehen in linearem Bezug zueinander. Der Kolben beginnt sich schließlich langsam zu bewegen und die Feder wird durch die kontinuierlich wirkende Kraft auf einem konstanten Deformationsniveau gehalten. Wird das System entlastet, verhält sich die Feder nach dem Hooke-Modell elastisch und formt sich sofort vollständig zurück in ihren Ausgangszustand. Der Kolben dagegen bleibt in seiner Position stehen und begibt sich nicht mehr in seinen Ausgangszustand zurück [34] [38] [39].

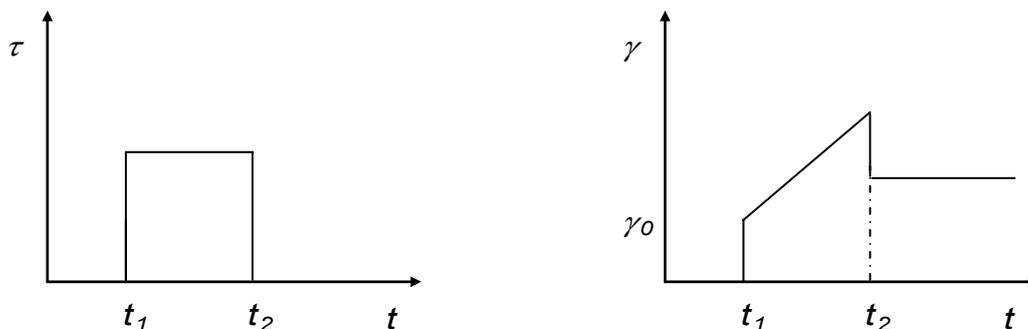


Abbildung 6.16: Zeitliche Funktion eines Maxwell-Körpers

Zu Beginn der Belastung wird eine zeitunabhängige, spontane, sprunghafte Deformation  $\gamma_0$  deutlich, die der anfänglich alleinigen Auslenkung der Feder entspricht (Abbildung 6.16). Eine linear ansteigende Gerade, welche die kontinuierliche Bewegung des Kolbens verkörpert, schließt sich an den Deformationssprung an und verläuft mit konstanter Steigung, bis die Krafteinwirkung endet. Mit dem Beginn der Entlastung geht die Funktion in einen sofortigen Rücksprung über. Durch diese sprunghafte Rückverformung wird das elastische Verhalten der Federkomponente des Maxwell-Modells deutlich. Nachdem sich die Feder wieder in ihrem Ausgangszustand befindet, weist der Deformationswert eine konstante Höhe auf, da der Kolben seine Anfangsposition nicht wieder einnimmt.

Das Verhalten eines Maxwell-Körpers zeigt somit eine teilweise irreversible Deformation nach einem Belastungs-/Entlastungs-Prozess. Der elastische Anteil entspricht dem Maß an Deformationsrücksprung, der viskose Anteil dagegen

entspricht der zum Schluss konstant bleibenden Deformation. Mathematisch wird die Belastung eines Maxwell-Körpers folgendermaßen beschrieben.

Durch die Reihenschaltung der beiden Komponenten addieren sich die Einzeldeformationen des Dämpfers  $\gamma_v$  und der Feder  $\gamma_e$  auf und ergeben die Gesamtdeformation  $\gamma$ .

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad 6.29$$

Nachdem die Scherrate die Ableitung der Deformation nach der Zeit ist, ergibt sich die Gesamtscherrate wie folgt.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v \quad 6.30$$

Bei der Reihenschaltung wirkt sowohl auf die Feder als auch auf den Kolben dieselbe Schubspannung, die somit der Gesamtschubspannung  $\tau$  entspricht.

$$\tau = \tau_e = \tau_v \quad 6.31$$

Ebenso, wie  $\dot{\gamma}$  die Ableitung von  $\gamma$  nach der Zeit ist, resultiert auch  $\dot{\tau}$  aus der Ableitung von  $\tau$  nach der Zeit.

$$\dot{\tau} = \dot{\tau}_e = \dot{\tau}_v \quad 6.32$$

Für das elastische Element gilt das Gesetz von Hooke:

$$\tau_e = G_M \cdot \gamma_e \quad 6.33$$

Für das viskose Element gilt das Gesetz von Newton:

$$\tau_v = \eta_M \cdot \dot{\gamma}_v \quad 6.34$$

Aus der Summe der Scherraten ergibt sich demnach die Differentialgleichung nach Maxwell für viskoelastische Flüssigkeiten [34] [38] [58] [18]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G_M} + \frac{\tau}{\eta_M} \quad 6.35$$

Die Lösung der Differentialgleichung nach Maxwell lautet:

$$\eta_M = \frac{\tau_A}{\gamma_A \cdot \omega \cdot \sin(-\delta)} \quad 6.36$$

$$G_M = \frac{\tau_A}{\gamma_A \cdot \cos \delta} \quad 6.37$$

Aus den hier berechneten Größen  $G_M$  (Schubmodul eines Maxwellkörpers) und  $\eta_M$  (Zähigkeit eines Maxwellkörpers) lassen sich analog zu den Größen  $G'$  und  $G''$  des Kelvin/Voigt-Modells der Realteil und der Imaginärteil der komplexen Viskosität ableiten [34] [3].

$$\eta' = \eta_M \quad \text{Realteil} \quad 6.38$$

$$\eta'' = \frac{G_M}{\omega} \quad \text{Imaginärteil} \quad 6.39$$

Aus der Zusammenführung von  $\eta'$  und  $\eta''$ , die aus der Lösung der Differentialgleichung nach Maxwell resultieren, ergibt sich die so genannte komplexe Viskosität.

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad 6.40$$

Da das Maxwell-Modell ausschließlich ein Modell für Flüssigkeiten und nicht für Festkörper darstellt, sollten die hergeleiteten Größen  $\eta_M$  und  $G_M$  ( $\eta'$ ,  $\eta''$ ) nur zur Charakterisierung von Flüssigkeiten verwendet werden. Die Parameter  $\eta'$  und  $\eta''$  lassen sich nicht mit den entsprechenden Größen  $G'$  und  $G''$  vergleichen [34] [38] [58].

## 6.1.4 Verwendete Messmethoden

### 6.1.4.1 Amplitudentest

Der Amplitudentest dient dazu den Deformationsbereich zu ermitteln, in dem die Rheologie einer Substanz bestimmt werden kann, ohne die Struktur der Probe dabei zu zerstören. Dabei wird die Substanz mit oszillierendem Messkörper bei einer konstanten Frequenz und ansteigender Deformations- oder Schubspannungsamplitude vermessen. Der Amplitudentest kann sowohl mit ansteigender Deformation als auch mit ansteigender Schubspannung durchgeführt werden. Die beiden Größen stehen über die Festigkeit der Probe in direktem Zusammenhang. Die Amplitude der Deformation bzw. Schubspannung wird während dem Versuch schrittweise erhöht, bis die molekulare Struktur der Probe irreversibel verformt wird. Im Extremfall kommt es zum Bruch der Probe.

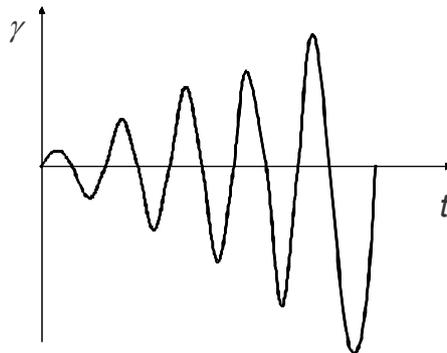


Abbildung 6.17: Deformationsverlauf während eines Amplitudentests

Wird die Probe innerhalb des reversiblen Deformationsbereichs (linear viskoelastischer Bereich) verformt, ist das Verhältnis von Schubspannung zu Deformation konstant. Wird der linear viskoelastische Bereich verlassen, ist das Verhältnis nicht länger konstant und der Anstieg im Deformations-/Schubspannungs-Diagramm weicht von dem Verlauf der Geraden ab (Abbildung 6.18). Kommt es zum Bruch des Materials, direkt im Anschluss an den LVE-Bereich oder auch außerhalb, endet der Kurvenverlauf abrupt.

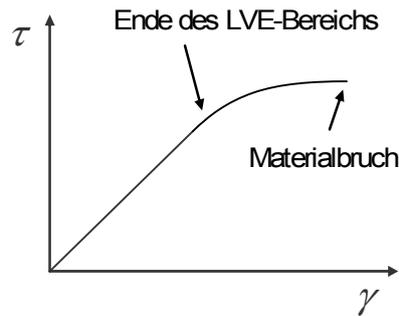


Abbildung 6.18: Deformations-/Schubspannungs-Verlauf während eines Amplitudentests

#### 6.1.4.2 Beanspruchung eines Körpers auf Zug

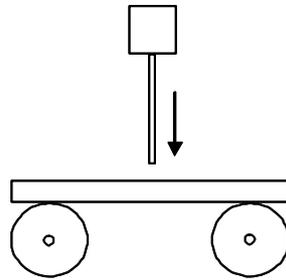


Abbildung 6.19: Beanspruchung eines Körpers zur Bestimmung der Bruchspannung  $\sigma$

Wirkt eine Kraft von oben herab mittig auf einen quaderförmigen Körper, so erfährt er eine Biegung. Diese bewirkt eine Beanspruchung auf Zug von der Mitte ausgehend nach Außen an der Quaderunterseite. Wird die Zugbeanspruchung zu hoch, führt sie zum Bruch des Materials. Über die Geometrie (Länge  $L$ , Breite  $B$ , Höhe  $H$ ) des quaderförmigen Körpers bzw. dem Abstand der Lager und die zum Zeitpunkt des Bruchs anliegende Kraft  $F$ , kann mit Hilfe der Formel 6.41 die Bruchspannung  $\sigma$  des Materials berechnet werden. Die Bruchspannung ist eine materialspezifische Konstante und damit, im Gegensatz zur Bruchkraft  $F$ , unabhängig von den Abmessungen eines Körpers [33].

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot B \cdot H^2}$$

6.41

## **6.2 Rheologisches Verhalten von Coating-Materialien**

### **6.2.1 Bruchfestigkeit**

#### Versuchsdurchführung:

Zur Untersuchung der Bruchfestigkeit von Coatingmaterialien wurde der Texture Analyser TAX T2 der Firma Stable Mirco Systems eingesetzt. Die Daten wurden mit der Software Texture Expert Version 1.22 der Firma Stable Micro Systems aufgezeichnet. Probenplatten von je 15 g mit einer rechteckigen Grundform (7,3 x 3,6 cm) und einer Höhe zwischen 5,0 und 5,5 cm, abhängig von der Dichte des Materials, wurden mit einem spatelförmigen Testkörper mittig beansprucht. Die Geschwindigkeit des Testkörpers betrug 0,2 mm/s. Über den Kraft-Zeit-Verlauf des Testkörpers wurde die Kraft zum Zeitpunkt des Bruchs ausgewertet.

#### Ergebnisse:

Die Bruchspannung der Materialien hochschmelzendes Palmfett, niederschmelzendes Palmfett, Rizinusfett, Bienenwachs und Carnaubawachs ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Die Werte unterscheiden sich bei den unterschiedlichen Materialien zum Teil stark von einander und reichen von 0,7 N/mm<sup>2</sup> bei niederschmelzendem Palmfett bis zu 11,3 N/mm<sup>2</sup> bei Carnaubawachs. Einige Materialien wie hochschmelzendes Palmfett, Rizinusfett und Carnaubawachs brechen ohne vorherig sichtbare Deformierung. Niederschmelzendes Pamfett erfährt eine geringe Durchbiegung bevor der Bruch erfolgt und Bienenwachs lässt sich relativ stark verformen, bis schließlich Risse im Material entstehen.

So können Materialien eine ähnliche Bruchspannung wie Rizinusfett und Bienenwachs besitzen, aber dennoch völlig unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich Elastizität und Sprödigkeit aufweisen.

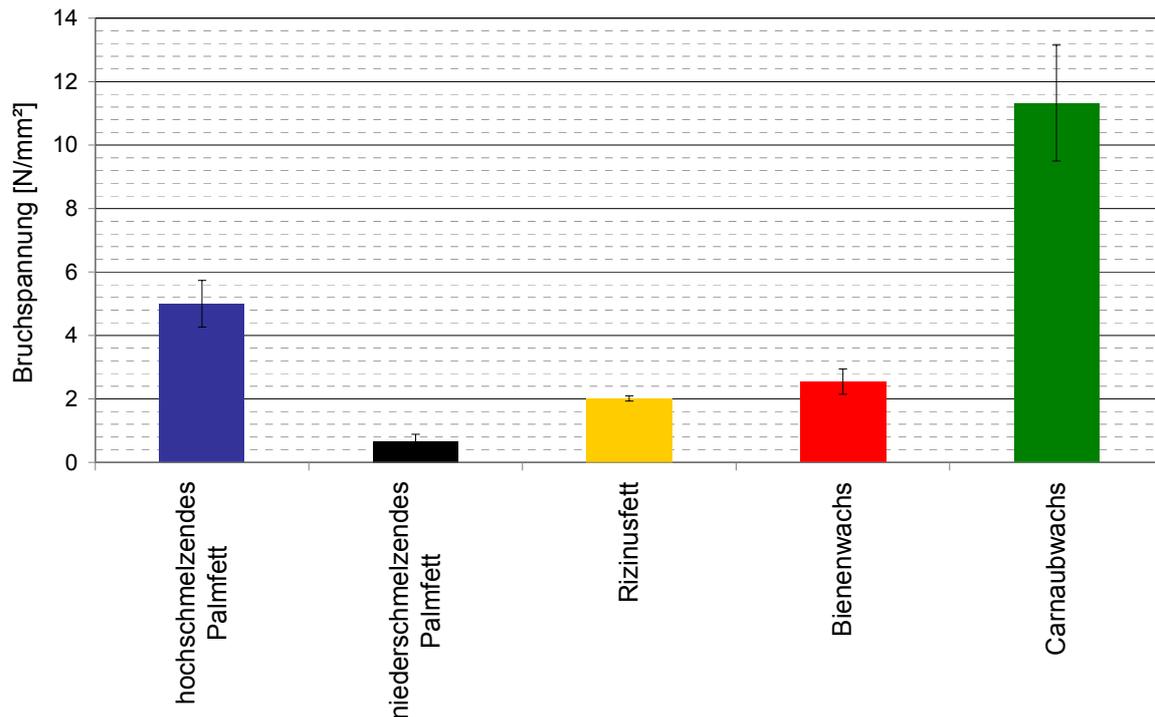


Abbildung 6.20: Bruchspannung der Materialien hochschmelzendes Palmfett, niederschmelzendes Palmfett, Rizinusfett, Bienenwachs und Carnaubawachs

### 6.2.2 Festigkeit bei Beanspruchung auf Scherung

#### Versuchsdurchführung:

Zur Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs wurde ein Amplitudentest mit dem Rheometer MCR 301 der Firma Anton Paar Germany GmbH mit der Steuerungssoftware Rheoplus durchgeführt. Die Temperatur wurde während des gesamten Versuchs über eine Peltier-Temperierung konstant auf 30 °C gehalten. Als Messgeometrie wurde ein Platte-Platte-System mit 8 mm bzw. 12,5 mm Durchmesser verwendet. Während die Kreisfrequenz  $\omega$  der Oszillation konstant gehalten wurde, wurde die Schubspannung  $\tau$  und damit die Deformation  $\gamma$  der Probe schrittweise bis zum Bruch des Materials erhöht. Um den Einfluss von Normalspannungen auf das Ergebnis auszuschließen, wurde die Spalthöhe von 1 mm zu Versuchbeginn automatisch nachreguliert und somit die Normalkraft auf einem konstanten Wert von 0 N gehalten.

Da das rheologische Verhalten von Materialien von der Beanspruchungsgeschwindigkeit abhängig ist, wurde der Amplitudentest bei drei verschiedenen Kreisfrequenzen  $\omega$  ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$ ,  $10 \text{ s}^{-1}$ ) durchgeführt.

### Ergebnisse:

Je geringer die Schubspannung ist, die zur selben Deformation eines Materials erforderlich ist, desto geringer ist die Festigkeit des Materials. Die Steigung im  $\gamma$ - $\tau$ -Diagramm ist demnach ein Maß für die Stabilität eines Stoffes. Solange das Verhältnis zwischen Deformation und Schubspannung konstant ist, der Anstieg im  $\gamma$ - $\tau$ -Diagramm also linear verläuft, befindet sich das Material im so genannten linear viskoelastischen Bereich. Weicht der Verlauf von dem linearen Anstieg ab, bedeutet dies, dass irreversible Veränderungen in der Materialstruktur aufgetreten sind. Bei einer Beanspruchung darüber hinaus kommt es zu makroskopischen Rissen, also zum Bruch des Materials. Stoffe mit einem spröden Materialverhalten zeigen meist keine Abweichung vom linearen Anstieg, sondern brechen direkt im Anschluss an den linear viskoelastischen Bereich.

Bei niederschmelzendem Palmfett (Abbildung 6.21) und bei Bienenwachs (Abbildung 6.22) ist der Übergang aus dem linearen Verhalten in den nicht linear viskoelastischen Bereich deutlich zu erkennen. Diese beiden Materialien zeigen auch geringe Unterschiede in den Festigkeitsverläufen abhängig von der Beanspruchungsfrequenz. Deutlich setzt sich die Festigkeit von niederschmelzendem Palmfett bei einer Kreisfrequenz von  $10 \text{ s}^{-1}$  von der Festigkeit bei niedrigeren Frequenzen ab. Die nicht reversiblen Veränderungen, auch Mikrorisse genannt, führen zu steigenden Schwankungsbreiten der Messergebnisse. Dies wird anhand von größer werdenden Konfidenzintervallen der Deformation deutlich. Die Maxima der Kurvenverläufe ist durch den Bruch der Materialien begründet.

Hochschmelzendes Palmfett (Abbildung 6.23), Rizinusfett (Abbildung 6.24) und besonders Carnaubawachs (Abbildung 6.25) zeigen deutlich höhere Festigkeiten auf. Alle drei Materialien besitzen keine signifikanten Unterschiede in ihrem Verhalten abhängig von der Beanspruchungsfrequenz. Im Anschluss an den linear viskoelastischen Bereich führt eine Erhöhung der Schubspannung direkt zum Bruch des Materials und damit zur Grenze der auswertbaren Messpunkte.

Um das Materialverhalten der einzelnen Fette und Wachse deutlich zu machen, wurde bei Abbildung 6.21 bis Abbildung 6.25 keine einheitliche Achsenbeschriftung gewählt. Die Gegenüberstellung der Abbildungen ist deshalb erschwert. Einen direkten Vergleich der fünf Materialien bei der Kreisfrequenz  $\omega = 0,1 \text{ s}^{-1}$  zeigt Abbildung 6.26.

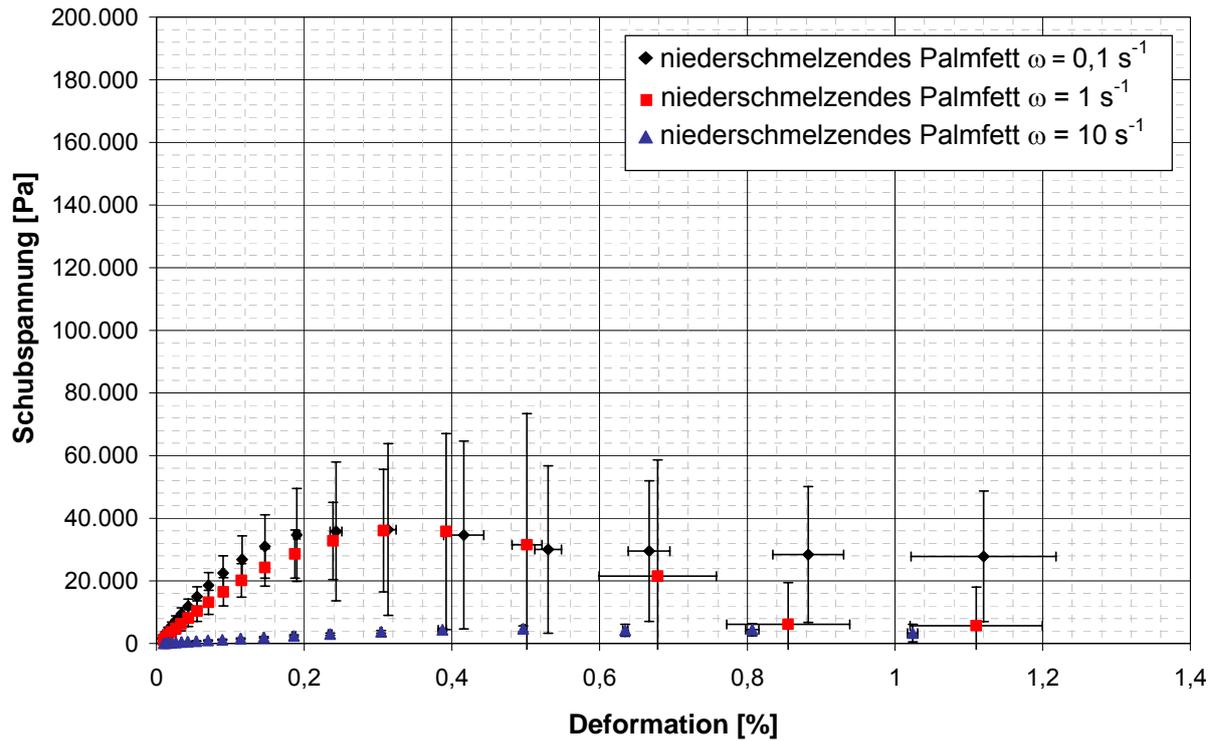


Abbildung 6.21: Viskoelastisches Verhalten von niederschmelzendem Palmfett in Abhängigkeit der Kreisfrequenzen  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $10 \text{ s}^{-1}$ .

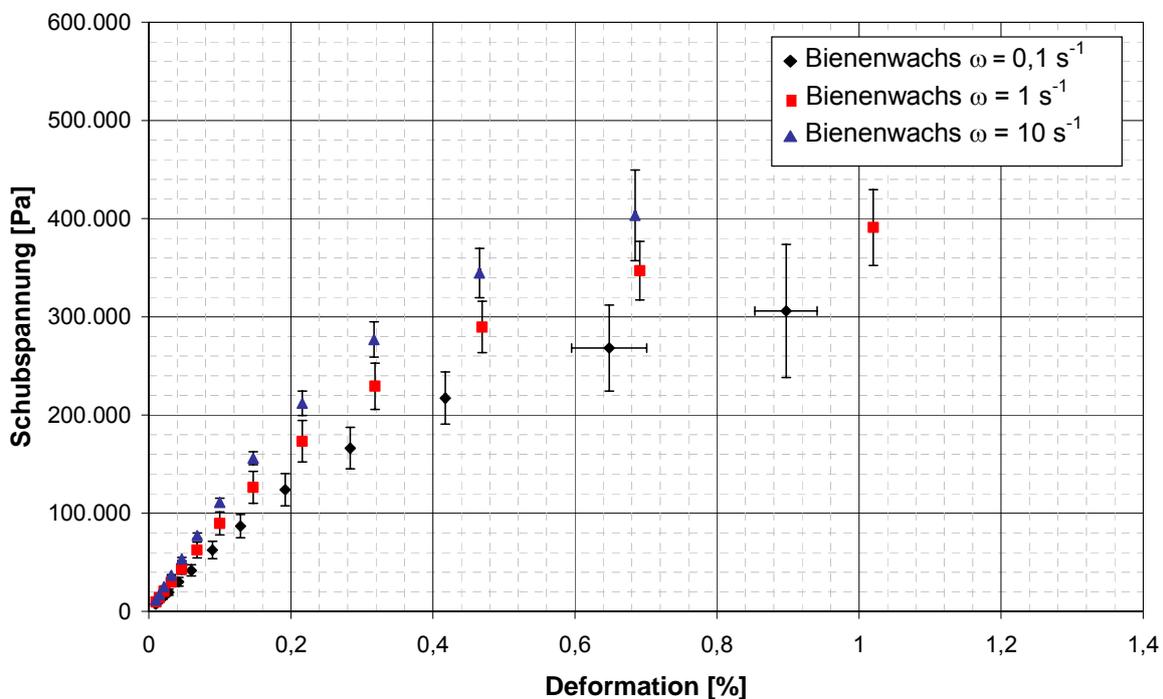


Abbildung 6.22: Viskoelastisches Verhalten von Bienenwachs in Abhängigkeit der Kreisfrequenzen  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $10 \text{ s}^{-1}$ .

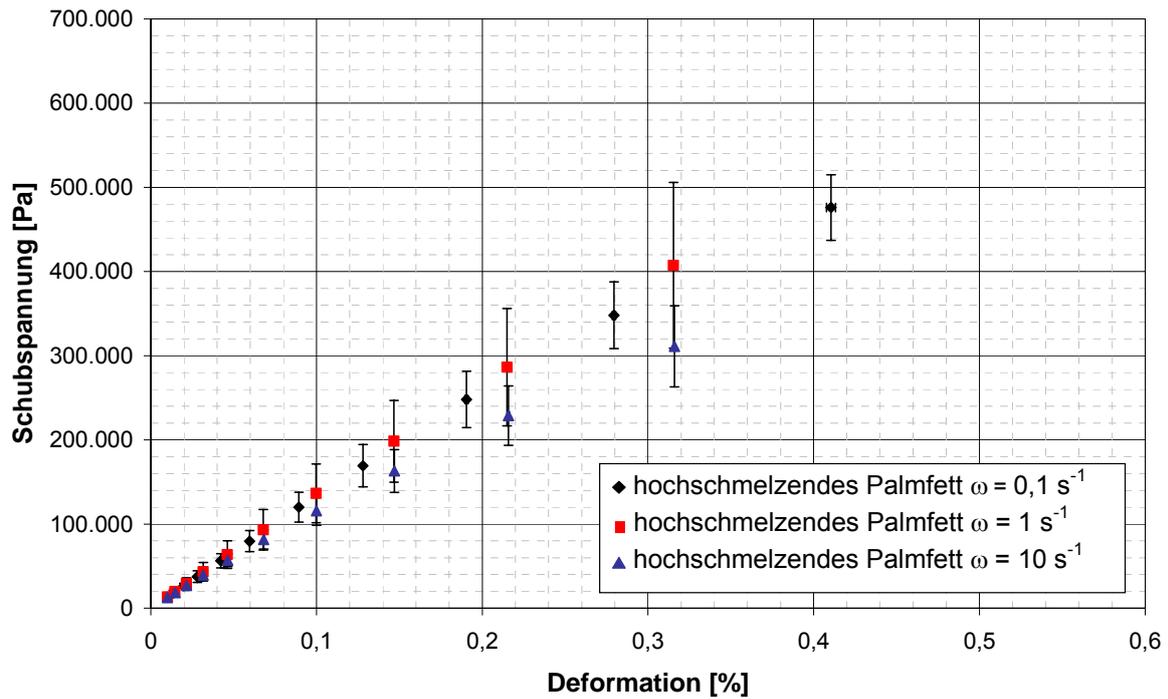


Abbildung 6.23: Viskoelastisches Verhalten von hochschmelzendem Palmfett in Abhängigkeit der Kreisfrequenzen  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $10 \text{ s}^{-1}$ .

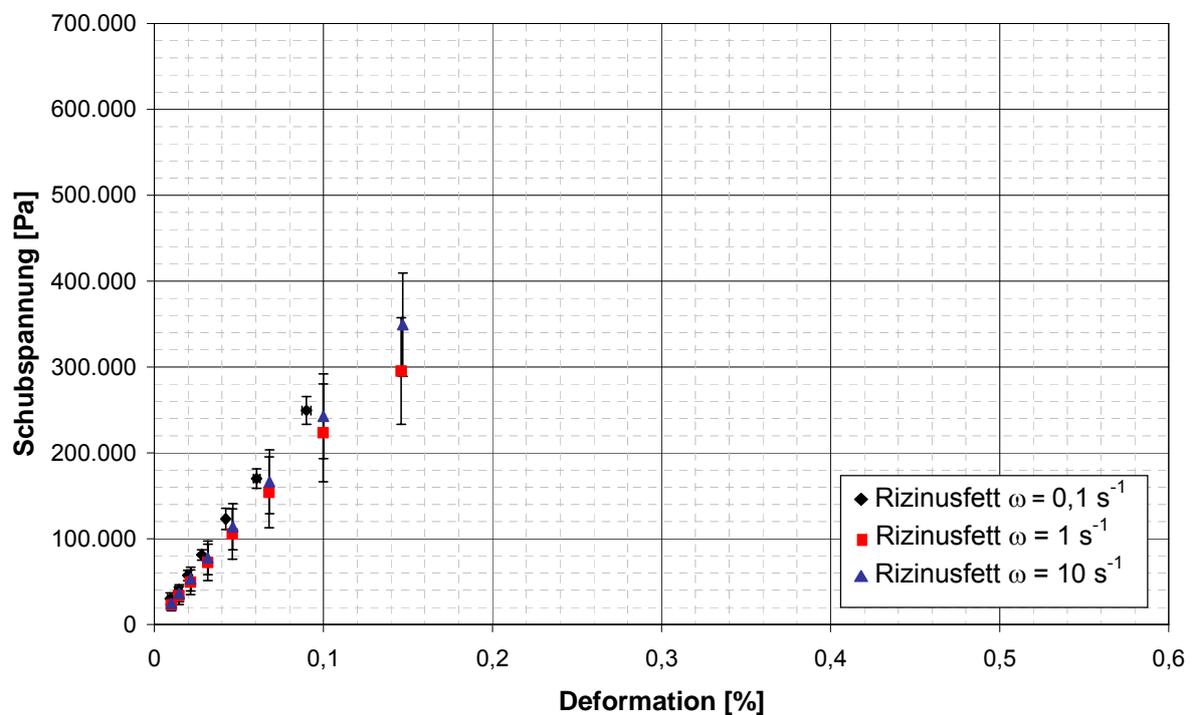


Abbildung 6.24: Viskoelastisches Verhalten von Rizinusfett in Abhängigkeit der Kreisfrequenzen  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $10 \text{ s}^{-1}$ .

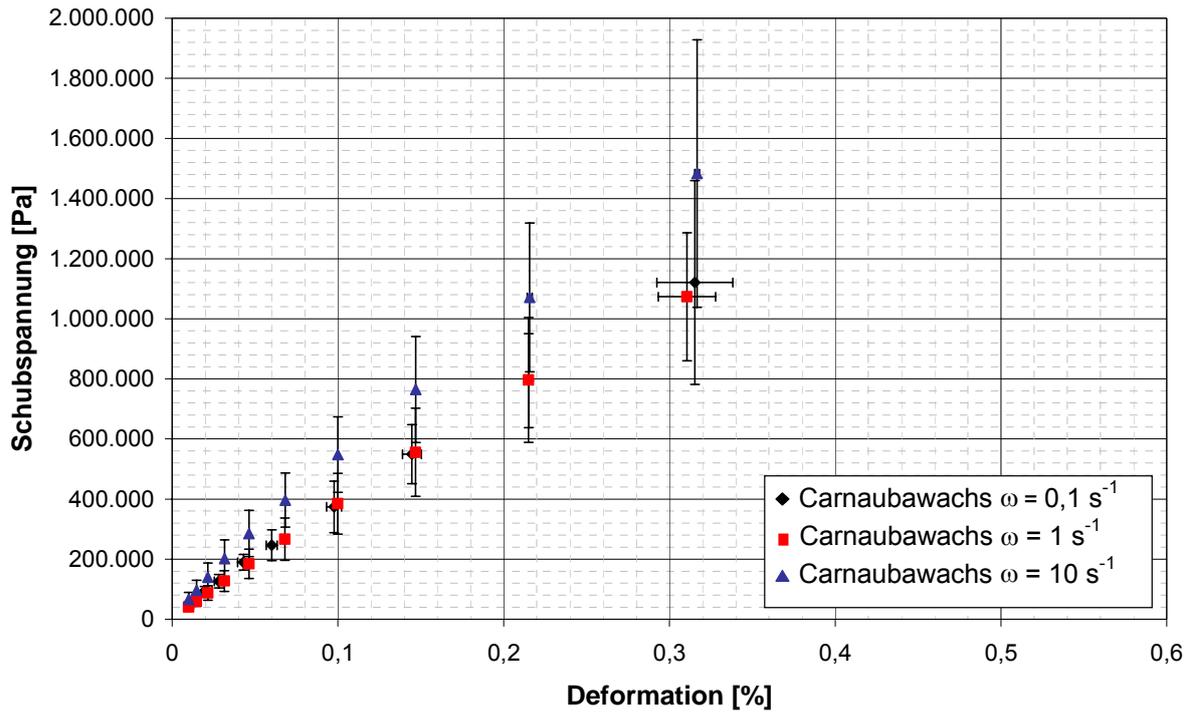


Abbildung 6.25: Viskoelastisches Verhalten von Carnaubawachs in Abhängigkeit der Kreisfrequenzen  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$  und  $10 \text{ s}^{-1}$ .

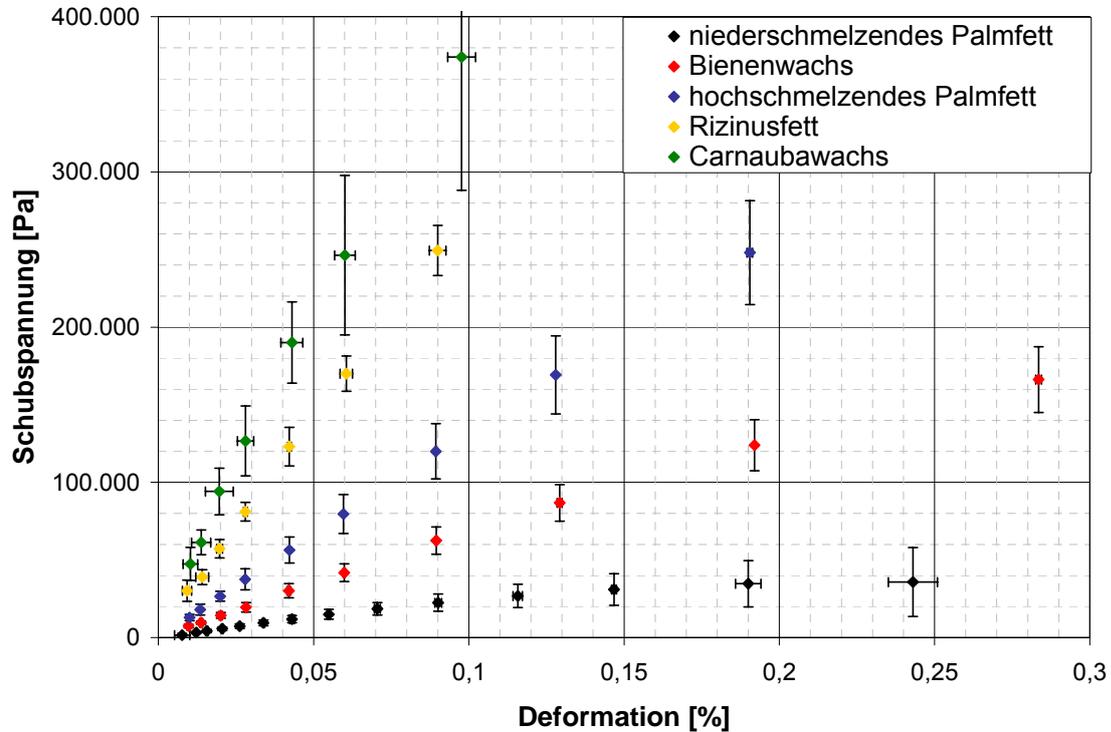


Abbildung 6.26: Viskoelastisches Verhalten der Materialien im Vergleich bei der Kreisfrequenz  $\omega = 0,1 \text{ s}^{-1}$ .

Die Steigung innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs ist, wie eingangs erwähnt, ein Maß für die Festigkeit eines Körpers. Aus den Messpunkten innerhalb des linear viskoelastischen Bereichs (siehe Abbildung 6.26) kann die jeweilige Steigung des linearen Anstieges und damit das G-Modul nach Hooke berechnet werden. Da es sich bei den untersuchten Materialien jedoch nicht um Hooke'sche sondern um viskoelastische Festkörper handelt, wird an dieser Stelle der Koeffizient  $G_K$  nach Kelvin/Voigt zur Darstellung der Festigkeitswerte herangezogen. Dieser berücksichtigt zusätzlich die Beanspruchungsfrequenz  $\omega$  und den Phasenverschiebungswinkel  $\delta$ . In der Literatur wird das Schubmodul nach Kelvin/Voigt  $G_K$  meist als Speichermodul  $G'$  bezeichnet.

Das Material mit der höchsten Festigkeit ist demnach Carnaubawachs, gefolgt von Rizinusfett und hochschmelzendem Palmfett. Bienewachs und vor allem niederschmelzendes Palmfett weisen deutlich geringere Festigkeiten auf.

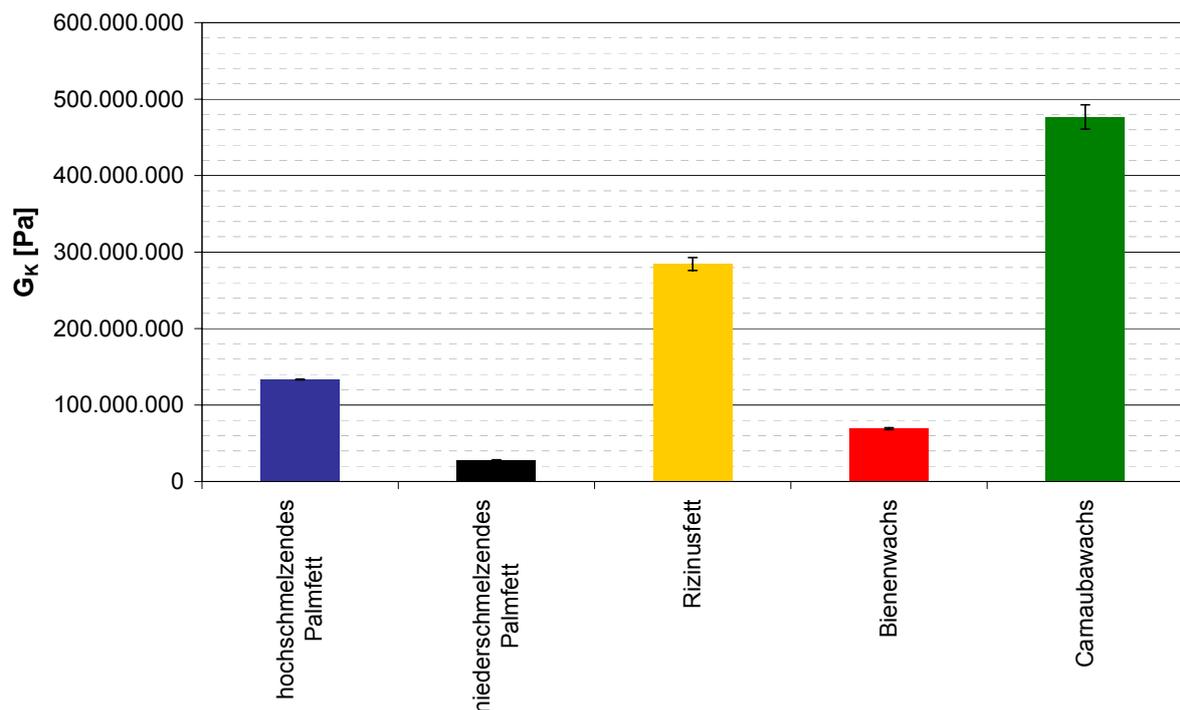


Abbildung 6.27: Koeffizient  $G_K$  nach Kelvin/Voigt der Materialien im Vergleich bei der Kreisfrequenz  $\omega = 0,1 \text{ s}^{-1}$

### 6.3 Abriebsfestigkeit gecoateter Partikel

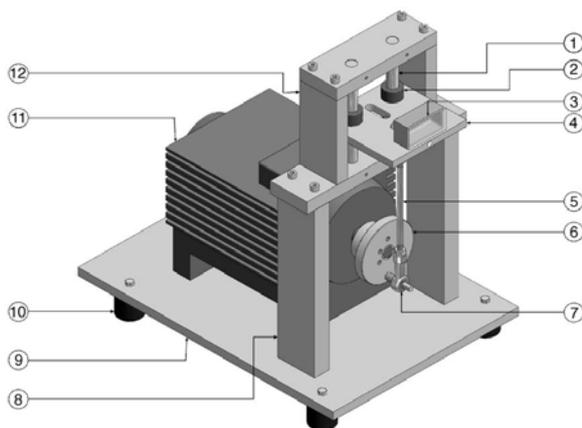
#### 6.3.1 Beanspruchung auf Prall

##### 6.3.1.1 Beanspruchung im Repeated Impact Tester

###### Versuchsdurchführung:

Der Repeated Impact Test (RIT) ist eine Versuchsanordnung, um die Beanspruchungsverhalten von Partikeln durch Prall zu charakterisieren. Die Anordnung besteht aus einer Partikelkammer, in der die Beanspruchung der Partikel erfolgt, indem durch eine einseitige Bewegung mit konstanter Frequenz und Amplitude ein Aufprall der Partikel in der Kammer erzwungen wird. Durch diesen Aufprall kann es zu einem Abrieb der Coating-Schicht kommen. Die Geschwindigkeiten, welche die Partikel in der Kammer erfahren, liegen zwischen 5 und 25 m/s.

Durch die Versuchsanordnung prallen die Partikel in der Kammer nur in einer Richtung gegen die innere Oberfläche der Decke und des Bodens der Kammer. Die tangentielle Geschwindigkeitskomponente ist nahezu nicht vorhanden und kann demnach vernachlässigt werden [41].



Nr.	Beschreibung	Nr.	Beschreibung
1	Führungswelle	7	Gelenkkopflagerung
2	Kugelkeil	8	Primärstützen
3	Partikelkammer	9	Bodenplatte
4	gleitende Plattform	10	Dämpfer
5	Kurbelwelle	11	Motor
6	Schwungscheibe	12	Sekundärstützen

**Abbildung 6.28: Schematische Zeichnung des Repeated Impact Tester [41]**

Je kleiner die untersuchten Partikel sind, umso schwieriger ist es zwischen Partikel und Abrieb zu unterscheiden. Da die verwendeten Coatings Partikelgrößenverteilungen zwischen 30 – 300  $\mu\text{m}$  aufweisen, wurden sie vor der Beanspruchung

im Repeated Impact Tester mit einem Sieb der Maschenweite 212  $\mu\text{m}$  gesiebt. Die Fraktion mit den kleineren Partikeln wurde verworfen und die Fraktion mit den größeren Partikeldurchmessern von 212 – 300  $\mu\text{m}$  wurde für die weiteren Versuche verwendet.

Um die Füllmenge der Partikelkammer zu bestimmen, wurde der Boden der Kammer zu circa zwei Dritteln bedeckt, was etwa einer Masse zwischen 80 – 100 mg je nach Coating entspricht. Damit wird gewährleistet, dass die Aufprallereignisse hauptsächlich zwischen Wand und Partikel stattfinden und nicht zwischen Partikel und Partikel. Die Anzahl der Kollisionen  $n$  wird über die Laufzeit des Gerätes  $t$  und der Frequenz  $f$  errechnet. Da die Partikel an Decke und Boden der Kammer stoßen, ergibt sich der Faktor zwei. Die verwendete Frequenz von betrug 40 Hz.

$$n = 2 \cdot t \cdot f \quad 6.42$$

Der kinetische Energieeintrag auf die Partikel kann über folgende Formel berechnet werden:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m_n \cdot v_p^2 \cdot n \quad 6.43$$

Der Abrieb des Coatings wurde über den Massenverlust nach der Laufzeit gemessen. Hierzu wurde der Abrieb der die Probe im Anschluss an die Beanspruchung mit einem 125  $\mu\text{m}$  Sieb abgetrennt und der Rückstand ausgewogen. Die normierte zurückgebliebene Masse  $m_n$  errechnet sich aus dem Quotienten des Rückstandes und der Eingangsmasse. Die Prallgeschwindigkeit  $v_p$  wurde experimentell bestimmt und beträgt 7,0 m/s [56] [41].

#### Ergebnisse:

Abbildung 6.29 zeigt das Abriebverhalten der mit unterschiedlichen Materialien gecoateten Zitronensäure. Aus den Diagrammen geht hervor, dass 15 % Carnaubawachs das stabilste Coating darstellt. Die Partikel mit 15 % hochschmelzendem Palmfett und 15 % Rizinusfett verlieren während der Beanspruchung bis zu 13 % ihrer Masse. Somit muss von einem fast vollständigen Verlust der Coating-Schicht bei Beanspruchungen dieser Art ausgegangen werden. Auf Grund der Unregelmäßigkeit der Partikel (siehe Kapitel 8.1) muss bereits bei

einem wesentlich niedrigeren Abriebsanteil von einem nahezu vollständigen Verlust der Barrierefunktion ausgegangen werden. Die Erhöhung des Coating-Anteils von 15 % auf 30 % Rizinusfett bewirkt eine leichte Steigerung des Abriebs über den Verlauf der eingetragenen massenspezifischen Energie, auf Grund der höheren Ausgangsmasse an Coating-Material verbleiben jedoch selbst bei maximaler Beanspruchung mindestens 15 % Rizinusfett am Partikel.

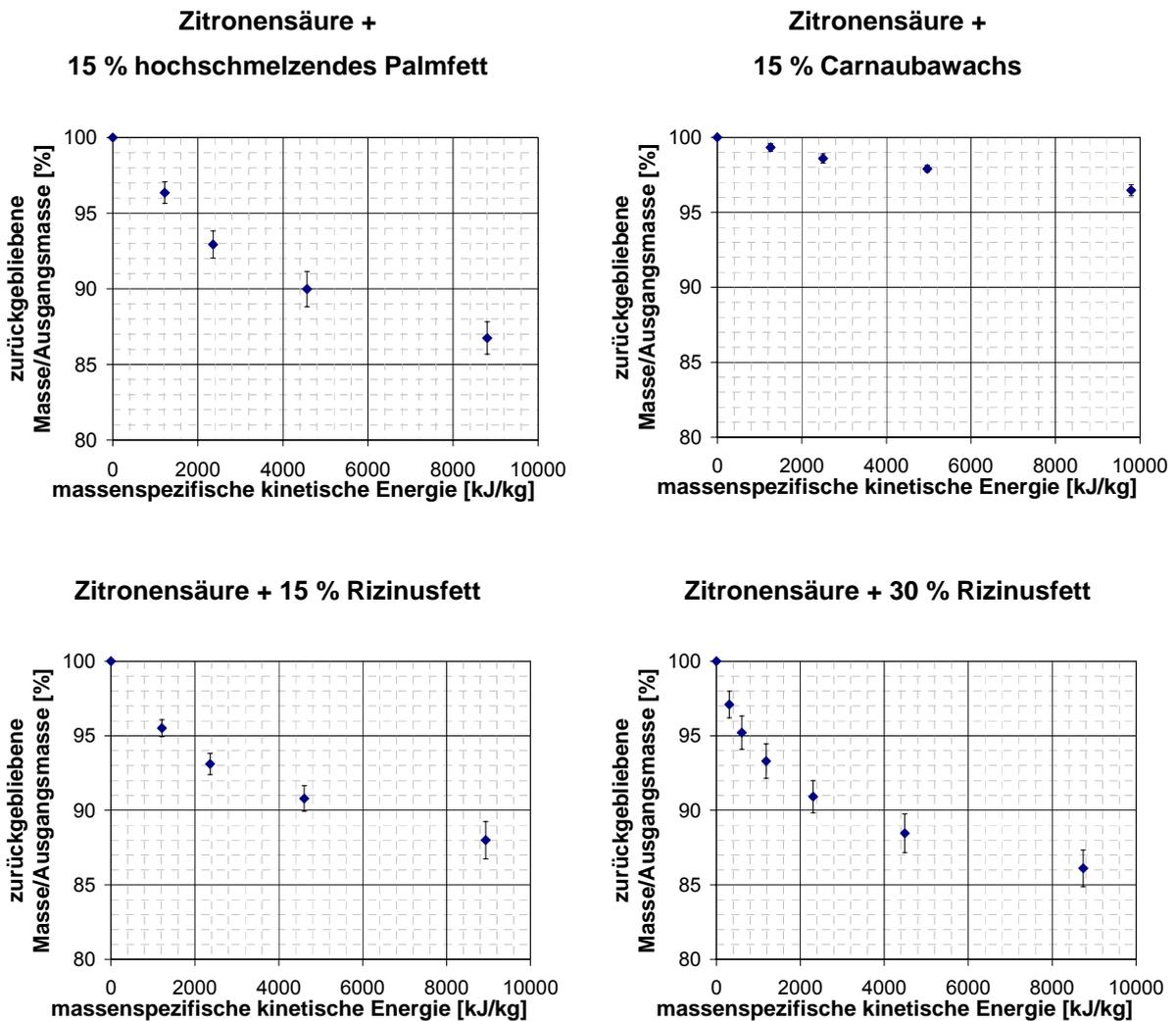


Abbildung 6.29: Abriebsverhalten von gecoateter Zitronensäure bei Beanspruchung im Repeated Impact Tester

Eine Erhöhung des Fettanteils von 15 % auf 30 % hochschmelzendes Palmfett führt zum starken Verkleben der Partikel in der Testkammer. Ebenso kommt es bei der Beanspruchung der Zitronensäure mit 15 % niederschmelzendem Palmfett und 3,5 % Bienenwachs zur Agglomeration der Partikel und einem Verkleben innerhalb der Testkammer. Die anschließende Siebung zur Bestimmung der

zurückgebliebenen Masse der gecoateten Partikel war mit diesen Produkten daher nicht möglich. In realen Anwendungen gilt es daher Beanspruchungen dieser Art bei Coatings mit Bienenwachs, niederschmelzendem Palmfett oder höheren Konzentrationen an hochschmelzendem Palmfett zu vermeiden, um die vollständige Zerstörung der Partikel und damit zusammenhängende Probleme in der Prozessführung zu vermeiden.

### 6.3.1.2 Beanspruchung im Luftstrahlsiebgerät

#### Versuchsdurchführung:

Die Beanspruchung der Partikel in einem Luftstrahlsieb sollte die Beanspruchungen simulieren, die bei einer pneumatischen Förderung auftreten können. Der Querschnitt eines Luftstrahlsiebes ist in Abbildung 6.30 zu sehen. Auf dem Feingutraum b befindet sich das Sieb, das von einem Plexiglasdeckel d abgedichtet wird. Aus der unter dem Sieb angebrachten Schlitzdüse e tritt ein scharfer Luftstrahl aus und bläst in einer rotierenden Bewegung das Siebgewebe frei. Das Feingut wird bei g abgesaugt und in einem Filter abgeschieden [50].

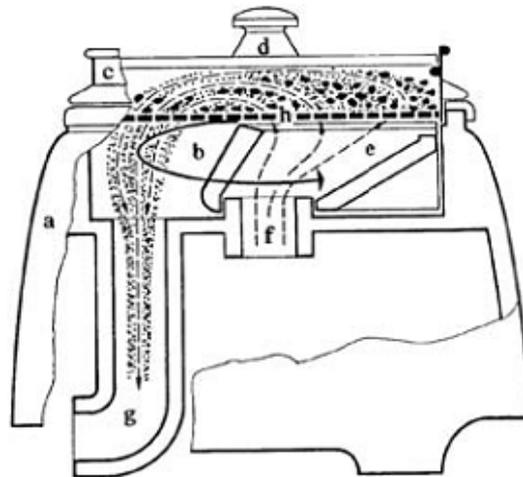


Abbildung 6.30: Querschnitt einer Luftstrahlsiebmaschine [50]

Durch den rotierenden Luftstrahl aus der schmalen Schlitzdüse werden die auf dem Sieb liegenden Partikel nach oben gewirbelt und prallen gegen die Plexiglasscheibe. Da sowohl die Umdrehungsgeschwindigkeit der Schlitzdüse als auch die Geschwindigkeit der aus der Düse austretenden Luft eingestellt werden kann,

können bei bestimmten Bedingungen Vergleiche mit den Prallbeanspruchungen bei der pneumatischen Förderung gezogen werden. Damit bei der Behandlung der Partikel im Luftstrahlsieb sichergestellt werden konnte, dass kein Feingutanteil der ursprünglichen Partikel abgesaugt wird und somit das Ergebnis verfälscht, wurde das Pulver mit einem Sieb der Maschenweite 150 µm vorgesiebt und der Durchgang verworfen. 40 g der vorgesiebten Partikel wurden in ein Sieb mit 100 µm Maschenweite eingewogen und in das Luftstrahl-Präzisionssieb Rhewurm LPS 200 MC der Firma Rhewurm GmbH eingebracht. Sämtliche Proben wurden mit Luftgeschwindigkeiten von 20 m/s, 40 m/s, 60 m/s sowie 90 m/s im Luftstrahlsieb beansprucht. Die Dauer des Siebvorgangs betrug 10 Minuten, wobei nach jeweils einer Minute das Sieb mit dem Pulver entnommen und das Gewicht erfasst wurde. Die Schlitzdüse wurde auf 50 Umdrehungen pro Minute eingestellt, was einer Aufprallhäufigkeit von 50 pro Minute entspricht. Das bedeutet, dass die Partikel nach einer Laufzeit von 10 Minuten 500 Stößen ausgesetzt waren. Bei vorhandenem Partikelabrieb sollte sich das Gewicht verringern, da der entstandene Feingutanteil in die Feingutkammer abgesaugt wird.

#### Ergebnisse:

Bei fast allen Proben zeigt sich wie erwartet, dass der Abrieb mit zunehmender Beanspruchungszeit im Luftstrahlsieb zunimmt.

Wie in Abbildung 6.31 zu sehen ist, kommt es bei der mit 15 % hochschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure sowohl bei 20 m/s als auch bei 40 m/s nach 10 Minuten zu einem Feingutverlust von ca. 1 %. Bei höheren Luftgeschwindigkeiten nimmt der Abrieb mit zunehmender Verweilzeit zu und erreicht nach 10 Minuten bei 90 m/s über 3 %.

Die Partikel mit 15 % Rizinusfett (Abbildung 6.32) zeigen weniger Abrieb als die Partikel mit der gleichen Konzentration an hochschmelzendem Palmfett und weisen in dem für die pneumatische Flugförderung (näheres siehe Kapitel 7.1.1.1, Seite 88) relevanten Bereich von 20 m/s bis 40 m/s einen maximalen Feingutverlust von ca. 0,5 % auf. Bei maximaler Beanspruchung mit 90 m/s tritt nach 10 Minuten ein Abrieb von ca. 2 % auf. Demnach besitzen die Partikel bei allen untersuchten Luftgeschwindigkeiten eine höhere Stabilität als die mit hochschmelzendem Palmfett gecoateten Partikel.

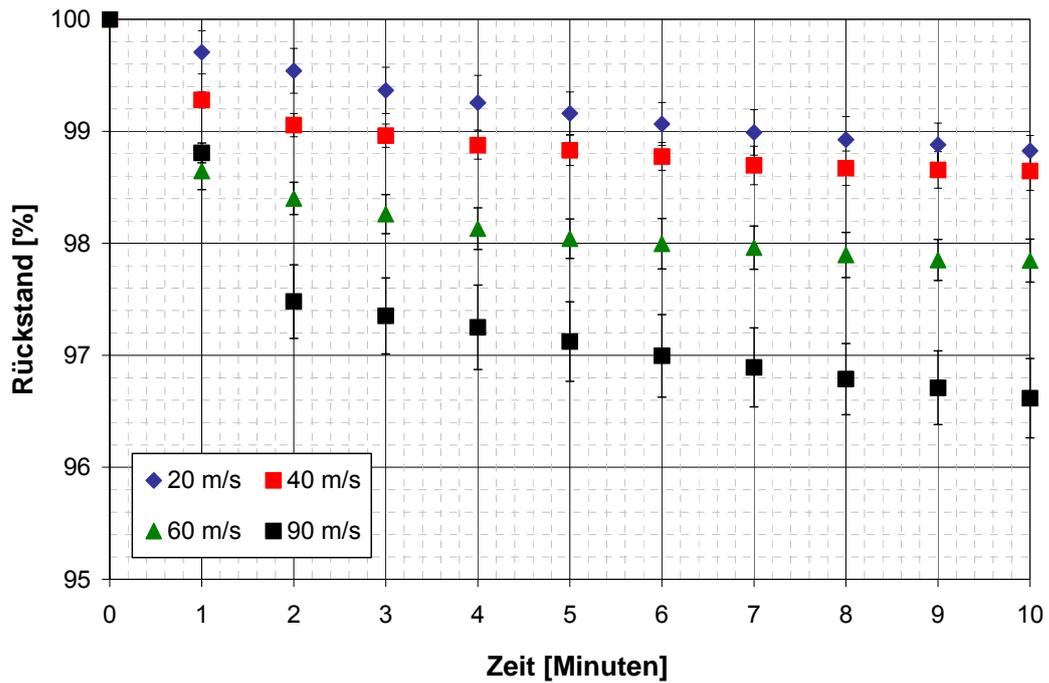


Abbildung 6.31: Rückstand der mit 15 % hochschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure nach Beanspruchung mit unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten im Luftstrahlsieb

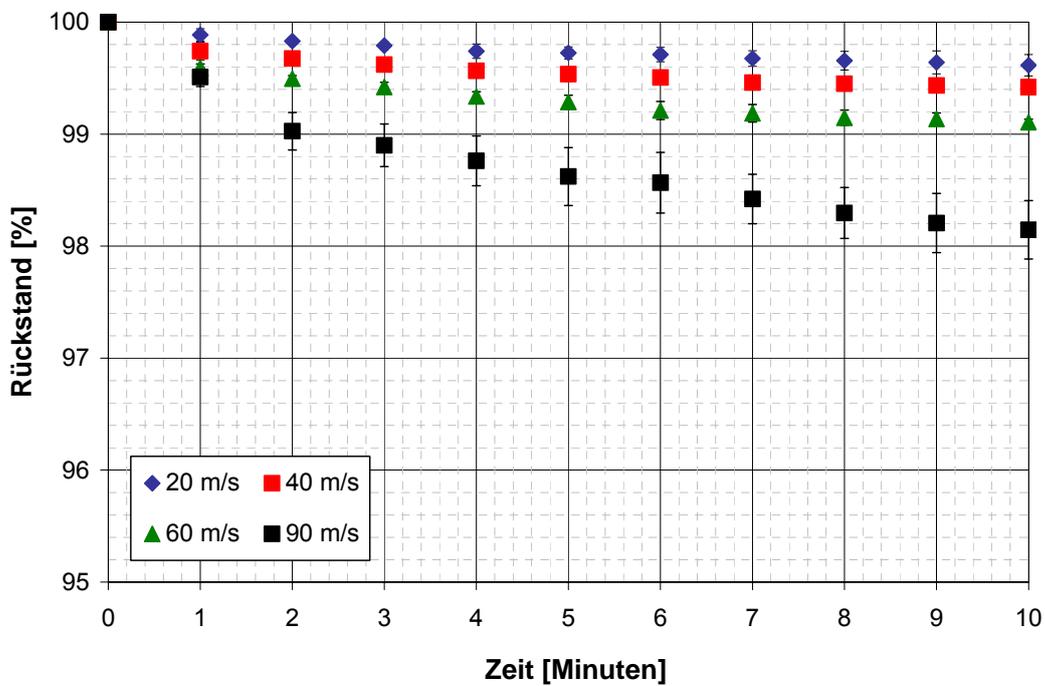
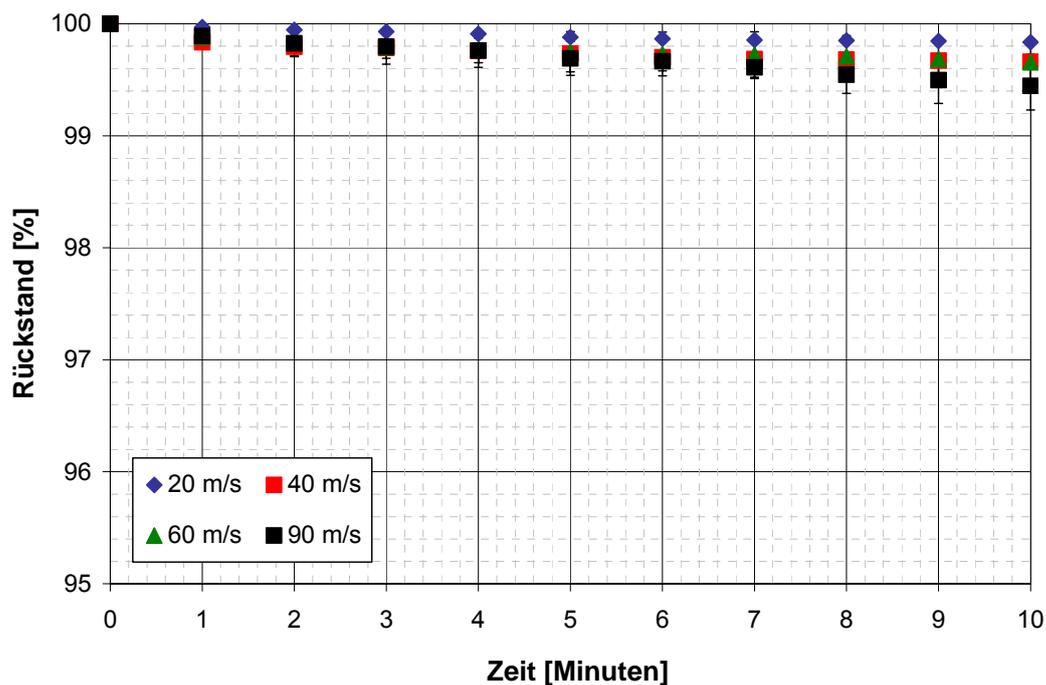


Abbildung 6.32: Rückstand der mit 15 % Rizinusfett gecoateten Zitronensäure nach Beanspruchung mit unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten im Luftstrahlsieb

Die mit Carnaubawachs umhüllten Zitronensäurepartikel zeigten bei sämtlichen Luftgeschwindigkeiten, wie in Abbildung 6.33 zu sehen ist, einen maximalen Abrieb von ca. 0,5 %. Dies kann mit den guten mechanischen Eigenschaften des Carnaubawaxes erklärt werden. Daher wird das Coating auch bei der höchsten Luftgeschwindigkeit und 10 Minuten Verweilzeit im Luftstrahlsieb nur wenig beschädigt.

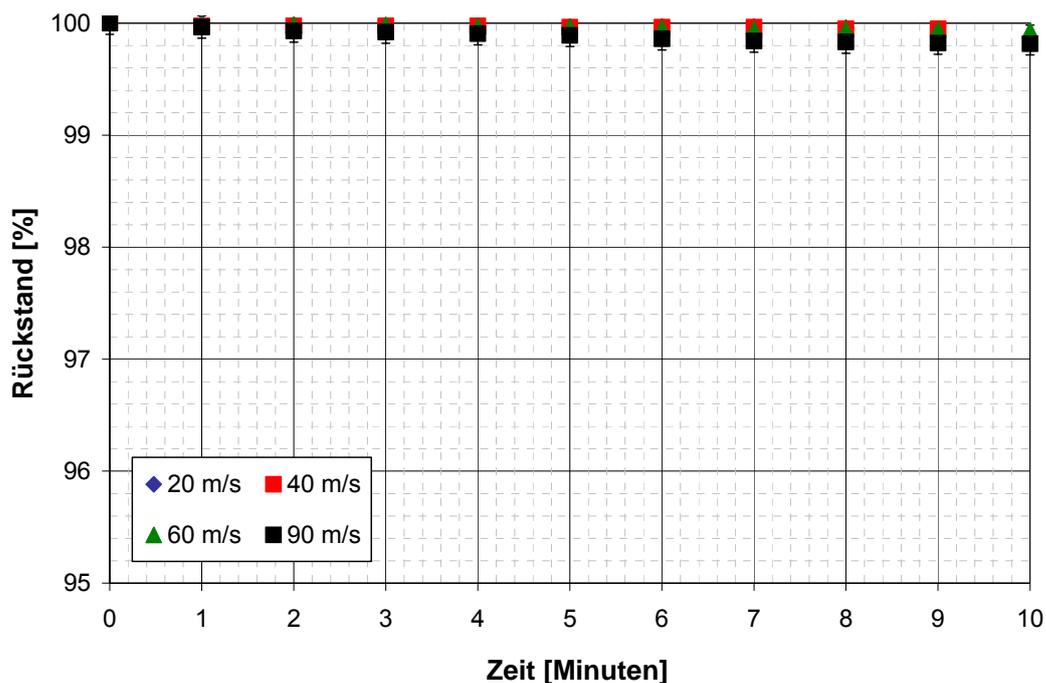


**Abbildung 6.33: Rückstand der mit 15 % Carnaubawachs gecoateten Zitronensäure nach Beanspruchung mit unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten im Luftstrahlsieb**

Da die mit 15 % niederschmelzendem Palmfett gecoateten Partikel aufgrund der Weichheit des Überzugsmaterials sehr stark zusammenkleben, reichte eine Luftgeschwindigkeit von 20 m/s kaum aus, um die Partikel mit dem Luftstrahl an den Plexiglasdeckel zu wirbeln. Stattdessen kam es zur Verstopfung des Siebes und vor allem bei 40 m/s und 60 m/s zu einer Anlagerung eines Großteils des Pulvers an die Siebinnenwände. Auch diese Ablagerungen konnten durch den Luftstrahl nicht mehr abgelöst werden. Bei der Luftgeschwindigkeit von 90 m/s formte das Pulver sich nach 4 Minuten zu kugelförmigen Agglomeraten von 3 bis 20 mm Durchmesser, die sich nach weiterer Laufzeit nicht wieder auflösten, sondern stärker verdichteten (Abbildung 6.35). Der Rest der Partikel lagerte sich dabei an der Siebinnenwand an.

Daher reichte auch bei der hohen Luftgeschwindigkeit der Luftstrahl nicht aus, um die Partikel an den Plexiglasdeckel zu wirbeln und somit eine ausreichende Prallbeanspruchung zu verursachen. Im Gegensatz zu allen anderen Proben liegen bei der mit niederschmelzendem Palmfett ummantelten Zitronensäure keine einzelnen, losen Partikel mehr vor. Die Ergebnisse zeigen, dass bei industriellen Prozessen mit vergleichbaren Beanspruchungen solch ein Coating durch die starken Partikelveränderungen nicht geeignet wäre.

Die Partikel mit 15 % niederschmelzendem Palmfett zeigen durch das starke Verkleben und bei sämtlichen Luftgeschwindigkeiten nahezu keine Abriebserscheinungen, wie in Abbildung 6.34 zu sehen ist. Sogar bei der höchsten Luftgeschwindigkeit verbleiben aufgrund der Bildung von Agglomeraten noch über 99,5 % Rückstand im Sieb.



**Abbildung 6.34: Rückstand der mit 15 % niederschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure nach Beanspruchung mit unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten im Luftstrahlsieb**



**Abbildung 6.35: Durch den Luftstrahlsieb entstandene Agglomerate der Partikel mit 15 % niederschmelzendem Palmfett**

Abbildung 6.36 zeigt den Rückstand der mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure, aufgetragen über die Verweilzeit im Luftstrahlsieb. Bei dieser Probe ist kaum ein Abrieb zu detektieren. Selbst bei der höchsten Luftgeschwindigkeit bleibt der Abrieb bei unter 1 %. Bereits bei den Untersuchungen im Repeated Impact Tester kam es zum Verkleben der Partikel in der Beanspruchungskammer, was eine weitere Analyse unmöglich machte. Bei der Beanspruchung der mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoateten Partikel im Luftstrahlsieb konnte makroskopisch zwar keine Agglomeratbildung, wie etwa bei der Probe mit 15 % niederschmelzendem Palmfett beobachtet werden, dennoch könnte der relativ große Rückstand selbst nach stärkster Beanspruchung in der Anlagerung des Abriebs am Plexiglasdeckel und dem Sieb begründet sein.

Im Vergleich zu der Probe mit 15 % Rizinusfett ist bei der mit 30 % Rizinusfett gecoateten Probe (Abbildung 6.37) bei den Luftgeschwindigkeiten von 20 m/s 40 m/s und 60 m/s ein stärkerer Abrieb zu beobachten. Lediglich der Abrieb bei der Beanspruchung mit 90 m/s unterscheidet sich bei den beiden Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen nicht von einander.

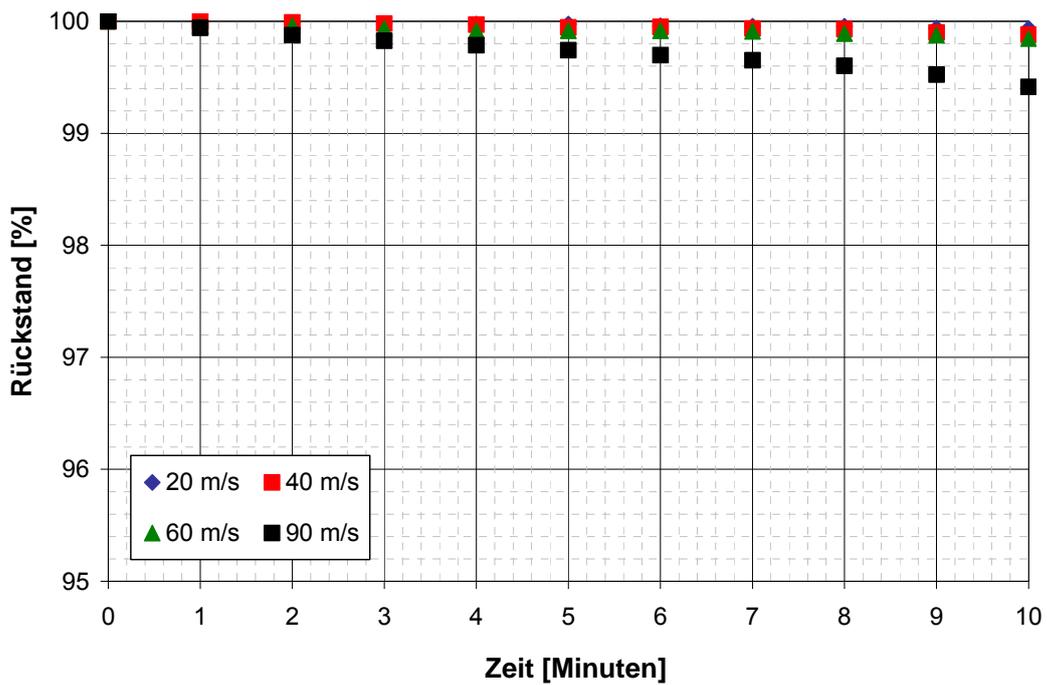


Abbildung 6.36: Rückstand der mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure nach Beanspruchung mit unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten im Luftstrahlsieb

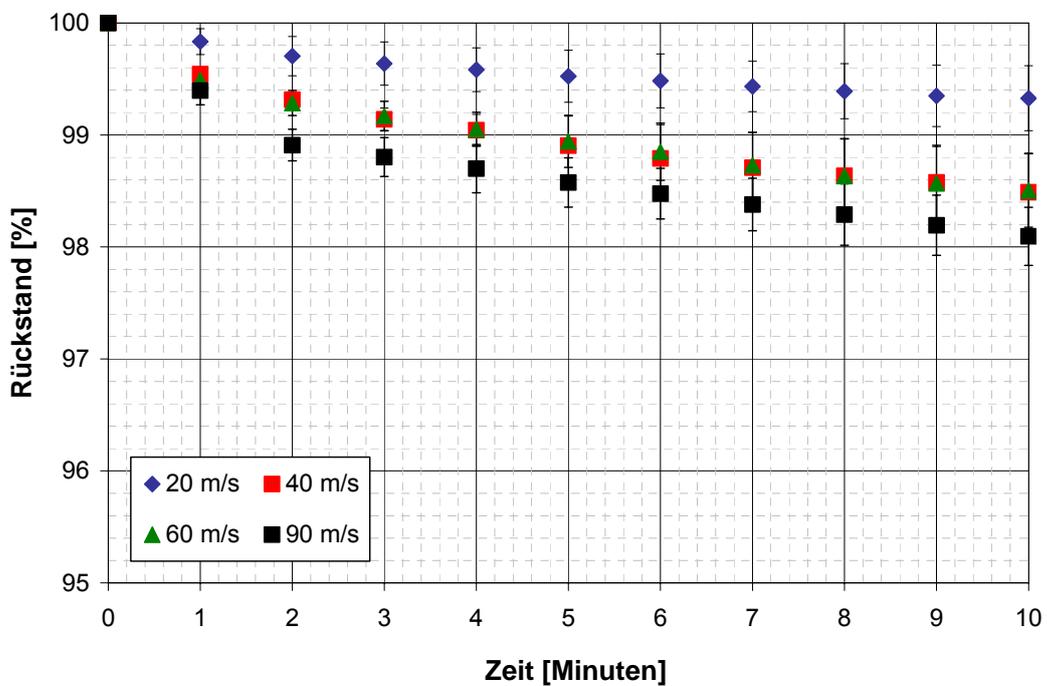
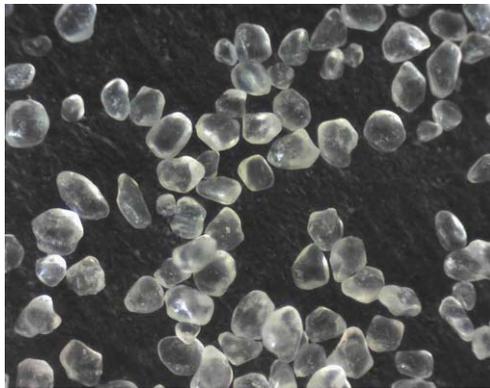
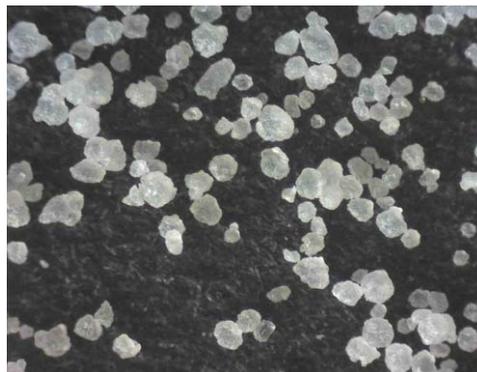


Abbildung 6.37: Rückstand der mit 30 % Rizinusfett gecoateten Zitronensäure nach Beanspruchung mit unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten im Luftstrahlsieb

Bei Betrachtung der Bilder bei 60-facher Vergrößerung von Zitronensäure mit 30 % hochschmelzendem Palmfett und 30 % Rizinusfett wird ersichtlich, dass die mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoatete Zitronensäure (Abbildung 6.38) eine wesentlich glattere Oberfläche im Vergleich zur ungleichmäßigen und kantigen Oberfläche der mit Rizinusfett ummantelten Probe (Abbildung 6.39) aufweist. Durch die abgerundete Oberfläche des Palmfett-Coatings könnten die Partikel besser gegen die Prallbeanspruchung geschützt, während die kantigen Partikel der mit Rizinusfett gecoateten Zitronensäure anfälliger gegenüber Abplatzen und Abbrechen von Teilchen an der Oberfläche sind. Der auffällig große Rückstand bei der Probe mit 30 % hochschmelzendem Palmfett könnte durchaus auch darin begründet sein.



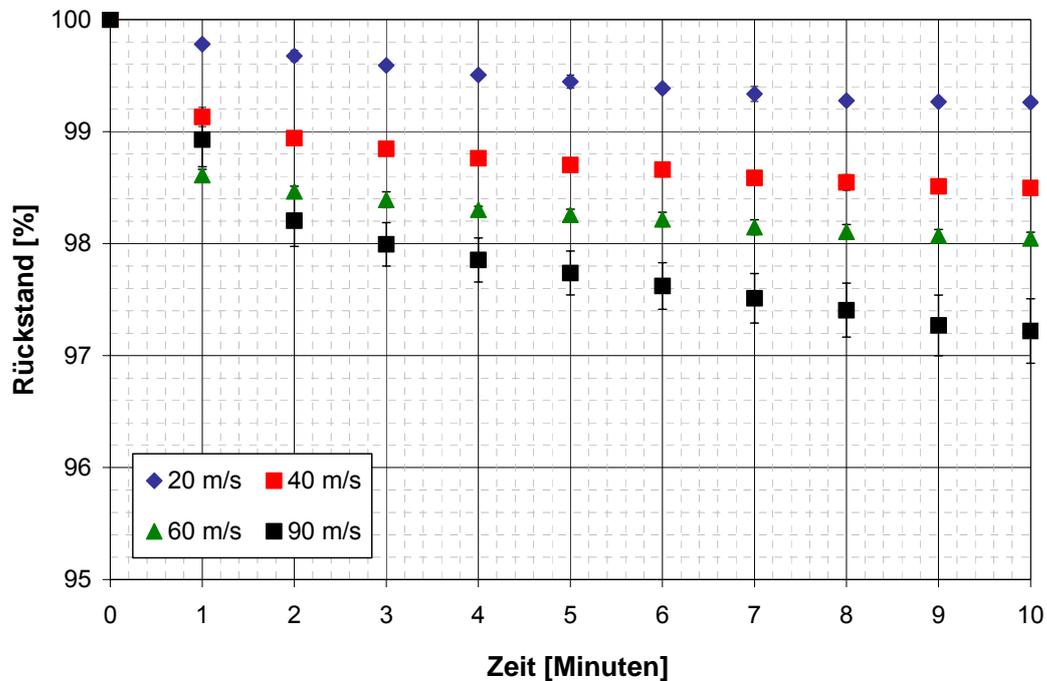
**Abbildung 6.38: Zitronensäure mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoatetet, 60-fache Vergrößerung**



**Abbildung 6.39: Zitronensäure mit 30 % Rizinusfett gecoatetet, 60-fache Vergrößerung**

Bei der Probe mit der geringsten Menge an Rizinusfett (5 %) nimmt der Abrieb zwar mit steigender Luftgeschwindigkeit zu, jedoch beträgt der im Sieb verbleibende Rückstand bei einer Geschwindigkeit von 20 m/s noch über 99 %, wie es auch bei den anderen mit Rizinusfett gecoateten Proben der Fall ist. Allerdings erhöht sich der Abrieb bei 90 m/s und 500 Stößen auf fast 3 % (Abbildung 6.40). Ähnlich wie in

Abbildung 6.39 zeigt sich auch in Abbildung 6.41, dass die Partikel eher eine kantige Oberfläche aufweisen. Durch die geringe Menge an Hüllmaterial ist zusätzlich eine höhere Anfälligkeit der Partikel gegenüber Absplittern von Teilchen wahrscheinlich.



**Abbildung 6.40:** Rückstand der mit 5 % Rizinusfett gecoateten Zitronensäure nach Beanspruchung mit unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten im Luftstrahlsieb



**Abbildung 6.41:** Zitronensäure mit 5 % Rizinusfett gecoatetet, 60-fache Vergrößerung

Wie in Abbildung 6.42 zu sehen ist, zeigt die mit 3,5 % Bienenwachs gecoatete Probe den höchsten Abrieb bei hohen Luftgeschwindigkeiten. Bei den beiden niedrigsten Geschwindigkeiten von 20 m/s und 40 m/s kommt es maximal zu 0,5 %

Verlust. Allerdings ist der Luftstrahl bei diesen Geschwindigkeiten kaum stark genug, um eine große Prallbeanspruchung zu verursachen. Da die Partikel aufgrund der Weichheit des Bienenwachses leicht am Siebboden und der Siebwand kleben bleiben, wird ein Großteil nicht an den Plexiglasdeckel gewirbelt. Bei 60 m/s entsteht hingegen schon nach 2 Minuten bzw. 100 Stößen ein Abrieb von ca. 2 % und nach 10 Minuten ein Abrieb von 3 %. Bei einer Luftgeschwindigkeit von 90 m/s beträgt der Feingutverlust nach 10 Minuten sogar über 4 %, d. h. der Verlust überschreitet die Konzentration des Coating-Materials. Durch die geringe Menge an Hüllmaterial und die dadurch kantige Oberfläche scheint auch diese Probe anfälliger gegenüber Abrieb zu sein. Aufgrund der relativ weichen Struktur des Bienenwachses ist anzunehmen, dass ein Teil des entstandenen Abriebs weniger durch Abplatzen von Partikeln verursacht wurde, sondern durch Anlagerung des weichen Wachses an den Plexiglasdeckel. Dieser wies nach 10 Minuten Verweilzeit eine deutliche Wachsschicht an der Oberfläche auf.

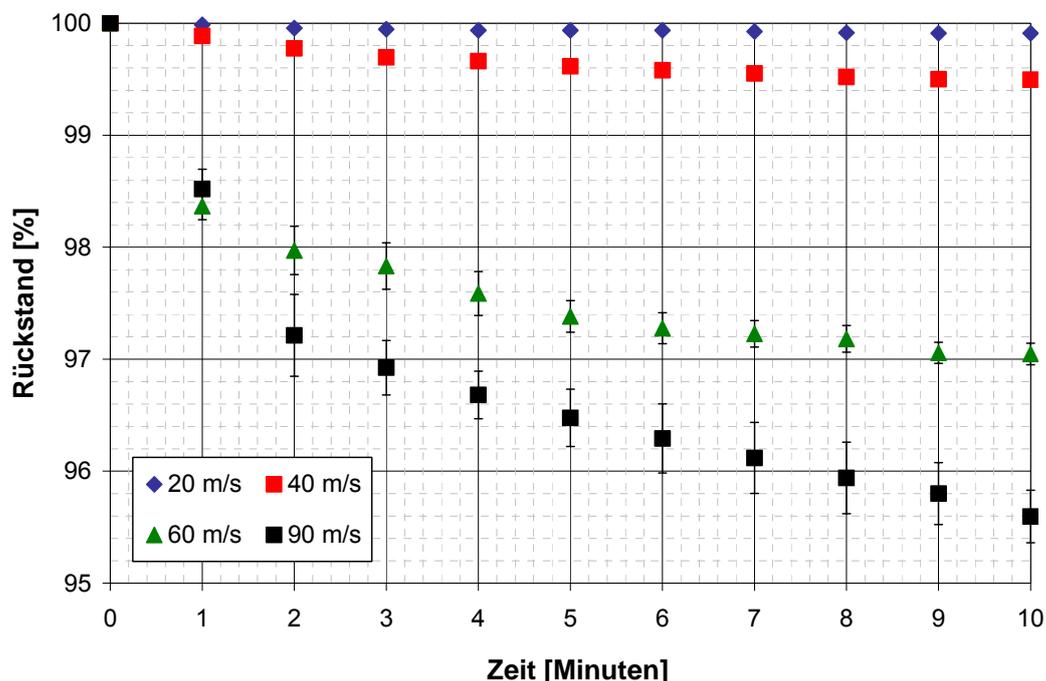


Abbildung 6.42: Rückstand der mit 3,5 % Bienenwachs gecoateten Zitronensäure nach Beanspruchung mit unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten im Luftstrahlsieb

### 6.3.2 Beanspruchung auf Scherung

#### Versuchsdurchführung:

Mit dem Ringschergerät können die Fließeigenschaften von Schüttgütern, wie z. B. die innere Reibung oder die Fließfähigkeit gemessen werden. Den Aufbau des Geräts zeigt Abbildung 6.43. Auf den mit dem Schüttgut befüllten Bodenring wird ein Scherdeckel gelegt, welcher über einen Querträger mit zwei Zugstangen verbunden ist. Auf den Querträger wird eine Normalkraft  $F_N$  aufgebracht. Während der Scherdeckel fest auf seiner Position bleibt, wird zum Scheren des Schüttguts der untere Bodenring langsam gedreht. Um sicherzustellen, dass die Scherverformung nicht zwischen Scherzellendeckel und -boden und den Partikeln abläuft sondern innerhalb der Schüttgutpartikel, sind Boden und Deckel mit Mitnehmern ausgestattet. Die Scherkraft ergibt sich letztendlich aus der Summe der Kräfte  $F_1$  und  $F_2$ , welche in den beiden Zugstangen wirken. Somit kann die horizontal wirkende Schubspannung  $\tau$  berechnet werden. Bei automatischen Ringschergeräten sind sowohl die Steuerung als auch die Messung der Spannungen und Kräfte sowie die Auswertung computergesteuert. Auf diese Weise können die Fließeigenschaften der Pulver und Schüttgüter ermittelt werden [48].

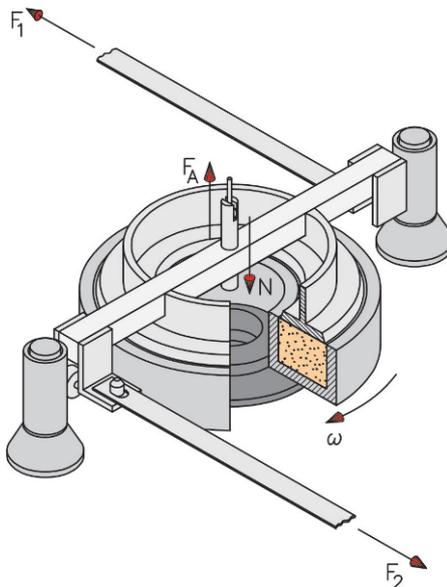


Abbildung 6.43: Aufbau der Ringscherzelle RST-01.01 [48]

Mit Hilfe des Ringschergeräts RST-01.01 der Firma Dr. Dietmar Schulze Schüttgutmesstechnik wurde in diesem Fall lediglich eine Abriebmessung der

Partikel durchgeführt. Hierfür wurde das Schüttgut mit jeweils verschiedenen Normalspannungen  $\sigma$  bzw. Normalkräften  $F_N$  belastet, welche die Spannungen bei der Schüttgutlagerung simulieren sollen und bei einem Scherweg von 500 mm geschert. Um den entstandenen Abrieb zu erfassen, wurde vor und nach dieser Behandlung die Partikelgrößenverteilung der Probe mit dem Partikelgrößenmessgerät HELOS der Firma Sympatec GmbH, welches mit dem Prinzip der Laserbeugung arbeitet, gemessen. Eine Auswertung der vom Ringschergerät erfassten Daten ist bei der Abriebmessung nicht weiter nötig. Folgende Normalspannungen wurden verwendet: 1250 Pa, 2500 Pa, 5000 Pa, 10000 Pa und 19500 Pa. Dies soll Aufschluss darüber geben, welchen Belastungen die verschieden gecoateten Partikel standhalten, bis Abrieberscheinungen auftreten. Sind die Spannungen, die bei der späteren Lagerung in Silos oder Bigbags auftreten bekannt, können die Ergebnisse somit in die Praxis übertragen werden.

#### Ergebnisse:

Durch den Vergleich der Partikelgrößenverteilungen sollen die durch das Ringschergerät verursachten Abrieberscheinungen erfasst werden. Kommt es durch eine zu starke Beanspruchung von Schüttgütern zum Abrieb, resultiert daraus in der Regel ein höherer Feingutanteil. Bei der mit niederschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensaure kommt es zwar zu einer leichten Veränderung der Partikelgrößenverteilung, jedoch ist in diesem Fall kein höherer Feingutanteil entstanden. Wie in Abbildung 6.44 zu sehen ist, kommt es im Vergleich zu der unbehandelten Probe vor allem bei der geringsten Belastung mit 1250 Pa sogar zu einer Verschiebung der Summenverteilung hin zu größeren Partikeln. Da niederschmelzendes Palmfett eine weiche Konsistenz aufweist, kann dies durch eine Kompaktierung des Pulvers aufgrund der Belastungen in der Ringscherzelle erklärt werden. Mit zunehmender Belastung verringert sich die Partikelgröße wieder leicht, d. h. es kommt zu einer teilweisen Auflösung der Agglomerate durch die hohe Beanspruchung.

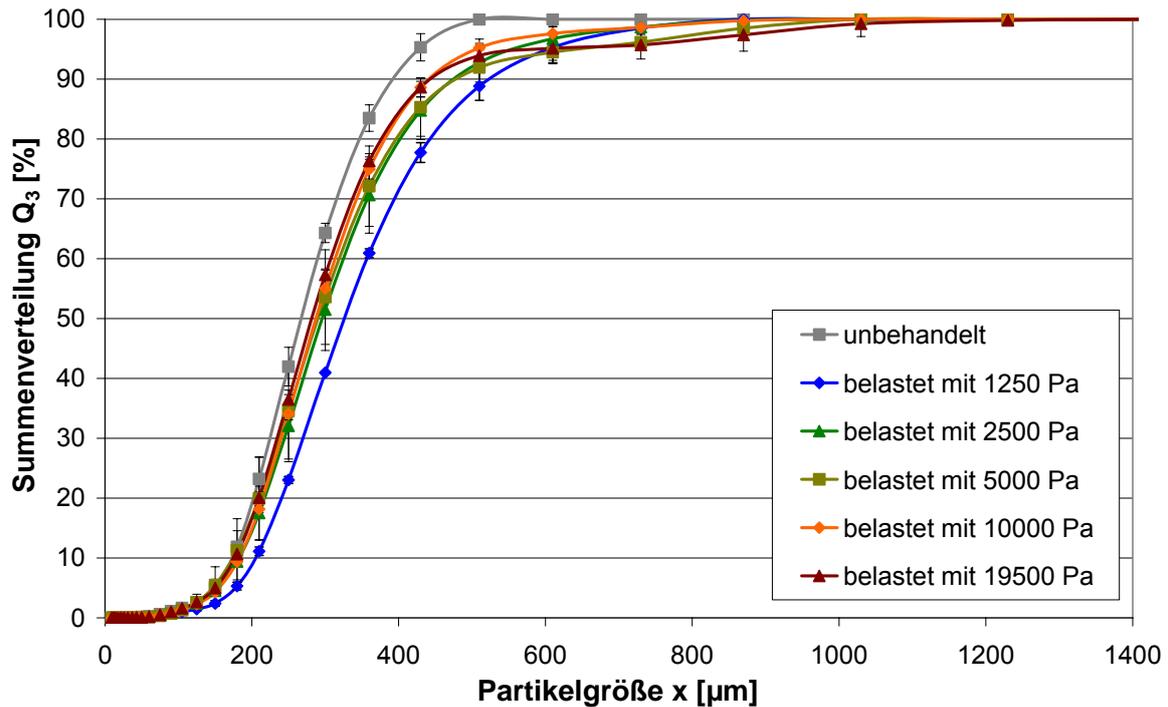


Abbildung 6.44: Partikelgrößenverteilung der mit 15 % niederschmelzenden Palmfett gecoateten Zitronensäure

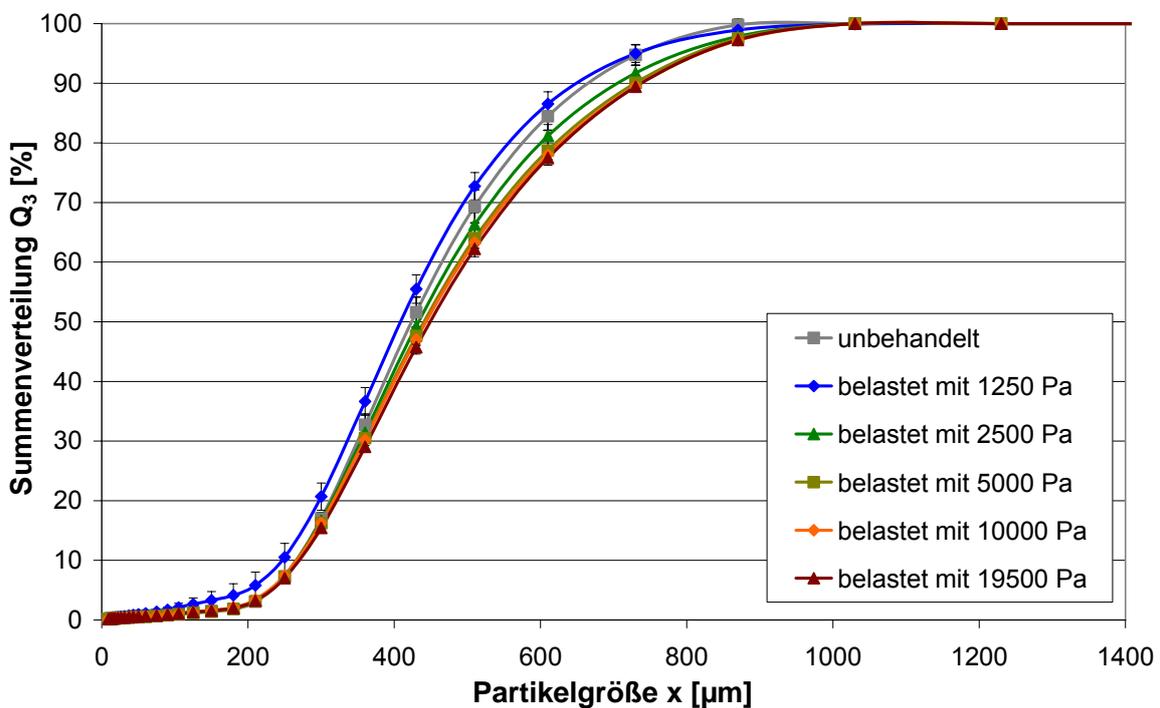


Abbildung 6.45: Partikelgrößenverteilung der mit 15 % Carnaubawachs gecoateten Zitronensäure

Bei der mit Carnaubawachs gecoateten Probe kann mit zunehmender Belastungsstärke eine geringfügige Änderung der Partikelgrößenverteilung festgestellt werden. Diese minimalen Veränderungen lassen jedoch nicht auf eindeutigen Abrieb der Partikel schließen (Abbildung 6.45).

Bei sämtlichen anderen Proben kam es zu keiner signifikanten Veränderung der Partikelgrößenverteilung. Es konnte weder ein Partikelabrieb noch eine Kompaktierung des Pulvers festgestellt werden, wie in Abbildung 6.46 bis Abbildung 6.51 zu sehen ist. Dies lässt darauf schließen, dass diese Partikel vergleichbaren Belastungen während der Füllung und Entleerung eines Silos standhalten werden.

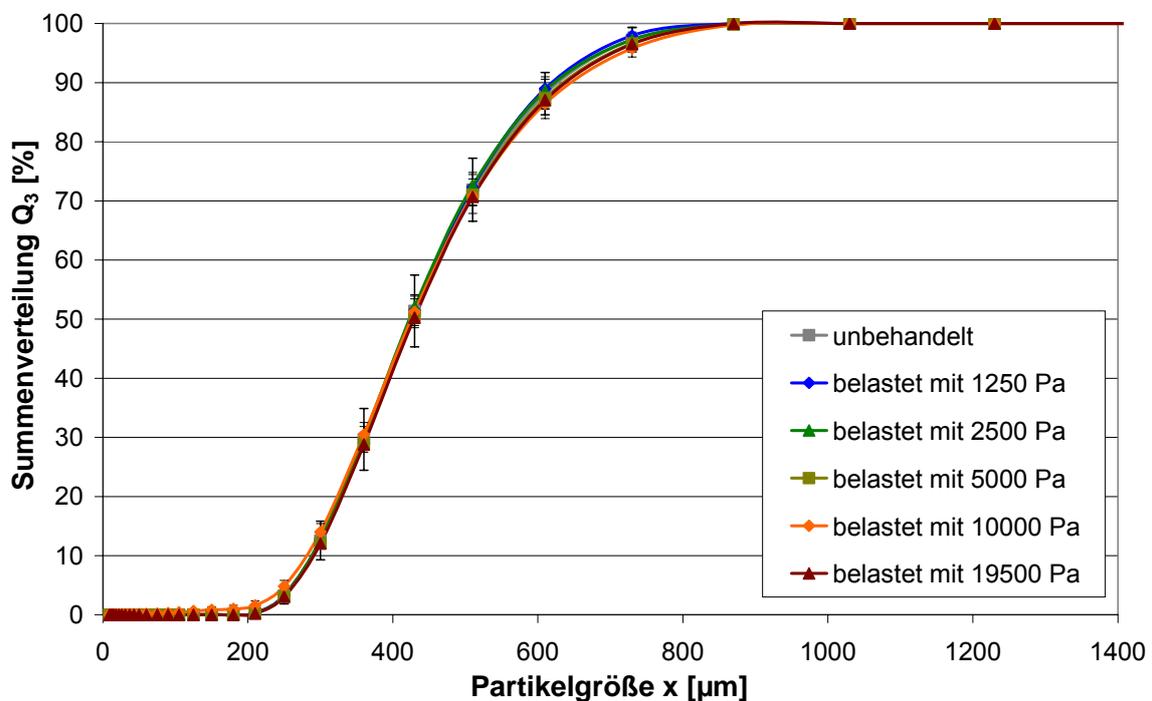


Abbildung 6.46: Partikelgrößenverteilung der mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure

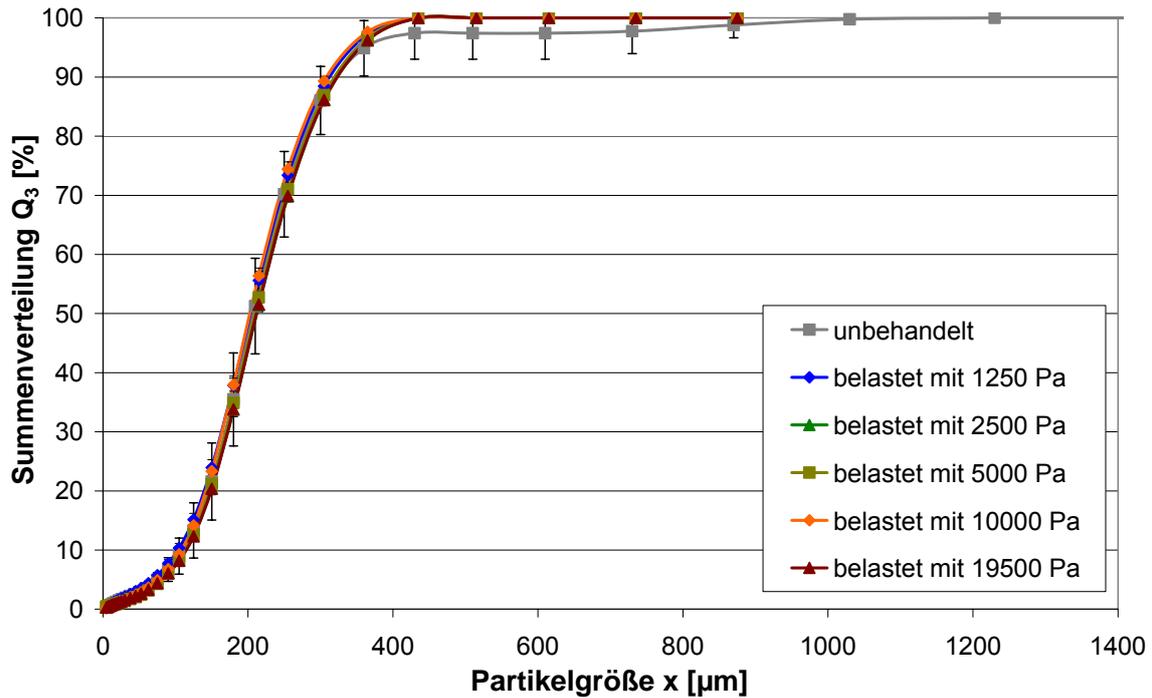


Abbildung 6.47: Partikelgrößenverteilung der mit 15 % hochschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure

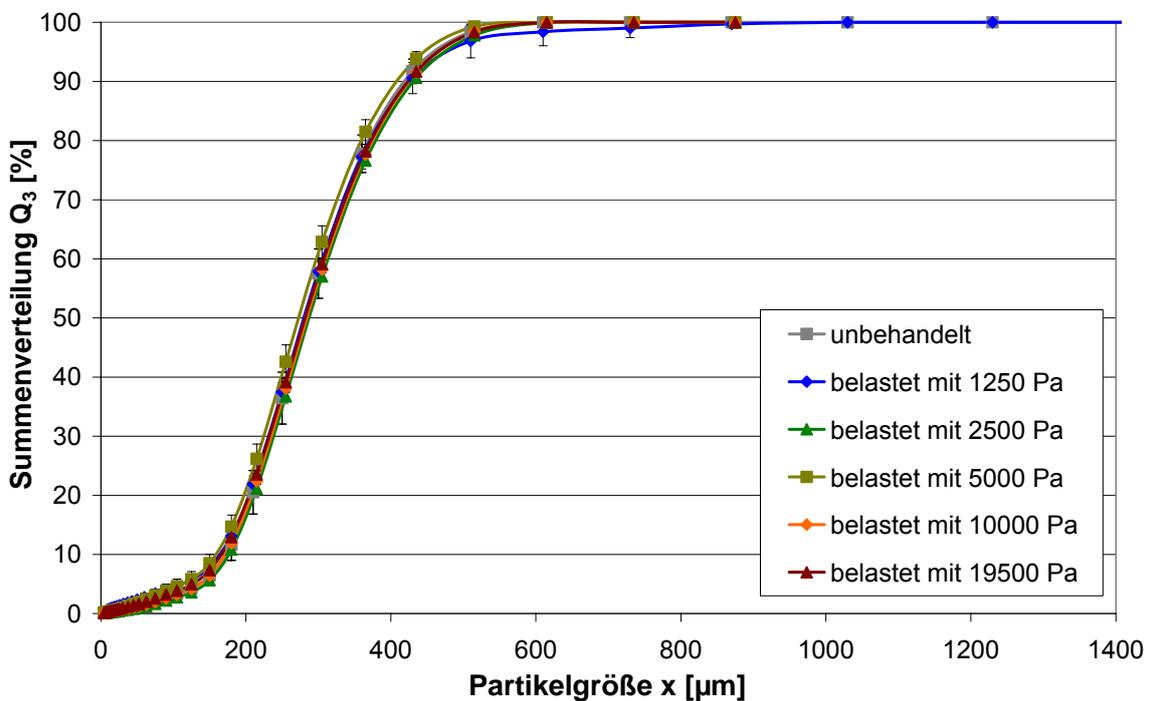


Abbildung 6.48: Partikelgrößenverteilung der mit 30 % Rizinusfett gecoateten Zitronensäure

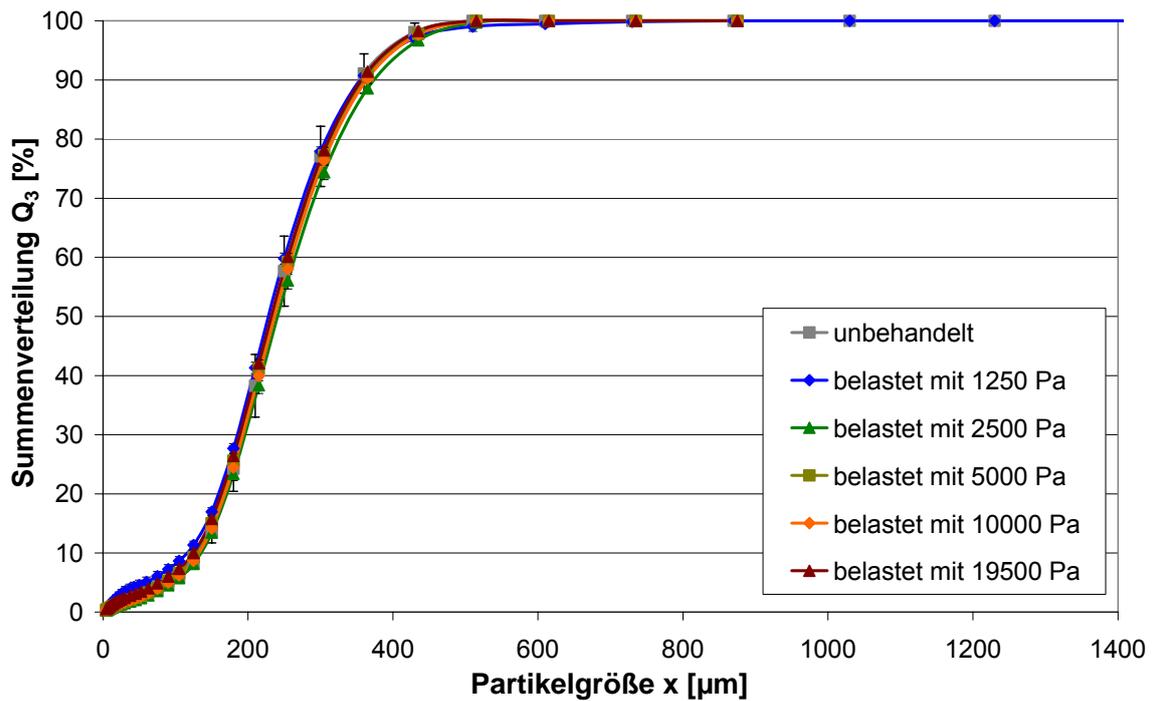


Abbildung 6.49: Partikelgrößenverteilung der mit 15 % Rizinusfett gecoateten Zitronensäure

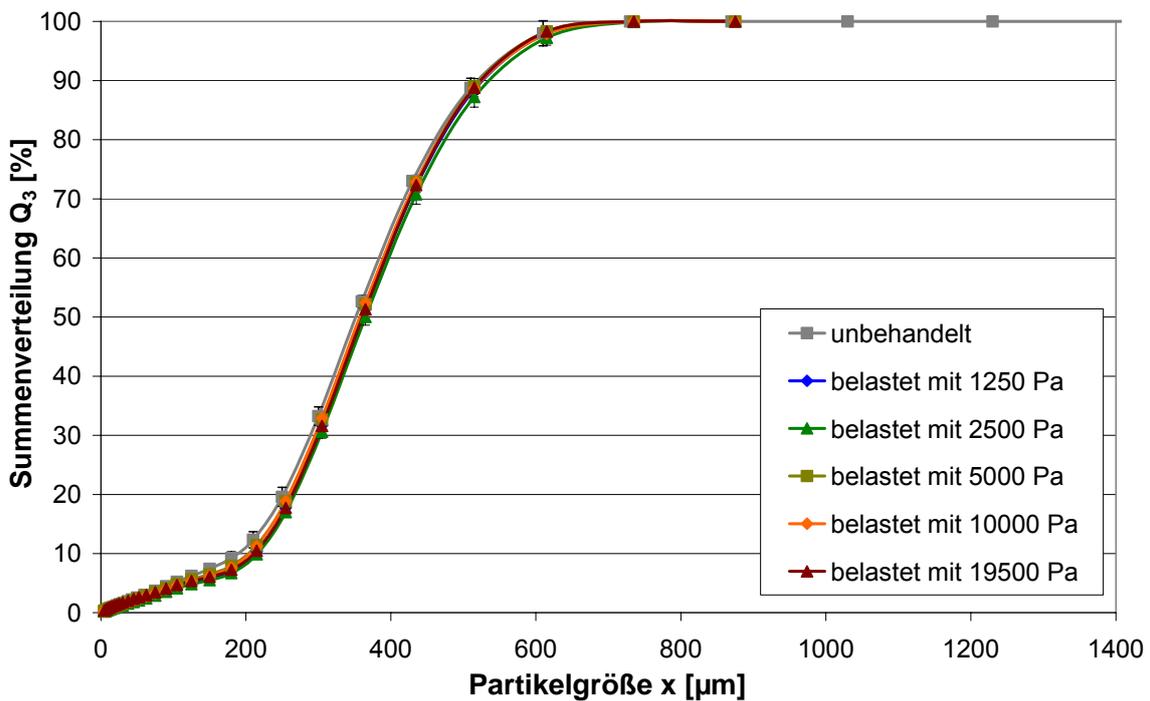


Abbildung 6.50: Partikelgrößenverteilung der mit 5 % Rizinusfett gecoateten Zitronensäure

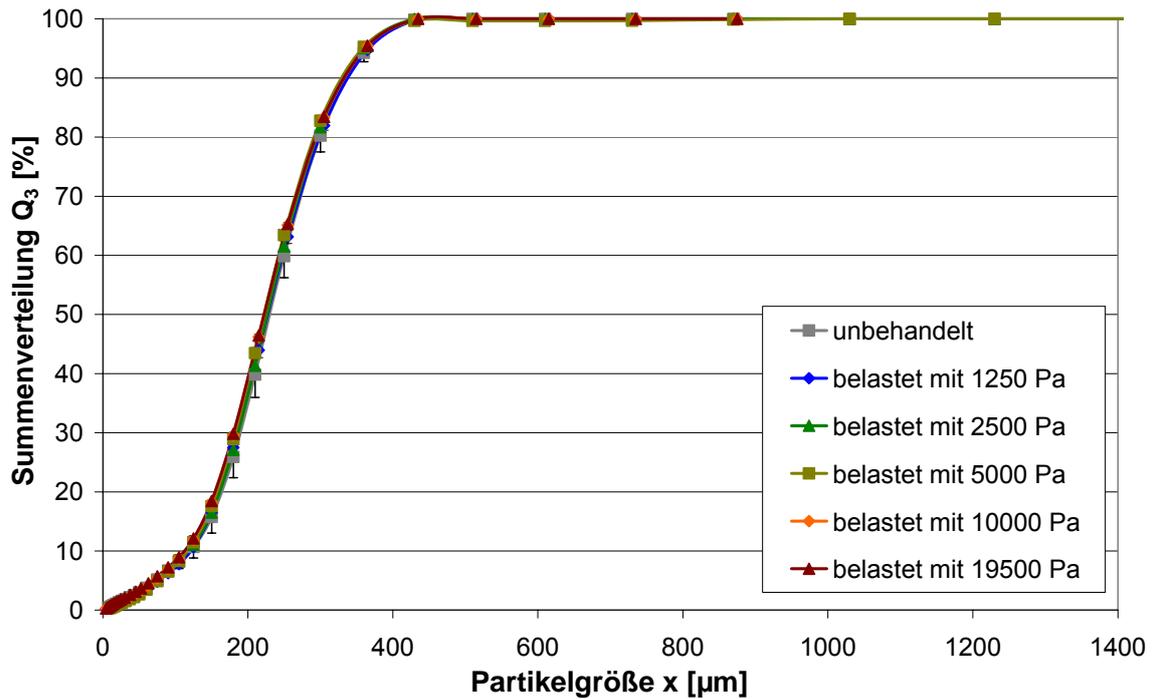


Abbildung 6.51: Partikelgrößenverteilung der mit 3,5 % Bienenwachs gecoateten Zitronensäure

Darüber hinaus war zu beobachten, dass es während der Lagerung der mit Bienenwachs gecoateten Zitronensäure in 10 l Gebinden nach mehreren Monaten zu einer leichten Kompaktierung des Produktes kommt. Die Lagerung der mit niederschmelzendem Palmfett ummantelten Zitronensäure unter denselben Bedingungen führt zu einer starken Kompaktierung der Coatings. Dieses Verhalten kann zu Problemen bei der Weiterverarbeitung nach entsprechenden Lagerzeiten führen.

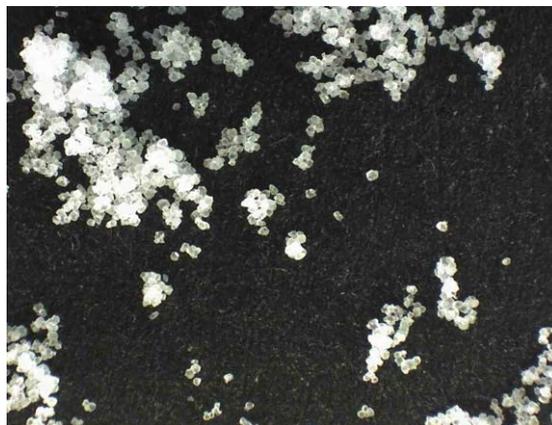


Abbildung 6.52: Agglomerate der mit 15 % niederschmelzendem Palmfett gecoateten Zitronensäure

### 6.3.3 Beanspruchung im Mischer

#### Versuchsdurchführung:

Mit Hilfe eines Pflugscharmischers wurde ein industrieller Mischprozess simuliert, um die Abriebsfestigkeit der gecoateten Zitronensäurepartikel in einem realen Prozess zu untersuchen. Der verwendete Pflugschar-Labormischer Typ M5R der Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH ist den dynamischen Zwangsmischern mit bewegten Mischwerkzeugen zuzuordnen. Die Mischtrommel hat einen Innendurchmesser von 190 mm und ein Fassungsvermögen von 5 l. In der horizontalen Trommel rotieren wandnah die auf einer Welle um 90° versetzt angeordneten Pflugschar-Schaufeln.

Zur Durchführung der Beanspruchung im Pflugscharmischer wurden in der Industrie gebräuchliche Parameter verwendet, um die Übertragbarkeit zu gewährleisten. So wurde eine Drehzahl von 50 Umdrehungen pro Minute gewählt, die im oberen Bereich der gebräuchlichen Drehzahlen liegt. Die üblichen Mischzeiten können je nach Hersteller stark variieren. Die verwendete Mischdauer von 10 Minuten ist eine zur Erzielung der gewünschten Mischgüte meist ausreichende Dauer, die in industriellen Anwendungen jedoch oftmals um ein Vielfaches überschritten wird.

Das Bewegungsverhalten in einem Mischer mit rotierendem Mischwerkzeug kann durch das Verhältnis von Zentrifugalkraft zu Gewichtskraft beschrieben werden. Dieses dimensionslose Verhältnis wird als Froude-Zahl  $Fr$  bezeichnet und ist abhängig von der Drehzahl  $n$  bzw. der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ , dem Radius  $R$  und der Erdbeschleunigung  $g$ .

$$Fr = \frac{F_z}{F_G} = \frac{\omega^2 \cdot R}{g} = \frac{(2 \cdot \pi \cdot n)^2 \cdot R}{g} \quad 6.44$$

Bei einer Froude-Zahl  $Fr < 1$  arbeitet der Mischer als Schubmischer, bei  $Fr > 1$  geht die Schüttung in eine Wirbelschicht über. Dieser Bewegungszustand wird als Schleuder- bzw. Wurfmischen bezeichnet. Im Bereich von  $Fr \gg 1$  bildet sich ein geschlossener Gutring aus. Dieser Zustand der Zentrifugation ist für das Feststoffmischen jedoch ungeeignet, da die Dichte des Schüttgutes erhöht und dadurch die Beweglichkeit der Partikel vermindert wird [50].

Für den angewendeten Mischprozess gilt eine Froude-Zahl von  $Fr = 0,256$ . Damit arbeitet er als reiner Schubmischer.

Um den entstandenen Abrieb detektieren zu können, wurde vor und nach dem Mischprozess eine Partikelgrößenanalyse in der Plansiebmaschine KS1000 der Firma RETSCH durchgeführt.

#### Ergebnisse:

Wie auch bei den vorangegangenen Untersuchungen, erwiesen sich die beiden Materialien mit der geringsten Festigkeit, niederschmelzendes Palmfett und Bienenwachs, als nicht stabil unter der Beanspruchung im Mischer. Die mit diesen beiden Materialien gecoatete Zitronensäure bildete derart starke Agglomerate oder verklebte im Mischer, so dass eine anschließende Partikelgrößenanalyse nicht mehr möglich war. Diese Coatings würden bei vergleichbaren industriellen Mischprozessen zerstört werden und darauf hin ihre Funktion im Produkt verlieren.

Die Partikel mit jeweils 15 % hochschmelzendem Palmfett, Rizinusfett oder Carnaubawachs zeigen weder einen signifikanten Partikelabrieb noch Agglomerate. Höhere Konzentrationen von 30 % hochschmelzendem Palmfett oder Rizinusfett lassen minimale Abriebserscheinungen erkennen. Diese Produkte würden daher vergleichbare Beanspruchungen in realen Mischprozessen nahezu unverändert und ohne Funktionsverlust überstehen.

## 7 Zusammenhänge und Diskussion

### *7.1 Korrelation zwischen Materialfestigkeit und Produktstabilität*

Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften werden Schüttgüter meist in Bunkern oder Silos gelagert und müssen von dort nach unterschiedlicher Lagerdauer wieder ausfließen. Bei Befüll- und Entleerungsvorgängen von Silos wirken verschiedene Kräfte zwischen den einzelnen Partikeln und auch zwischen den Partikeln und der Silowand. Gerade empfindliche Materialien können dabei so stark belastet werden, dass es zu Abriebserscheinungen kommt. Neben der Lagerung müssen die Schüttgüter auch transportiert werden. Dies geschieht häufig durch eine pneumatische Förderung. Auch hier kann es leicht zum Materialabrieb kommen, denn die Partikel werden bei der Förderung durch die Rohrleitungen vor allem in den Biegungen auf Prall beansprucht. Diese Beschädigung der Güter kann Auswirkungen auf ihre spätere Verwendbarkeit haben. Gerade bei gecoateten Partikeln ist die Intaktheit ihrer äußeren Hülle das maßgebende Kriterium für ihre Funktionalität. Daher muss darauf geachtet werden, dass die Beanspruchungen bei der Lagerung und dem Transport dieser Schüttgüter möglichst gering gehalten werden.

In Kapitel 6.2 wurde bereits die Stabilität von Coating-Materialien untersucht. Daneben wurde in Kapitel 6.3 das Verhalten gecoateter Partikel bei verschiedenen Beanspruchungsarten dargestellt. Zwischen der Stabilität der Coating-Materialien und der Stabilität der gecoateten Partikel besteht ein Zusammenhang, der im Folgenden erleutert wird. Über diese Verbindung kann aus den Eigenschaften der Überzugsmaterialien auf die Stabilität der damit ummantelten Partikel geschlossen werden und damit das Verhalten im realen Anwendungsfall, wie bei Förderprozessen oder dem Entleeren von Silos, abgeschätzt werden.

## 7.1.1 Zusammenhang von Material- und Produktstabilität bei Partikelbeanspruchung auf Prall

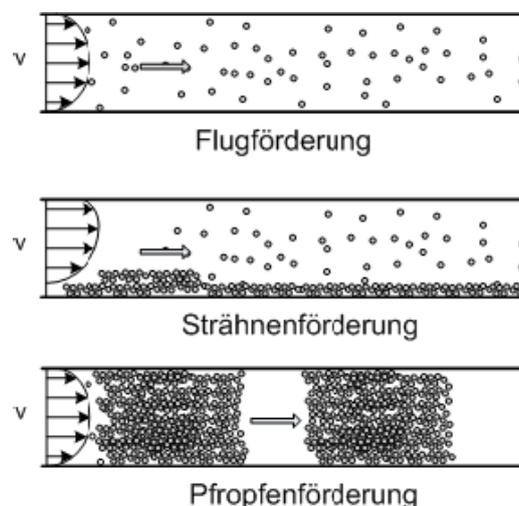
### 7.1.1.1 Beanspruchung von Schüttgütern während der pneumatischen Förderung

Unter pneumatischer Förderung wird der Transport von Schüttgütern mit Hilfe von Gasen (meist Luft) in abgeschlossenen Rohrleitungen verstanden. Grundsätzlich wird zwischen drei Förderarten unterschieden, die jeweils von der Fördergasgeschwindigkeit und der Feststoffkonzentration abhängen.

**Tabelle 7.1: Förderarten bei der pneumatischen Förderung [36]**

Förderart	Luftgeschwindigkeit	Fördergutgeschwindigkeit	Beladung
Flugförderung	20 ... 40	10 ... 32	1 ... 10
Strähnenförderung	10 ... 30	4 ... 18	5 ... 50
Pfropfenförderung	2 ... 10	1 ... 8	30 ... 100

Wie in Tabelle 7.1 zu sehen ist, weist die Flugförderung die höchste Luft- und Fördergutgeschwindigkeit auf. Bei dieser Förderart sind die Feststoffpartikel homogen über den Rohrquerschnitt verteilt. Bei der Pfropfenförderung hingegen entmischt sich das Zweiphasengemisch und die Feststoffpartikel werden als Pfropfen mit niedriger Luft und Fördergutgeschwindigkeit transportiert.



**Abbildung 7.1: Förderzustände bei der pneumatischen Förderung [36]**

Die pneumatische Förderung wird häufig mechanischen Förderverfahren vorgezogen, da ein hoher Automatisierungsgrad gegeben ist und zudem durch die Abgeschlossenheit des Systems eine Kontamination durch die Umwelt vermieden werden kann [36].

Allerdings kann es durch dieses Verfahren vor allem bei empfindlichen Fördergütern zu starken Abriebserscheinungen kommen. Abrieb ist in den meisten Fällen unerwünscht, denn durch ihn wird die Partikelgrößenverteilung verändert und der Feingutanteil erhöht, was meist in einer schlechteren Fließfähigkeit und erhöhter Anbackwahrscheinlichkeit an den Rohren resultiert. Abrieb wird vor allem durch Prallbeanspruchung und Gleitreibung verursacht. Kritische Bestandteile der Anlage sind dabei vor allem die Rohrbiegungen, da sich hier die Fließrichtung ändert und es daher zu verstärkter Beanspruchung kommt. Parameter, welchen den Abrieb beeinflussen, können in drei Kategorien unterteilt werden:

1. Partikelfestigkeit
  - (a) Partikelmaterial
  - (b) Partikelgröße und -form
2. Prozessparameter
  - (a) Partikelgeschwindigkeiten
  - (b) Partikelkonzentration bzw. Beladung
3. Struktur der Biegung
  - (a) Radius und Rundung (Kollisionswinkel)
  - (b) Material der Rohre
  - (c) Biegungstyp
  - (d) Anzahl der Biegungen

#### Einfluss der Partikelfestigkeit:

Grundsätzlich gilt, dass der zu erwartende Abrieb umso kleiner ist, desto höher die Festigkeit der Partikel ist. Allerdings ist es in den meisten Fällen nicht möglich, auf die Förderungsart zugeschnittene Partikel zu produzieren. Daher ist die Veränderung der Prozessparameter zur Verhinderung bzw. Reduzierung des Abriebs unumgänglich.

### Einfluss der Prozessparameter:

Bei der pneumatischen Förderung haben die Prozessparameter sehr großen Einfluss auf den Partikelabrieb und können zugleich durch den Anlagenführer an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Vor allem die Luftgeschwindigkeit in den Rohren - und damit die Partikelgeschwindigkeit - trägt maßgeblich zur Schädigung des Schüttgutes bei. Je höher die Luftgeschwindigkeit, desto stärker ist die Stoß- und Reibungsbelastung auf die Partikel, was zu einem höherem Abrieb führt. Das heißt, ein Transport mit Hilfe der Pfropfenströmung ist für das Schüttgut schonender als die Flugförderung. Demnach kann die Luftgeschwindigkeit auch durch eine höhere Partikelkonzentration bzw. Beladung verringert werden. Kalman [28] verwendete in seiner Arbeit verschiedene Beladungen und Luftgeschwindigkeiten. Bei einer Erhöhung der auf 15,6 m/s und schließlich auf 20,4 m/s erhöhte sich der Abrieb signifikant. Dies macht sich im Abnehmen des Medianwertes der Partikelgrößenverteilung bemerkbar. Von ursprünglich 880 µm sinkt der Medianwert nach vier Durchlaufzyklen bei einer Luftgeschwindigkeit von 10,9 m/s auf 800 µm, weiter auf 550 µm bei 15,6 m/s und auf 240 µm bei einer Luftgeschwindigkeit von 20,4 m/s.

Kann auf die Flugförderung aber nicht verzichtet werden, sollten auch hier die Geschwindigkeiten so weit wie möglich gesenkt werden, um den Abrieb der Partikel so gering wie möglich zu halten.

### Einfluss der Biegestruktur:

Frye und Peukert [16] untersuchten den Abrieb von Schüttgutpartikeln bei der Flugförderung und kamen zu dem Schluss, dass neben der Prallbeanspruchung auch die Gleitreibung eine signifikante Rolle bei der Partikelschädigung spielt. Der Einfluss beider Beanspruchungsarten ist jedoch materialspezifisch, d. h. manche Materialien zeigen mehr Abrieb bei Prallbeanspruchung, manche hingegen bei Gleitreibung, was vor allem von ihrem Glasübergangszustand abhängt. Eine weitere Möglichkeit, die Partikelschädigung zu verringern, ist die Verkleinerung des Kollisionswinkels sowie die Benutzung von flexibleren Wandmaterialien, denn weniger feste Rohrwände können einen Teil der Aufprallenergie absorbieren. Gut geeignet zur Verringerung der Prallbeanspruchung ist trotz des großen Kollisionswinkels die T-förmige Rohrbiegung. Bei diesem Bauteil setzt sich ein Teil des geförderten Gutes in den Toträumen ab. Somit kommt es nicht zu Kollisionen

zwischen den Partikeln und der Rohrwand, sondern zu Partikel-Partikel-Kollisionen, wodurch der Aufprall meist gedämpft wird und weniger Partikelschädigung auftritt. Dieser Effekt ist allerdings von den Stoffeigenschaften der Partikel abhängig. Vor allem bei abrasiven Stoffen wird die T-förmige Bauweise eingesetzt, um den Verschleiß der Rohrleitungen an Biegungen zu verhindern. Gerade in der Lebensmittelindustrie ist dieses Bauteil jedoch schlecht geeignet, da bei der Förderung von Lebensmitteln Toträume, in denen sich Material ablagert, so weit wie möglich vermieden werden müssen. Trotz der zahlreichen Möglichkeiten den Abrieb bei der pneumatischen Förderung von Schüttgütern zu beeinflussen, kann dieser nie gänzlich vermieden werden. Daher sollte neben den oben genannten Maßnahmen der Rohrweg der Anlagen möglichst einfach gestaltet sein und unnötige Biegungen vermieden werden [16] [27] [29].

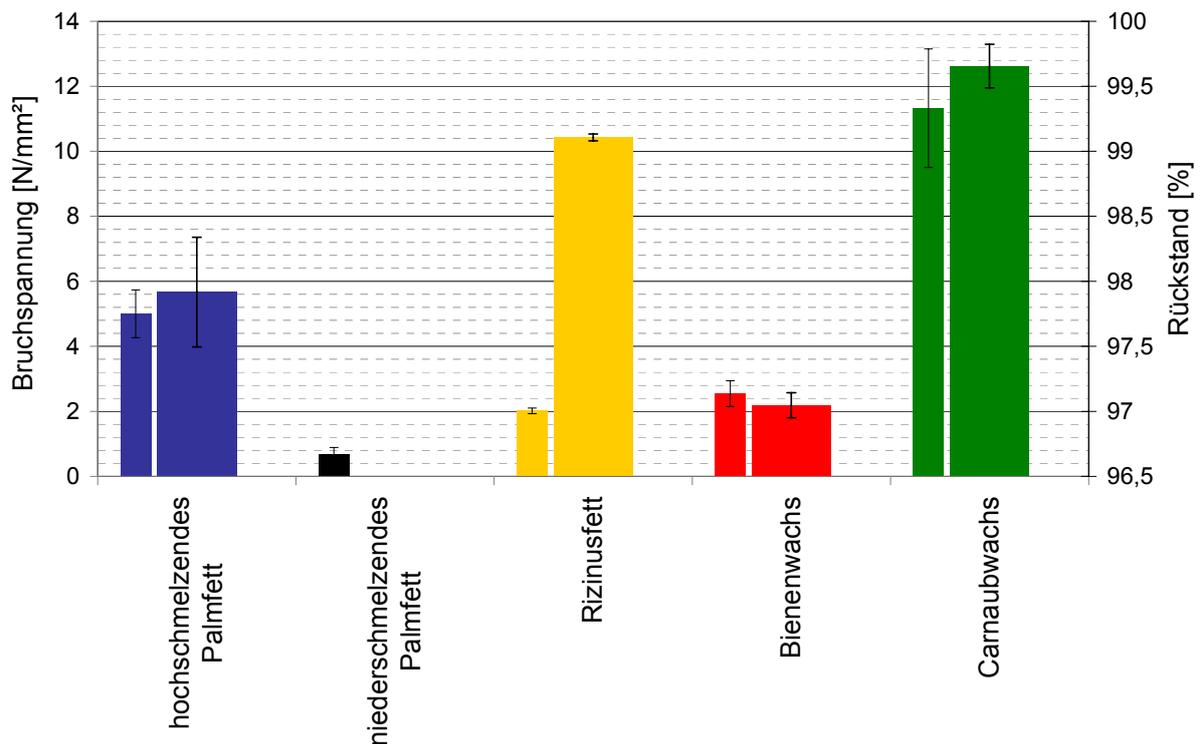
In den durchgeführten Versuchen zur Untersuchung der Abriebsfestigkeit (Kapitel 6.3.1.2) wurden im Luftstrahlsieb Luftgeschwindigkeiten von 20 m/s, 40 m/s, 60 m/s sowie 90 m/s verwendet und damit durch das Aufwirbeln der Partikel ein Aufprall am Plexiglasdeckel erzeugt.

Somit kann ein Vergleich zwischen der Partikelbeanspruchung bei der pneumatischen Flugförderung, bei der üblicher Weise Luftgeschwindigkeiten von 20 – 40 m/s verwendet werden und der Beanspruchung im Luftstrahlsieb gezogen werden. Die Aufprallhäufigkeit der Partikel an den Deckel des Luftstrahlsiebes betrug 50 Ereignisse pro Minute. Das bedeutet, dass die Partikel nach einer Laufzeit von 10 Minuten 500 Stößen ausgesetzt waren.

#### ***7.1.1.2 Rheologisches Verhalten von Überzugsmaterialien zur Abschätzung der Coating-Stabilität bei Beanspruchung auf Prall***

Die Beanspruchung der Coating-Schicht auf Prall ähnelt, hinsichtlich der angreifenden mechanischen Kräften am Material, der Beanspruchung der reinen Coating-Materialien auf Zug. Deshalb scheint eine Gegenüberstellung der auf Prall beanspruchten Partikel und der Bruchfestigkeit der Coating-Materialien als geeignet, um die Stabilität des Hüllmaterials am Partikel vorauszusagen. Wie in Abbildung 7.2 deutlich wird, kann dieser theoretische Zusammenhang durch die Versuchsergebnisse jedoch nicht bestätigt werden. Niederschmelzendes Palmfett, dessen Coatings durch die Beanspruchung im Luftstrahlsieb Agglomerate bilden, zeigt die

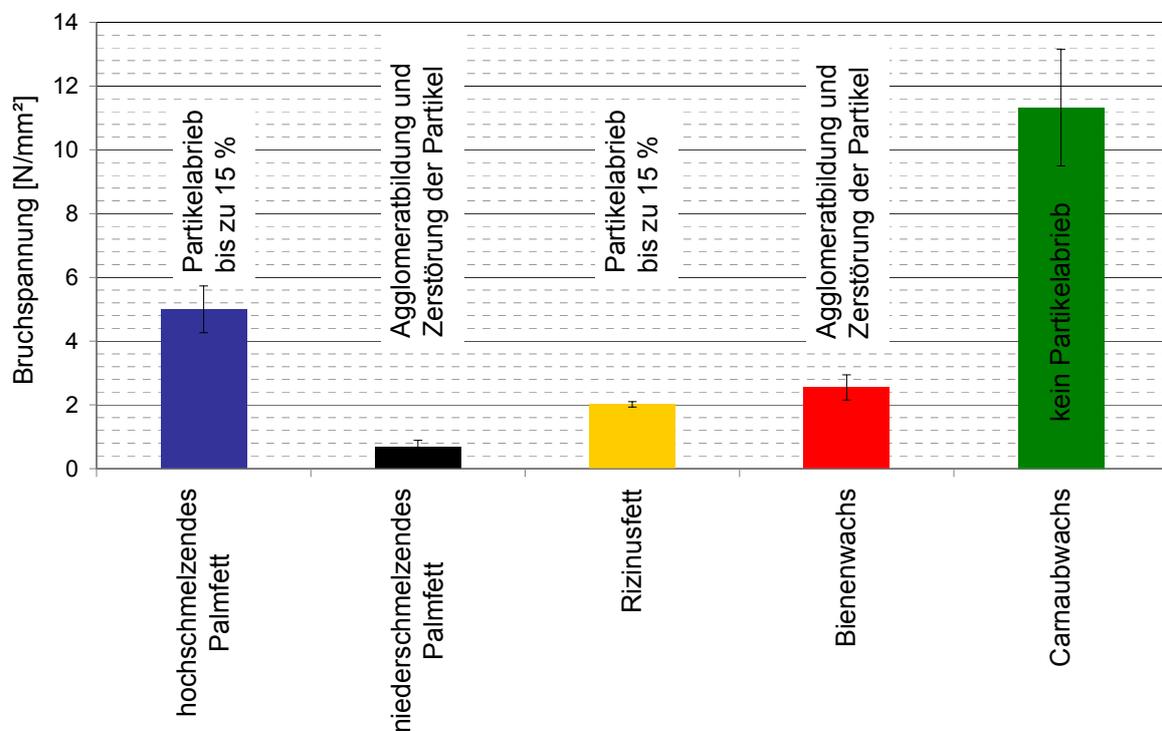
geringste Bruchfestigkeit. Die Bruchfestigkeit und die Partikelfestigkeit von Bienenwachs, hochschmelzendem Palmfett und Carnaubawachs steigen in dieser Reihenfolge miteinander an. Jedoch besitzt Rizinusfett, dessen Partikelstabilität zwischen der von Carnaubawachs und hochschmelzendem Palmfett liegt, eine geringere Bruchfestigkeit als Bienenwachs. Somit kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den beiden Parametern Bruchspannung und Rückstand bei Partikelbeanspruchung im Luftstrahlsieb hergestellt werden.



**Abbildung 7.2:** Bruchspannung (dünner Balken) und Rückstand (dicker Balken), der im Luftstrahlsieb mit dem jeweiligen Material gecoateten Zitronensäure nach 10 min Beanspruchungsdauer und einer Luftgeschwindigkeit von 60 m/s. Coating-Anteil jeweils 15 %, bei Bienenwachs 3,5 %

Selbiges ist auch bei dem Vergleich der Bruchspannung mit der Partikelstabilität im Repeated Impact Tester festzustellen. Auch hier zeigen die mit Rizinusfett gecoateten Partikel eine höhere Stabilität, als es auf Grund der relativ geringen Bruchfestigkeit zu erwarten wäre. Es zeigt mit einem Partikelabrieb bis zu 15 % bei dem maximal verwendeten Energieeintrag von 9000 kJ/kg und ist demnach mit einem Coating aus hochschmelzendem Palmfett vergleichbar. Das Rizinusfett-Coating besitzt somit eine höhere Stabilität, als die mit Bienenwachs ummantelten

Partikel, die zu Agglomeratbildung und Verkleben in der Repeated Impact Test Kammer neigen. Hinsichtlich ihrer Bruchspannung sind Rizinusfett und Bienewachs jedoch nicht zu unterscheiden.



**Abbildung 7.3: Bruchspannung der Materialien im Vergleich zur Partikelstabilität im Repeated Impact Tester der mit dem jeweiligen Material gecoateten Zitronensäure, Coating-Anteil jeweils 15 %, bei Bienewachs 3,5 %**

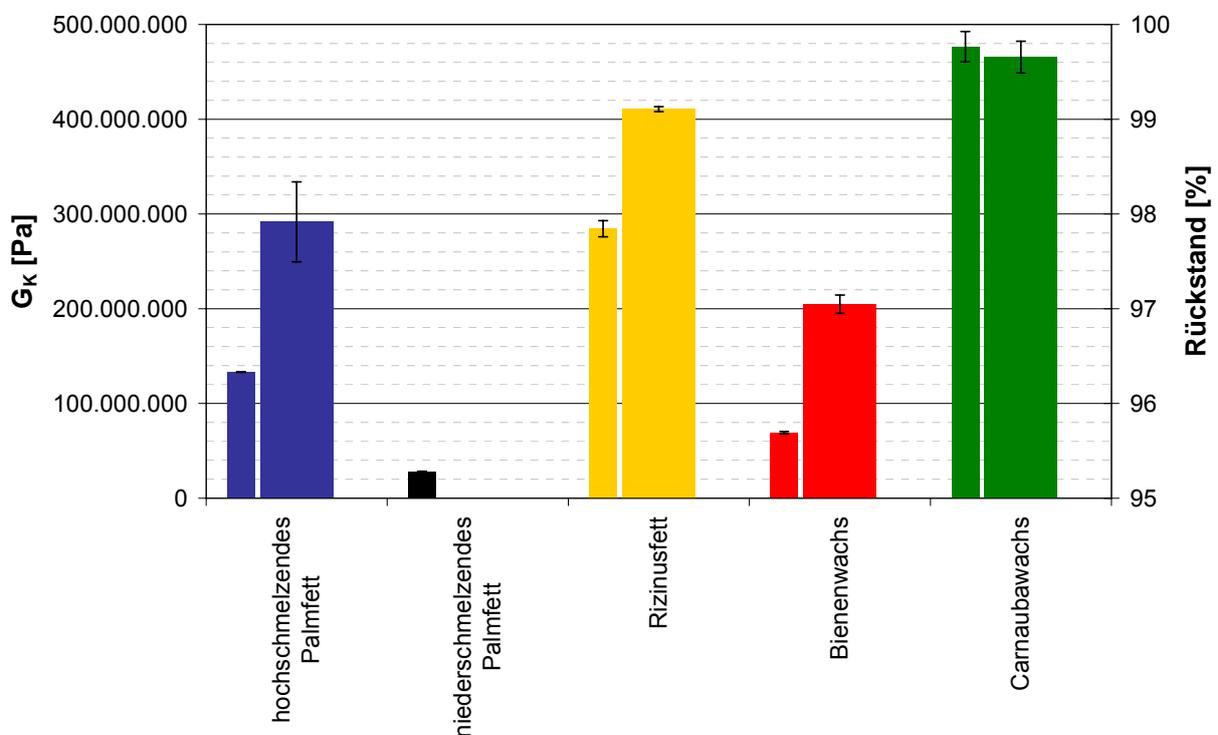
Die Gegenüberstellung der rheologischen Eigenschaften der Coating-Materialien und der Abriebsfestigkeit der Coatings hingegen zeigt einen korrelierenden Verlauf der beiden Parameter. Mit kleiner werdendem Koeffizient  $G_K$  nach Kelvin/Voigt sinkt auch der Rückstand, der im Luftstrahlsieb beanspruchten Partikel. Die Abriebsstabilität der gecoateten Partikel nimmt demnach mit sinkender Materialfestigkeit bei Beanspruchung auf Scherung ab.

Die Coating-Stabilität bei Beanspruchung im Repeated Impact Tester zeigt ebenfalls einen korrelierenden Verlauf mit dem Schubmodul nach Kelvin/Voigt  $G_K$  der reinen Überzugsmaterialien. Niederschmelzendes Palmfett und Bienewachs, welche die geringsten Schubmodule aufweisen, können den Beanspruchungen am Partikel nicht Stand halten und bilden Agglomerate. Hochschmelzendes Palmfett und Rizinusfett besitzen höhere Schubmodule. Coatings mit diesen Materialien zeigen einen Abrieb

von bis zu 15 % im Repeated Impact Tester und Carnaubawachs mit dem höchsten Schubmodul stellt ein stabiles Coating auf der Partikeloberfläche dar.

Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang wäre, dass bei der Beanspruchung der Coating-Schicht auf Prall, die Materialsschicht, welche zwischen Kernmaterial und Wand radial zum Partikelkern beansprucht wird, Schubspannungen in tangentialer Richtung entwickelt, die zum Abrieb der Coating-Schicht führen.

Des Weiteren darf nicht außer Acht gelassen werden, dass es sich bei den Zitronensäurepartikeln nicht um sphärische Kugeln handelt, sondern um unregelmäßige Kristalle, was das Verhalten der gecoateten Partikel ebenfalls maßgeblich beeinflussen könnte.



**Abbildung 7.4:** Koeffizient  $G_K$  nach Kelvin/Voigt (dünner Balken) bei der Kreisfrequenz  $\omega = 0,1 \text{ s}^{-1}$  und Rückstand (dicker Balken), der im Luftstrahlsieb mit dem jeweiligen Material gecoateten Zitronensäure nach 10 min Beanspruchungsdauer und einer Luftgeschwindigkeit von 60 m/s. Coating-Anteil jeweils 15 %, bei Bienenwachs 3,5 %

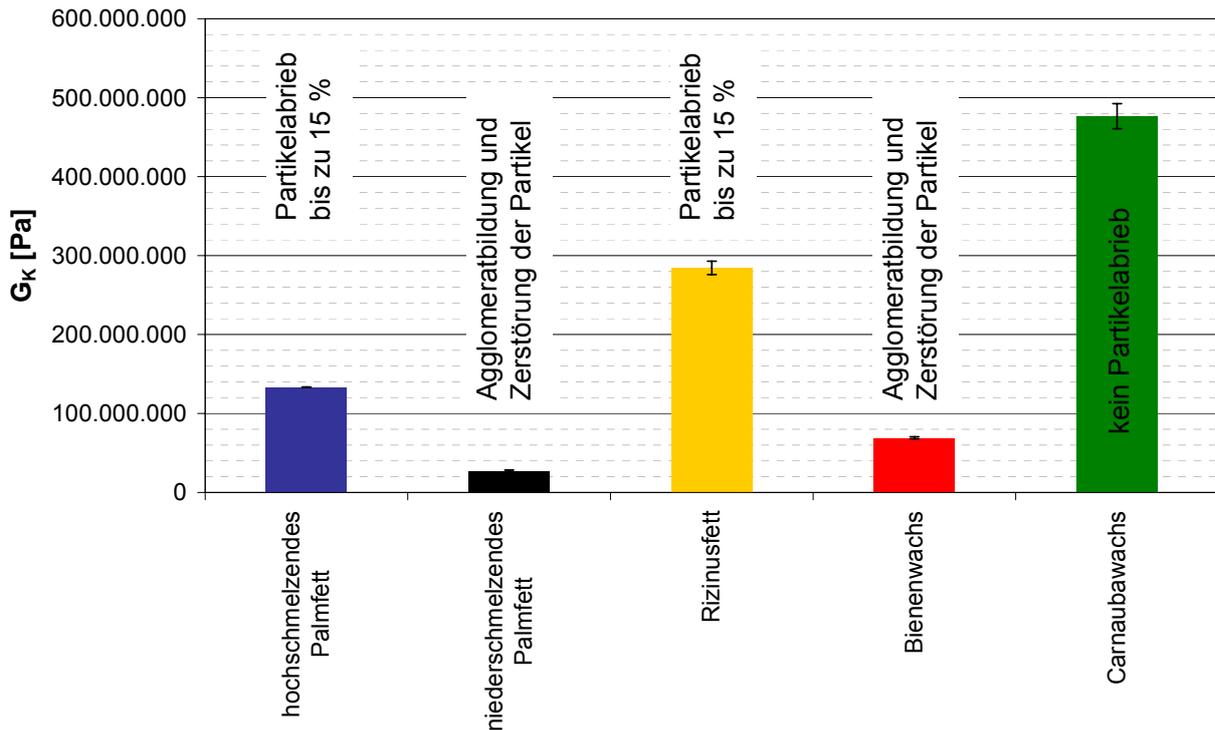


Abbildung 7.5: Koeffizient  $G_K$  nach Kelvin/Voigt bei der Kreisfrequenz  $\omega = 0,1 \text{ s}^{-1}$  im Vergleich zur Partikelstabilität im Repeated Impact Tester der mit dem jeweiligen Material gecoateten Zitronensäure, Coating-Anteil jeweils 15 %, bei Bienenwachs 3,5 %

## 7.1.2 Zusammenhang von Material- und Produktstabilität bei Partikelbeanspruchung auf Scherung

### 7.1.2.1 Beanspruchung von Schüttgütern durch Lagerung im Silo

Schüttgüter übertragen im ruhenden Zustand Druck- und Schubspannungen und fließen unter der Einwirkung von ausreichend hohen Schubspannungen (Fließgrenze). Sie übertragen jedoch keine oder nur geringe Zugspannungen. Zudem ändern sie belastungs- und bewegungsabhängig ihre Dichte. Diese besonderen Eigenschaften verleihen Schüttgütern eine Zwischenstellung zwischen Flüssigkeiten und Feststoffen. Anders als bei Flüssigkeiten, nimmt der Druck in einem befüllten Silo mit zunehmender Tiefe nicht linear zu, denn Schüttgüter können auch in ruhendem Zustand Schubspannungen auf die Silo-Außenwände übertragen.

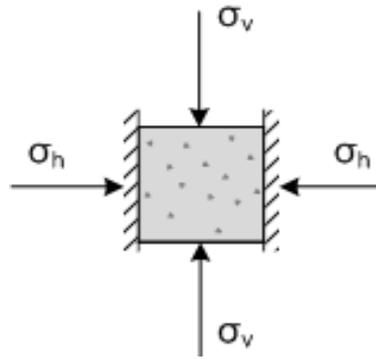


Abbildung 7.6: Schüttgutelement in einem Silo [27]

Wird ein Schüttgutelement in einem gefüllten Silo mit unendlicher Höhe und ideal glatten Außenwänden betrachtet, wirkt auf dieses die Vertikalspannung  $\sigma_v$  aufgrund derer sich eine - im Vergleich zu  $\sigma_v$  - kleinere Horizontalspannung  $\sigma_h$  einstellt (Abbildung 7.6). Das Verhältnis beider Spannungen ist als Horizontallastverhältnis  $\lambda$  definiert:

$$\lambda = \frac{\sigma_h}{\sigma_v}$$

7.1

Um zu erfahren, welche Spannungen sich an anderen Ebenen als der horizontalen und vertikalen Schnittebene einstellen, kann aus dem in Abbildung 7.6 dargestellten Schüttgutelement ein Teil mit dreieckigem Querschnitt herausgeschnitten werden, wie in Abbildung 7.7 zu sehen ist.

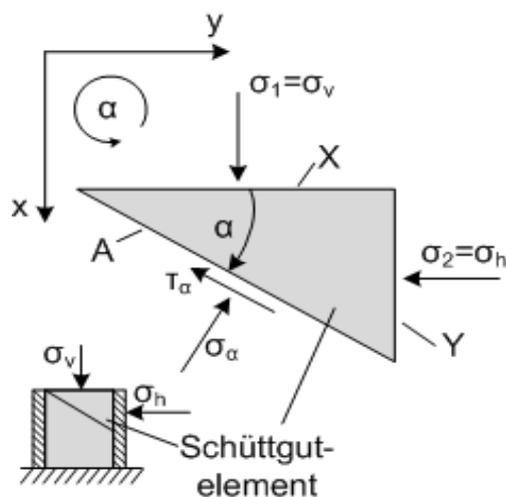


Abbildung 7.7: Kräftegleichgewicht an einem dreieckigen Schüttgutelement [48]

Durch ein Kräftegleichgewicht kann anhand dieses dreieckigen Schüttgutelements die Normalspannung  $\sigma_\alpha$  sowie die Schubspannung  $\tau_\alpha$  in einem beliebigen um die Schnittebene geneigten Winkel  $\alpha$  berechnet werden:

$$\sigma_\alpha = \frac{\sigma_v + \sigma_h}{2} + \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \cdot \cos(2\alpha) \quad 7.2$$

$$\tau_\alpha = \frac{\sigma_v - \sigma_h}{2} \cdot \sin(2\alpha) \quad 7.3$$

Nach den obigen Gleichungen können  $\sigma_\alpha$  und  $\tau_\alpha$  für jeden Winkel  $\alpha$  berechnet und damit ein  $\sigma, \tau$ -Diagramm erstellt werden. Dieses Diagramm ist der sogenannte "Mohrsche Spannungskreis" (Abbildung 7.8). Er zeigt sämtliche Spannungen in jeder möglichen Schnittebene des Schüttgutelements an. Die dabei größte wirkende Normalspannung wird als größte Hauptspannung  $\sigma_1$ , die kleinste Normalspannung als kleinste Hauptspannung  $\sigma_2$  bezeichnet.

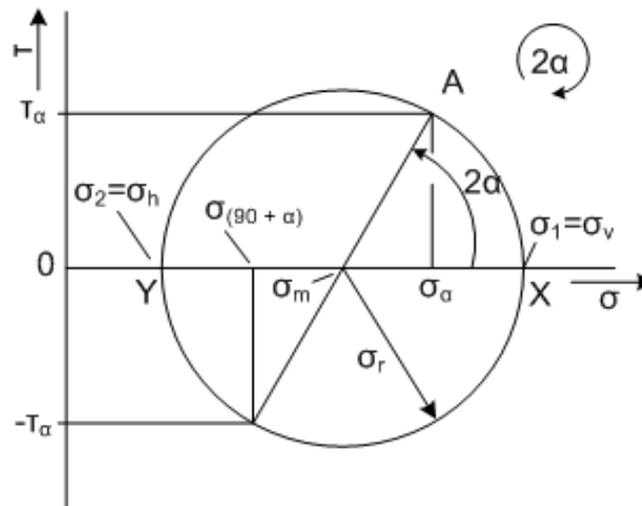


Abbildung 7.8: Mohrscher Spannungskreis [48]

Für die Berechnung der Spannungszustände in Silos gibt es verschiedene Ansätze. Es müssen jeweils drei verschiedene Fälle betrachtet werden: Spannungen im Siloschaft und Spannungen im Trichter im Füll- sowie Entleerungszustand. Janssen entwickelte eine Berechnungsmethode für die Spannungen, die im Siloschaft auftreten. Es wird ein scheibenförmiges Volumenelement mit der Höhe  $dz$  und dem

Umfang  $U$  betrachtet, welches den gesamten Siloquerschnitt  $A$  überspannt (Abbildung 7.9). Mit der Annahme einer konstanten Schüttgutdichte  $\rho_b$  und einer konstanten Vertikalspannung  $\sigma_v$  über den Querschnitt, ergibt sich folgendes Kräftegleichgewicht in  $z$ -Richtung:

$$A \cdot \sigma_v + g \cdot \rho_b \cdot A \cdot dz = A(\sigma_v + d\sigma_v) + \tau_w \cdot U \cdot dz \quad 7.4$$

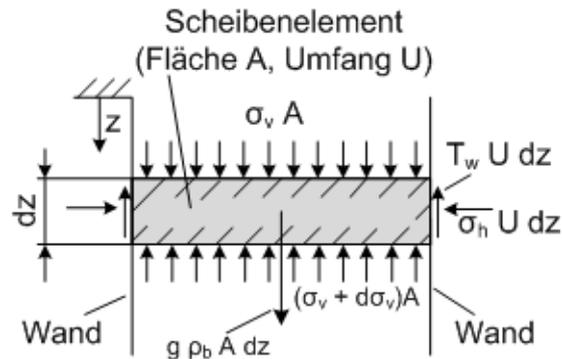


Abbildung 7.9: Scheibenelement (Schüttgut) im Siloschaft [48]

Daraus ergibt sich mit Hilfe des Horizontallastverhältnisses  $\lambda$  (siehe Formel 2.4) und dem Wandreibungswinkel  $\varphi_x$

$$\tan \varphi_x = \frac{\tau_w}{\sigma_h} \quad 7.5$$

eine Differentialgleichung für die Vertikalspannung  $\sigma_v$ . Durch Integration dieser Gleichung und die Annahme, dass die Vertikalspannung  $\sigma_{v0}$  an der Schüttgutoberfläche bei  $z = 0$  Null ist, beträgt die Vertikalspannung im Silo:

$$\sigma_v = \frac{g \cdot \rho_b \cdot A}{\lambda \cdot \tan \varphi_x \cdot U} \cdot \left[ 1 - e^{\frac{-\lambda \cdot \tan \varphi_x \cdot U \cdot z}{A}} \right] \quad 7.6$$

Für die Horizontalspannung ergibt sich:

$$\sigma_h = \frac{g \cdot \rho_b \cdot A}{\lambda \cdot \tan \varphi_x \cdot U} + \left[ \lambda \cdot \sigma_{v0} - \frac{g \cdot \rho_b \cdot A}{\lambda \cdot \tan \varphi_x \cdot U} \right] \cdot e^{\frac{-\lambda \cdot \tan \varphi_x \cdot U \cdot z}{A}} \quad 7.7$$

Da es beim Lagern und Fließen von Schüttgütern zu Abrieb und Partikelschädigungen kommen kann, ist es wichtig, die im Silo auftretenden Spannungen zu kennen. Die in einem Silo auftretenden Spannungen können mit Hilfe der Ringscherzelle simuliert werden. Somit kann die Belastbarkeit der Partikel ermittelt und in die Praxis übertragen werden [48] [50].

### ***7.1.2.2 Rheologisches Verhalten von Überzugsmaterialien zur Abschätzung der Coating-Stabilität bei Beanspruchung auf Scherung***

Bei einer Beanspruchung von Partikeln in der Ringscherzelle werden die Partikel und damit auch die Coating-Schicht auf Scherung beansprucht. Im Scherspalt des Rheometers wird das reine Coating-Material ebenfalls geschert. Die mechanische Beanspruchung der beiden Untersuchungen ist demnach miteinander vergleichbar. In Abbildung 7.10 wird deutlich, dass diejenigen Materialien, welche ein höheres Schubmodul nach Kelvin/Voigt  $G_K$  und damit eine höhere Festigkeit bei den Untersuchungen im Rheometer aufweisen, lediglich minimale Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung der Coatings nach der Beanspruchung in der Ringscherzelle zeigen. Allein die mit niederschmelzendem Palmfett gecoateten Partikel bilden Agglomerate auf Grund der Scherbeanspruchung. Niederschmelzendes Palmfett besitzt analog dazu den niedrigsten Schubmodulwert  $G_K$  der untersuchten Materialien.

Mit Hilfe von rheologischen Untersuchungen der Coating-Materialien lässt sich demnach einschätzen, ob die Überzugsschicht am Partikel gewissen Scherbeanspruchungen stand halten kann. Mit Hilfe dieser Beziehung kann zukünftig eine Vorauswahl bei der Produktentwicklung neuer Coating-Materialien getroffen werden. Es wäre ausreichend, die Überzugsmaterialien rheologisch zu charakterisieren, anstelle mit relativ hohem Aufwand Test-Coatings herzustellen und deren Stabilität zu untersuchen.

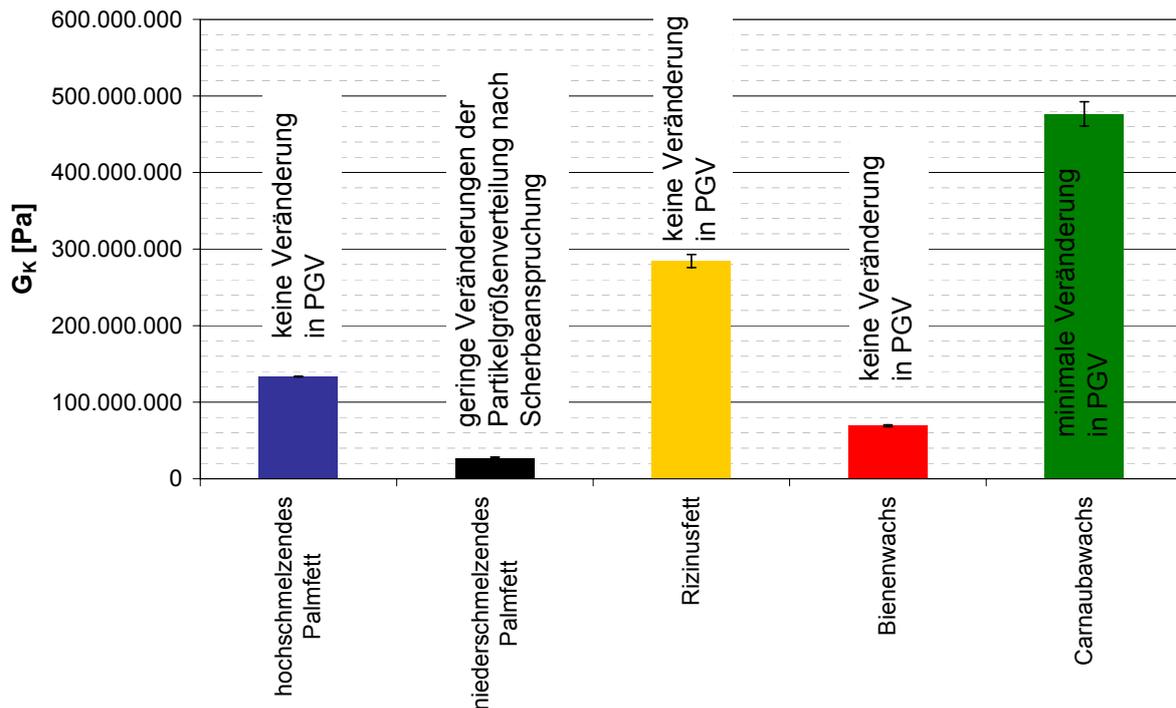


Abbildung 7.10: Schubmodul nach Kelvin/Voigt  $G_K$  bei der Kreisfrequenz  $\omega = 0,1 \text{ s}^{-1}$  im Vergleich zur Partikelstabilität nach Beanspruchung in der Ringscherzelle der mit dem jeweiligen Material gecoateten Zitronensäure, Coating-Anteil jeweils 15 %, bei Bienenwachs 3,5 %

## 7.2 Korrelation von Bruchfestigkeit und Wasserdurchlässigkeit

Die Festigkeit von Fetten und Wachsen sind stark von der Fettsäurezusammensetzung des Stoffes abhängig. Gesättigte Fettsäuren können sich dichter zusammenlagern als ungesättigte Fettsäuren und bilden starke van-der-Waals'sche Wechselwirkungen untereinander aus. Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Fettsäuren spielen ebenfalls eine Rolle und sind umso stärker, je länger und gesättigter die Fettsäuren sind. Die Wechselwirkungen haben demnach Einfluss auf die Bruchfestigkeit eines Fettes. Je stärker die Wechselwirkungen sind, desto höhere Kräfte werden benötigt, um das Material zu zerstören.

Gleichzeitig kann ein Durchgang von polaren Wassermolekülen umso besser verhindert werden, je dichter die unpolaren Fettsäuren gepackt sind. Da gesättigte Fettsäuren keinen Knick in der Kohlenstoffkette aufweisen, sind sie hierfür besser geeignet als ungesättigte oder gar verzweigte Fettsäuren. Daher verhindern jene

Fette die Diffusion von Wasserteilchen am besten, die nur wenige ungesättigte Fettsäuren enthalten.

Ein Beispiel für ein solches Fett ist hochschmelzendes Palmfett mit einem Anteil von nur 1 % an ungesättigten Fettsäuren. Dieser Anteil liegt bei niederschmelzendem Palmfett über 40 %, weshalb hier eine erhöhte Diffusion stattfinden kann. Wachse enthalten langkettige Ester mit bis zu 40 C-Atomen. Auch hier sind die Festigkeit und die Wasserpermeabilität vom Sättigungsgrad abhängig. Jedoch kann hier auch die Länge der Ester eine Rolle spielen [31].

Sowohl die Festigkeit, als auch die Wasserdurchlässigkeit werden demnach von denselben Faktoren im Strukturaufbau beeinflusst. Die Untersuchungen der Wasserdurchlässigkeit und der Bruchfestigkeit der Fette und Wachse bestätigen diesen theoretischen Zusammenhang (Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12). Die beiden Materialien mit der niedrigsten Bruchfestigkeit Rizinusfett und niederschmelzendes Palmfett sind zugleich die Materialien mit eindeutigem Wasserdurchgang innerhalb der Versuchsdauer von 6 Tagen. Hochschmelzendes Palmfett, Bienenwachs und Carnaubawachs, welche keinen eindeutigen Wasserdurchgang erkennen lassen, besitzen hingegen signifikant höhere Werte in ihrer Bruchfestigkeit.

Eine Vorhersage bezüglich der Wasserpermeabilität eines Fettes wurde bisher über die Fettsäurezusammensetzung getroffen. Eine Analyse des Fettsäurespektrums ist jedoch relativ aufwändig und teuer. Die Abschätzung der Wasserdurchlässigkeit kann, wie gezeigt, ebenfalls über die Bruchspannung des Materials getroffen werden. Diese ist wesentlich einfacher und kostengünstiger zu bestimmen, als die Zusammensetzung des Fettsäurespektrums.

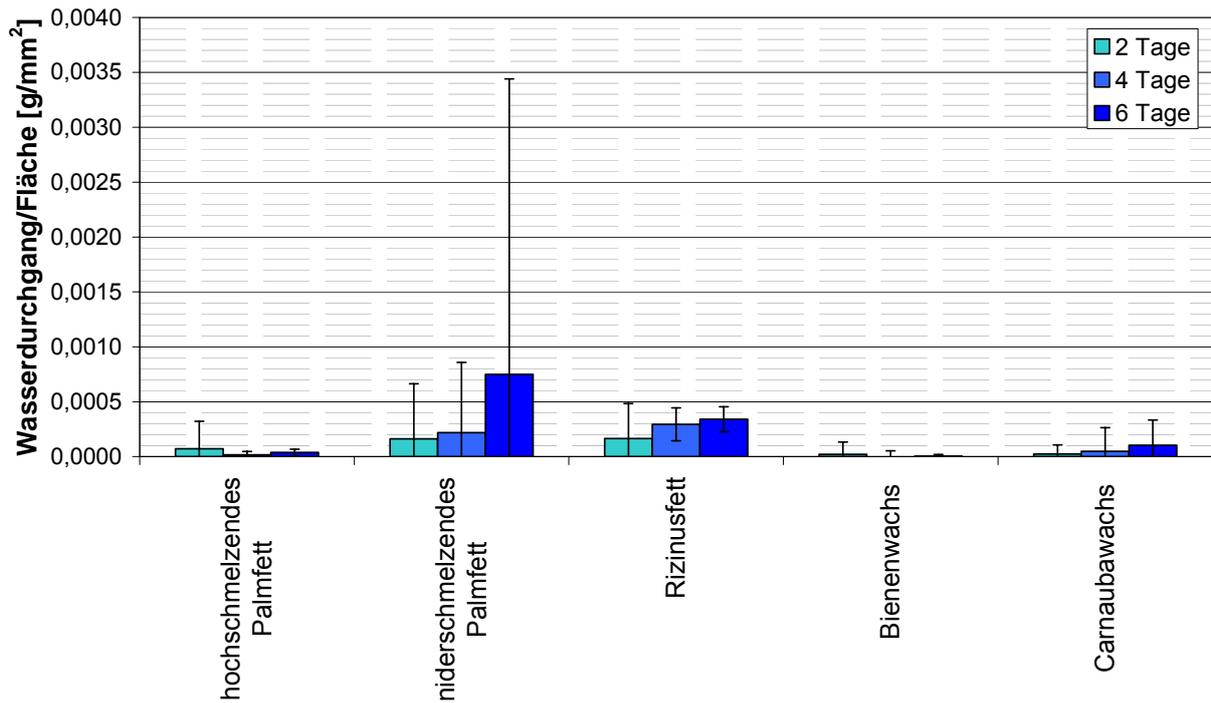


Abbildung 7.11: Wasserdurchlässigkeit der Coating-Materialien nach einer Versuchsdauer von 2, 4 und 6 Tagen

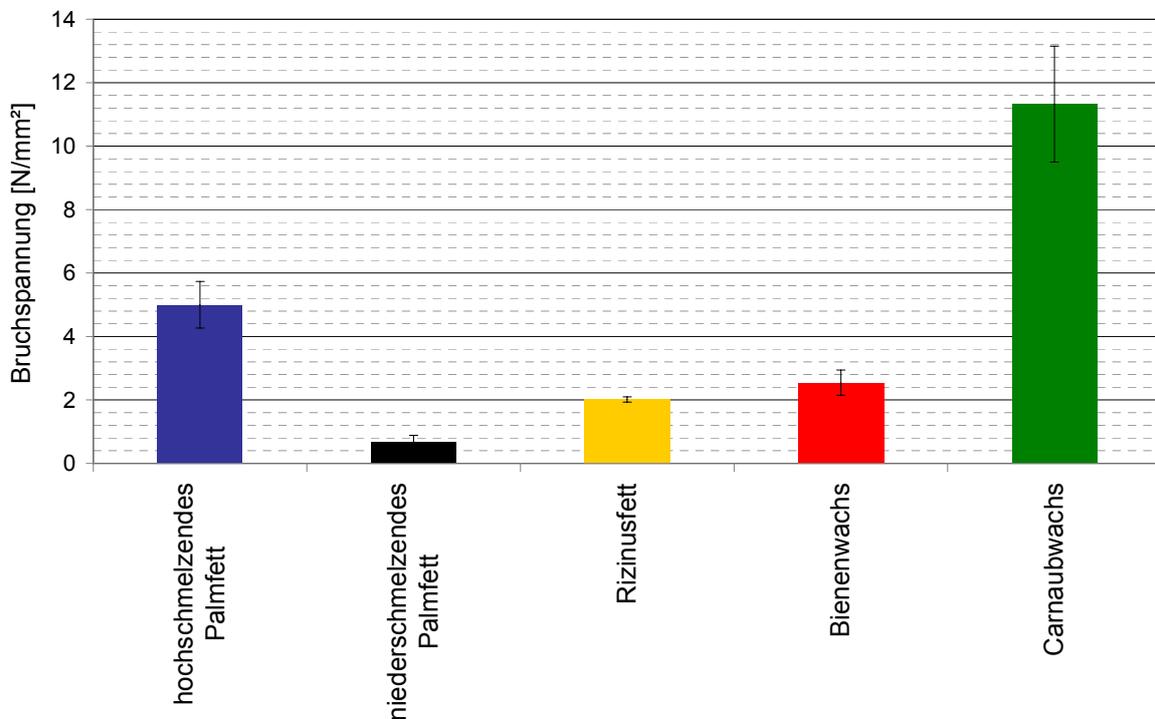


Abbildung 7.12: Bruchspannung der Materialien hochschmelzendes Palmfett, niederschmelzendes Palmfett, Rizinusfett, Bienenwachs und Carnaubawachs

### **7.3 Vergleich der Permeabilität von Materialfilmen und der Schutzwirkung von Coating-Schichten am Partikel**

#### **7.3.1 Schutzwirkung gegenüber Wasserdampf**

Wie unter Kapitel 5.2.1 dargestellt liegt die Wasserdampfpermeabilität der Coating-Materialien zwischen  $1 \cdot 10^{-5}$  g·cm/m<sup>2</sup>·d·Pa und  $3 \cdot 10^{-5}$  g·cm/m<sup>2</sup>·d·Pa. Diese relativ geringen Permeationswerte implizieren eine gute Eignung der Materialien als Schutz gegenüber Luftfeuchtigkeit beim Einsatz als Überzugsschicht. Die in Kapitel 5.3.1 untersuchte Feuchteaufnahme der gecoateten Zitronensäure, steigt allerdings im Laufe der Versuchsdauer bei fast allen Coatings auf Werte nur knapp unterhalb der Feuchteaufnahme von reiner Zitronensäure an. Eine deutliche Verzögerung der Feuchteaufnahme und die damit einhergehende Schutzwirkung des Coatings ist nicht gegeben. Lediglich die mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoatete Zitronensäure bewirkt eine deutliche Erniedrigung der Feuchteaufnahme.

Der Vergleich zwischen der Wasserdampfpermeabilität der Coating-Materialien und der Feuchteaufnahme der gecoateten Partikel lässt auf eine unzureichende Qualität der ummantelten Partikel schließen. Die relativ starke Feuchteaufnahme der gecoateten Partikel kann lediglich durch Poren oder Risse in der Coating-Schicht erklärt werden. Die mikroskopischen Aufnahmen der Coatings in Kapitel 8.1 bestätigen diese Annahme. Die meisten Coatings lassen dort eine unregelmäßige Oberflächenstruktur erkennen. Lediglich die mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoatete Zitronensäure zeigt eine glatte Oberfläche mit nur wenigen Unregelmäßigkeiten.

#### **7.3.2 Schutzwirkung beim Einsatz in wässrigen Medien**

Wie in Kapitel 5.2.2 dargestellt, eignen sich hochschmelzendes Palmfett, Bienenwachs und Carnaubawachs gut als Schutzmaterial bei direktem Wasserkontakt. Rizinusfett und niederschmelzendes Palmfett hingegen zeigen eine leichte bis starke Durchlässigkeit innerhalb der Versuchsdauer von 6 Tagen.

Das in Kapitel 5.3.2 untersuchte Freisetzungsverhalten gecoateter Partikel führt zu dem Ergebnis, dass lediglich die mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoatete

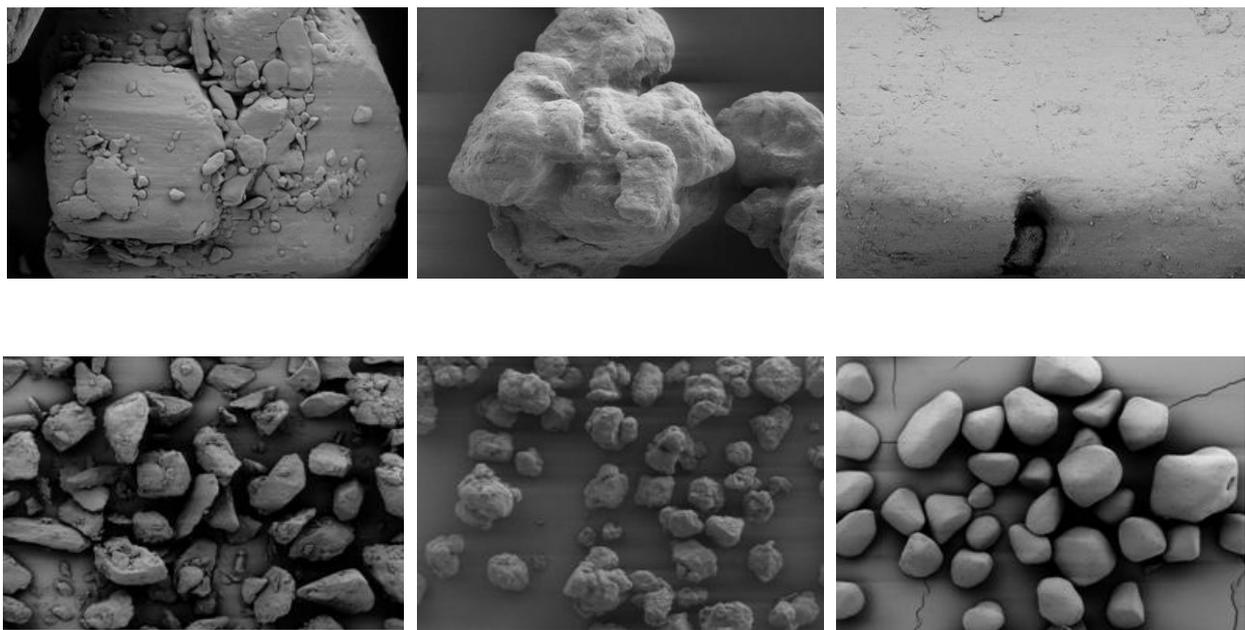
Zitronensäure vor der vollständigen Freisetzung in die wässrige Umgebung geschützt ist. Alle anderen Coatings bieten nahezu keine Schutzwirkung und setzen meist die gesamte Menge an Zitronensäure innerhalb von 60 Minuten frei.

Der Durchlässigkeit der Reinmaterialien zur Folge müsste allerdings mit einem Bienenwachs-Coating oder Carnaubawachs-Coating ebenfalls eine deutlich reduzierte Freisetzung erreicht werden können. Die aufgebrachte Coating-Menge von 3,5 % Bienenwachs reicht offensichtlich nicht aus, um die Zitronensäure vollständig zu ummanteln und sie damit hinreichend in wässriger Umgebung zu schützen. Die mit 15 % Carnaubawachs und 15 % Palmfett gecoatete Zitronensäure ist anscheinend ebenfalls aufgrund eines zu geringen Coating-Anteils nicht ausreichend vor der wässrigen Umgebung abgeschirmt. Dies kann zum einen an einer schlechten Coating-Qualität (Kapitel 8.1) liegen oder an einer zu geringen Konzentration an Coating-Material, um die kantige, kristalline Struktur der Zitronensäure vollständig zu überziehen.

## 8 Beurteilung der Coating-Qualität

### 8.1 Optische Beurteilung

Die optische Betrachtung der Coatings erklärt einige Auffälligkeiten vor allem hinsichtlich der Feuchteaufnahme und dem Freisetzungsverhalten der Partikel. Bei beiden Untersuchungen stellten sich die 30 % hochschmelzendes Palmfett als die einzige Barriere heraus, welche vor eindringender Feuchtigkeit bzw. der Freisetzung des Kernmaterials Schutz bietet. Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen in Abbildung 8.1 zeigen, dass die mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoatete Zitronensäure eine sehr glatte und abgeschlossene Oberflächenstruktur aufweist. Lediglich kleinere Schwachstellen, können bei stärkerer Vergrößerung ausgemacht werden (Abbildung 8.1, oben).



Zitronensäure

Zitronensäure +  
15 % Palmfett

Zitronensäure +  
30 % Palmfett

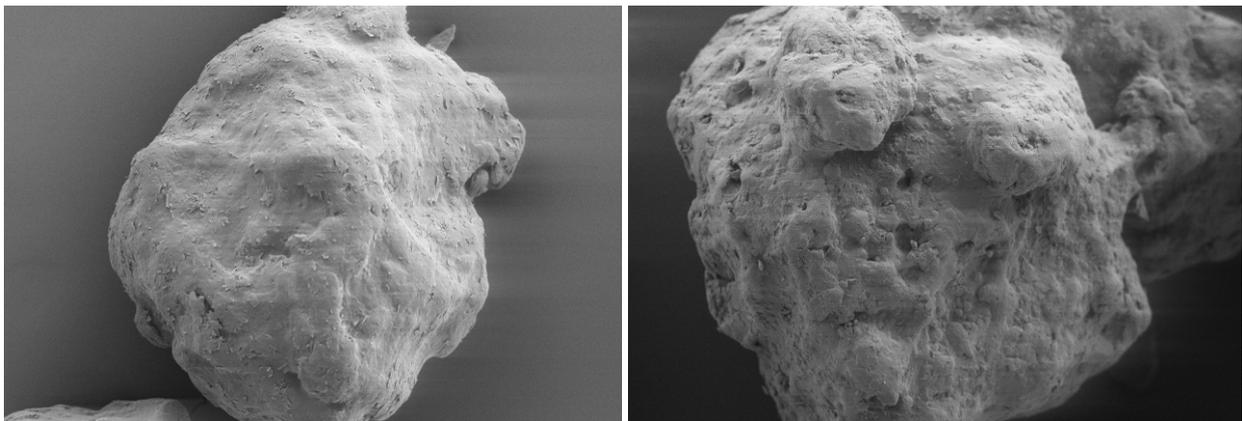
**Abbildung 8.1:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Zitronensäure (links), mit 15 % hochschmelzendem Palmfett gecoateter Zitronensäure (Mitte) und mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoateter Zitronensäure (rechts)

Dahingegen besitzt die mit 15 % hochschmelzendem Palmfett gecoatete Probe eine sehr kantige Oberfläche und weist auch aufgrund der geringeren Fettkonzentration

offensichtlich Lücken in der Ummantelung auf (Abbildung 8.1, Mitte). Hierdurch sind große Teile der Zitronensäurekristalle der Umgebung ausgesetzt und damit nicht gegenüber Luftfeuchtigkeit oder der Freisetzung in Wasser geschützt.

Die reinen Zitronensäurekristalle lassen durch ihre unregelmäßige Struktur erkennen, dass dünne Coating-Filme generell nicht ausreichen können, um diese vollständig vor Einflüssen aus der Umgebung zu schützen (Abbildung 8.1, links).

Die unregelmäßige Oberflächenstruktur ist jedoch nicht ausschließlich auf die Unebenheit des Kernmaterials zurückzuführen. Der Vergleich zwischen der mit 15 % hochschmelzendem Palmfett und 15 % Rizinusfett gecoateten Zitronensäure lässt erkennen, dass auch das Überzugsmaterial die Gleichmäßigkeit der Oberfläche beeinflusst. Die mit Rizinusfett ummantelten Partikel zeigen deutlich mehr Poren und Unebenheiten als die mit hochschmelzendem Palmfett ummantelte Zitronensäure.

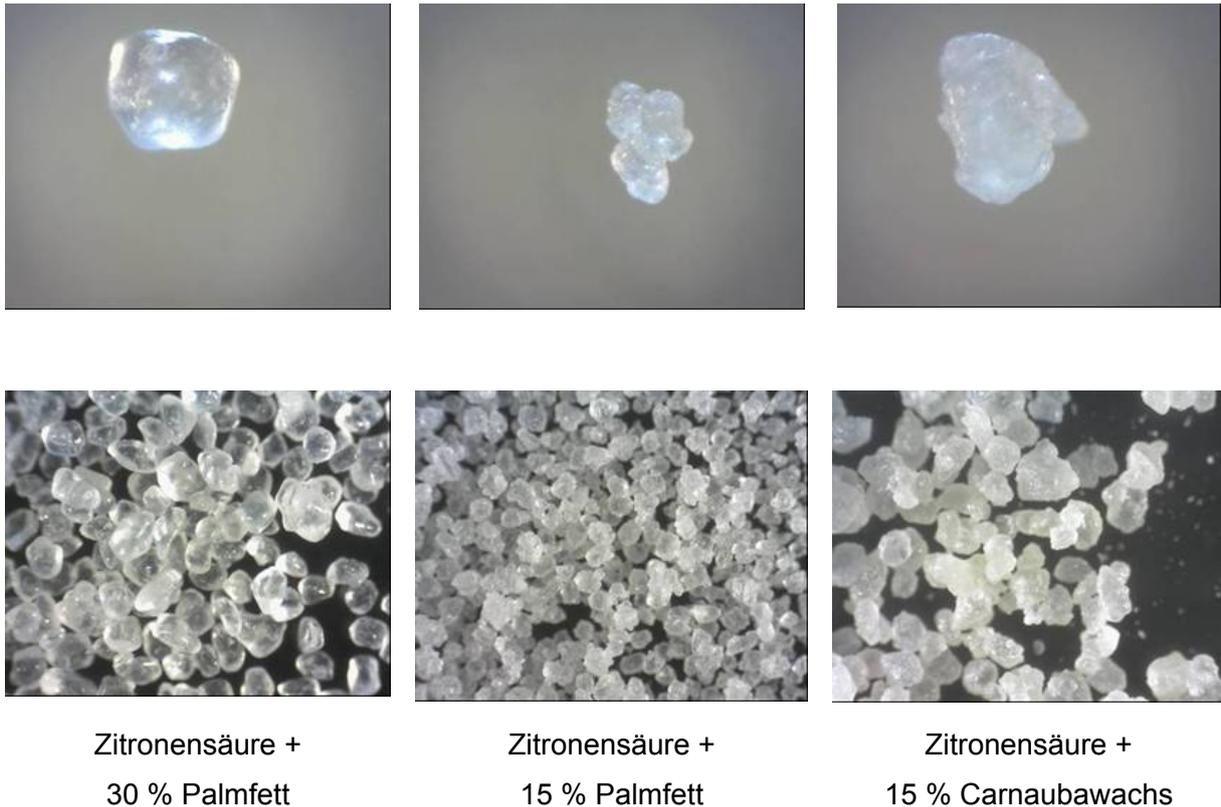


Zitronensäure + 15 % Palmfett

Zitronensäure + 15 % Rizinusfett

**Abbildung 8.2: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von mit 15 % hochschmelzendem Palmfett gecoateter Zitronensäure (links) und mit 15 % Rizinusfett gecoateter Zitronensäure (rechts)**

Ein weiterer Unterschied zwischen dem 30 % hochschmelzendem Palmfett Coating und allen anderen Coatings wird im Auflichtmikroskop deutlich (Abbildung 8.3). Während die Partikel mit 30 % hochschmelzendem Palmfett klar und durchscheinend aussehen, wirken alle anderen Coatings milchig trüb. Dies entsteht entweder durch unregelmäßige Kristallstrukturen, die durch eine falsche Temperaturführung in der Coating-Anlage erzeugt werden oder durch Luft einschließen im Überzugsfilm. Auch hier wird zusätzlich noch einmal der Qualitätsunterschied hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit deutlich.

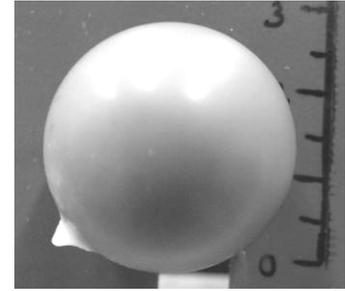


**Abbildung 8.3:** Aufnahmen im Auflichtmikroskop von mit 30 % hochschmelzendem Palmfett gecoateter Zitronensäure (links), mit 15 % hochschmelzendem Palmfett gecoateter Zitronensäure (Mitte) und 15 % Carnaubawachs gecoateter Zitronensäure (rechts) bei 60-facher (unten) und 200-facher (oben) Vergrößerung

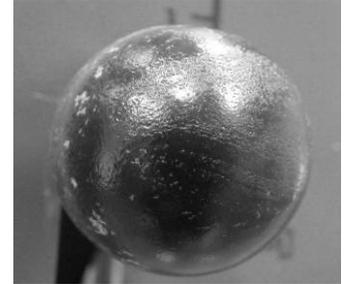
## 8.2 Kristallisationsverhalten

Um das Kristallisationsverhalten der Coating-Materialien makroskopisch betrachten zu können, wurde eine Modellkugel aus thermostabilem Kunststoff in das flüssige Fett oder Wachs getaucht und der Aushärtungsprozess wurde anschließend beobachtet. Dabei wurde deutlich, dass einige Materialien, wie hochschmelzendes Palmfett und Bienenwachs, eine gleichmäßige und glatte Hülle ohne sichtbare Schwachstellen ausbilden. Niederschmelzendes Palmfett bildet zwar eine abgeschlossene Schutzhülle aus. Diese besitzt jedoch eine wellige Oberfläche und zeigt unregelmäßige helle Stellen in der Kristallstruktur. Bei anderen Materialien, wie Rizinusfett und Carnaubawachs, entstehen während dem Aushärtungsprozess offenbar derart starke Spannungen im Material, so dass es zu Rissbildung oder sogar dem Abplatzen der Coating-Schicht kommt.

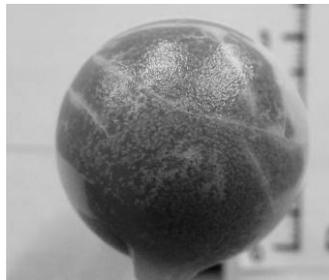
Hochschmelzendes Palmfett



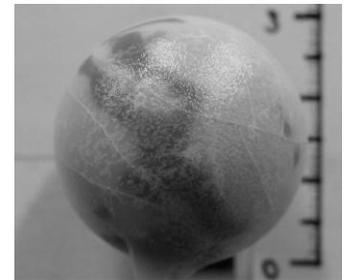
Niederschmelzendes Palmfett



Rizinusfett



→



Bienenwachs



Carnaubawachs



→

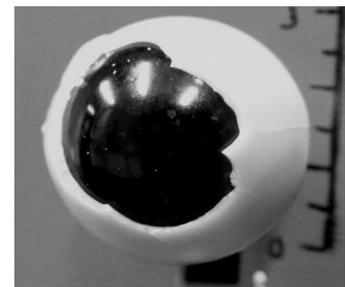
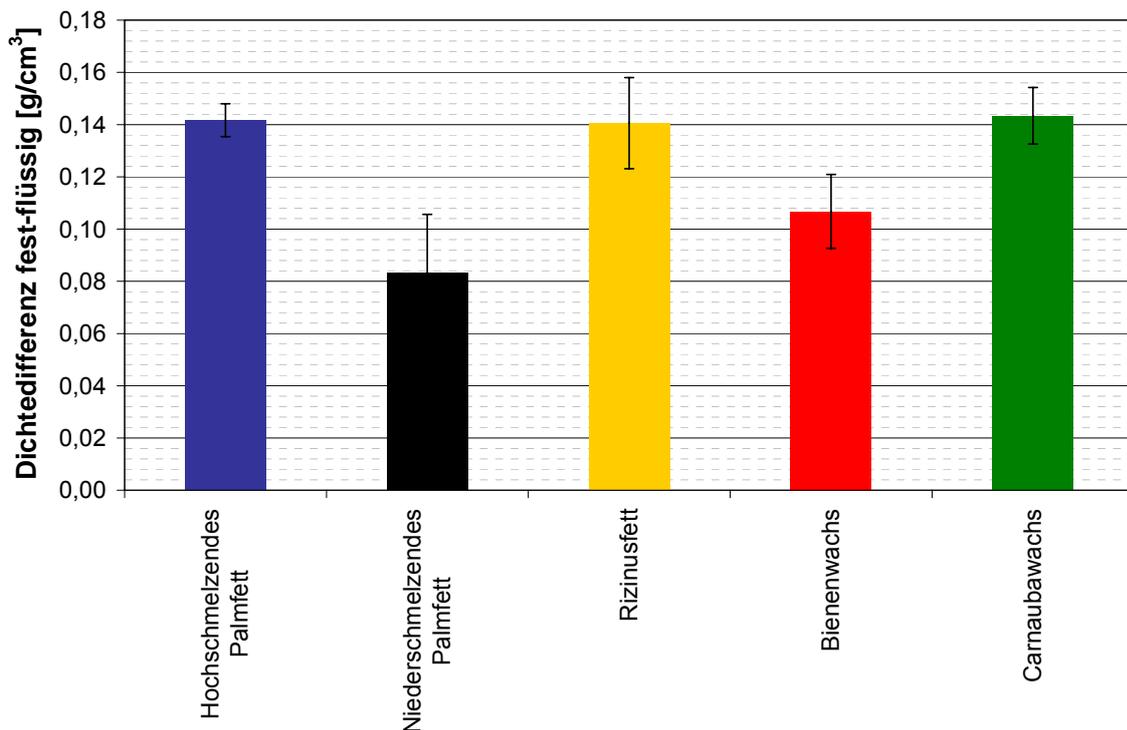


Abbildung 8.4: Aushärteverhalten von Coating-Materialien an einer Kunststoff-Modellkugel (d = 3 cm)

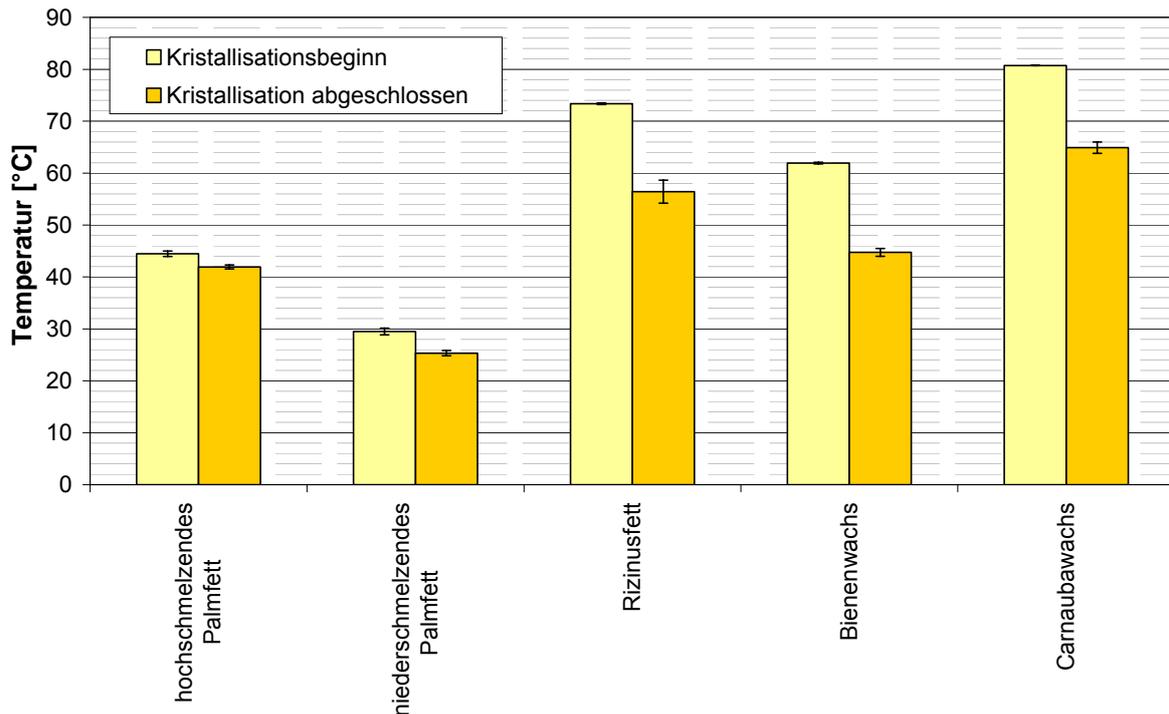
Alle untersuchten Materialien besitzen im ausgehärteten Zustand eine höhere Dichte als im flüssigen Aggregatzustand. Allerdings kann das Zusammenziehen während des Aushärtungsprozesses alleine nicht der maßgebende Einfluss auf die Stärke der entstehenden Spannungen sein. Wie Abbildung 8.5 verdeutlicht, verändern

hochschmelzendes Palmfett, Rizinusfett und Carnaubawachs während der Kristallisation ihre Dichte um jeweils  $0,14 \text{ g/cm}^3$ , hochschmelzendes Palmfett härtet im Gegensatz zu den anderen beiden Materialien sehr gleichmäßig ohne Rissbildung aus. Niederschmelzendes Palmfett, das leichte Unregelmäßigkeiten in der Strukturbildung zeigt, besitzt jedoch den geringsten Dichteunterschied zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand. Die Rissbildung muss demnach von anderen Faktoren maßgeblich beeinflusst werden.



**Abbildung 8.5: Dichteunterschied der Coating-Materialien im festen und im flüssigen Aggregatzustand**

Auch die Geschwindigkeit des Kristallisationsprozesses dominiert nicht die Rissbildung im Material, wie in Abbildung 8.6 zu erkennen ist. Der Kristallisationsprozess wurde mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC: differential scanning calorimetry) untersucht. Damit konnte deutlich gemacht werden, dass Rizinusfett, Bienenwachs und Carnaubawachs bei einer Abkühlungsrate von  $1 \text{ °C/min}$  einen Temperaturbereich von ca.  $15 \text{ °C}$ , von der einsetzenden Kristallisation bis zum vollständig kristallinen Zustand, benötigen. Hochschmelzendes und niederschmelzendes Palmfett hingegen kristallisieren innerhalb von  $1 - 2 \text{ °C}$  vollständig aus. Dieses Verhalten kann ebenfalls nicht die Unterschiede in der Rissbildung bei der Aushärtung an den Modellkugeln erklären.



**Abbildung 8.6:** Kristallisationsbereich der Coating-Materialien im festen und im flüssigen Aggregatzustand bei einer Kühlrate von 1 °C/min

Die Beobachtung von Rissbildung während der Aushärtung einiger Materialien könnte allerdings eine weitere Erklärung für die schlechten Barriereigenschaften gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf der meisten Coatings liefern. Zwar konnte in den Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen solch deutliche Risse und Abplatzungen nicht identifiziert werden, allerdings werden Unterschiede in der Gleichmäßigkeit der Oberflächenstruktur, wie bereits in Abbildung 8.2 gezeigt, deutlich.

## 9 Zusammenfassung

In der Lebensmittelindustrie, der pharmazeutischen Industrie sowie in der Kosmetikindustrie wird eine Vielzahl an pulverförmigen Inhaltsstoffen mit einem Coating versehen, um das Kernmaterial vor Einflüssen aus der Umgebung zu schützen. Die Intaktheit der Schutzhülle ist dabei entscheidend für die Funktionalität des Coatings. Deshalb ist es von großer Bedeutung die ummantelten Partikel während des Verarbeitungsprozesses so zu behandeln, dass keine mechanische Beschädigung auftritt.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die rheologischen Eigenschaften und damit die Stabilität der untersuchten Coating-Materialien, welche über das Schubmodul nach Kelvin/Voigt  $G_K$  ermittelt wurde, äußerst unterschiedlich sind. Auch die Bruchfestigkeit der verwendeten Überzugsmaterialien erstreckt sich über einen breiten Bereich.

Demzufolge zeigen auch die gecoateten Modellpartikel bei Beanspruchung auf Prall, Scherung oder in einem realen Mischprozess unterschiedliches Verhalten hinsichtlich ihrer Abriebsfestigkeit. Die Festigkeit der Reinmaterialien zeigt eine eindeutige Korrelation zu der Abriebsfestigkeit der ummantelten Partikel.

Für die Entwicklung neuer Überzugsmaterialien oder bei der Suche nach geeigneten Materialien für spezielle Applikationen kann dieser Zusammenhang den Produktentwicklungsprozess entscheidend verkürzen. Während bisher mit relativ großem Aufwand Test-Coatings hergestellt wurden, um diese auf ihre Eignung im Anwendungsfall zu prüfen, kann durch die festgestellte Korrelation zwischen Material- und Produkteigenschaft eine Vorselektion von ungeeigneten Materialien stattfinden.

Darüber hinaus ist es möglich, über die Abriebsfestigkeit der Coatings bei Beanspruchung auf Prall abzuschätzen, ob und unter welchen Prozessparametern die Partikel den Beanspruchungen in einer pneumatischen Förderanlage stand halten können. Über die Abriebsfestigkeit der überzogenen Modellpartikel bei der Beanspruchung auf Scherung kann festgestellt werden, welche Lagerbedingungen in Silos oder großen Gebinden geeignet sind, um keine nachteilige Beeinträchtigung der Coatings zu bewirken.

Die verwendeten Überzugsmaterialien auf Fettbasis werden bevorzugt zum Schutz des Kernmaterials vor Luftfeuchtigkeit oder in wässrigen Medien eingesetzt. Während alle untersuchten Fette und Wachse eine sehr geringe Wasserdampfpermeabilität besitzen, sind in den Barriereigenschaften der Reinmaterialien bei direktem Wasserkontakt deutliche Unterschiede auszumachen. Jedoch war am Modellpartikel lediglich ein Material mit einer Coating-Konzentration von 30 % in der Lage das Kernmaterial hinreichend vor Luftfeuchtigkeit zu schützen und eine deutliche Reduktion der Freisetzung in wässriger Umgebung zu bewirken.

Die optische Beurteilung der gecoateten Partikel anhand von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und Bildern im Auflichtmikroskop zeigte, dass die Qualität des Überzugs hinsichtlich der Oberflächenstruktur und der Gleichmäßigkeit die schlechten Schutzeigenschaften gegenüber Feuchtigkeit und im Freisetzungsverhalten erklärt.

Eine Verbesserung der Coating-Qualität durch Variation der Prozessparameter, könnte eine entscheidende Verbesserung der Barrierefunktion am Partikel bewirken.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Achanta A.S., Adusumilli P.S., James K.W., Rhodes C.T.: Development of Hot Melt Coating Methods; Drug Development and Industrial Pharmacy; 23(5), 441-449; 1997
- [2] Authority European Food Safety: Beeswax (E 901) as a glazing agent and as carrier for flavours - Scientific Opinion of the Panel on Food additives, Flavourings, Processing aids and Materials in Contact with Food (AFC). The EFSA Journal, 615:1–28; 2007.
- [3] Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K.: An Introduction to Rheology; Elsevier Science Publishers B.V.; Amsterdam: 1989
- [4] Belitz H., Grosch W., Schieberle P.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag; 2008
- [5] Böhm M.: Qualitätsstabilisierung von Kräutern mittels Mikrowellentrocknung und Coating. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH; 2004
- [6] Bourlieu C., Guillard V., Powell H., Vallés-Pámies B., Guilbert S., Gontard N.; Performance of lipid-based moisture barriers in food products with intermediate water activity; European Journal Lipid Science Technology 108 1007-1020; 2006
- [7] Brüsweiler H., Felber H., Schwager F.: Bienenwachs – Zusammensetzung und Beurteilung der Reinheit durch gaschromatographische Analyse. Fat Science Technology, 91(2):73–79; 1989
- [8] Denis C., Hemati M., Chulia D., Lanne J.-Y., Buisson B., Daste G., Elbaz F.: A model of surface renewal with application to the coating of pharmaceutical tablets in rotary drums; Powder Technology 130; 174-180; 2003
- [9] Deutsches Institut für Normung e.V.; DIN 53122-1; 2001
- [10] Dewettinck K., Deroo L., Messens W., Huyghebaert A.: Agglomeration Tendency during top-spray fluidized bed coating with gelatine and starch hydrolysate; Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie 32 102-106; 1999
- [11] Dewettinck K., Huyghebaert A.: Fluidized bed coating in food technology; Trends in Food Science & Technology 10; 163-168; 1999

- [12] DeZarn T. J.: Food ingredient encapsulation; in: Risch S. J., Reineccius G. A. (Eds.), *Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients*; American Chemical Society; Washington DC; pp. 74-86; 1995
- [13] Donhowe G.I.: *Edible Films and Coatings: Characteristics, Formation, Definitions and Testing Methods*. In: Krochta J. M.; *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*; Lancaster, Basel: Technomic Publishing Company; 1-24; 1994
- [14] Fennema O., Donhowe I.G., Kester J.J.: Lipid Type and Location of the Relative Humidity Gradient Influence on the Barrier Properties of Lipids to Water Vapor; *Journal of Food Engineering* 22; 225-239; 1994
- [15] Fritz F.: Über Rizinusöl. *Chemische Umschau auf dem Gebiet der Fette, Öle, Wachse und Harze*; 27(7):62–64; 1920
- [16] Frye L. Peukert W.: Progress in the understanding of bulk solids attrition in dilute phase pneumatic conveying; *Powder Technology*; 143-144:308–320; 2004
- [17] Ghosh V., Ziegler G.R., Anantheswaran R.C.; Moisture migration through chocolate-flavoured confectionery coatings; *Journal of Food Engineering* 66; 177-186; 2005
- [18] Giesekus H. (1994): *Phänomenologische Rheologie*; Springer Verlag; Berlin, Heidelberg
- [19] Grewal H. S., Kalra K. L.: Fungal production of citric acid; *Biotechnology Advances*; 13(2):209–234; 1995
- [20] Guilbert S., Gontard N., Cuq B.: Technology and Applications of Edible Protective Films; *Packaging Technology and Science*; Vol. 8; 339-346; 1995
- [21] Gustone F. D., Harwood J. L., Padley F. B.: *The Lipid Handbook*; Chapman & Hall; 1995; second edition
- [22] Heger R.: Release Kinetics/Mechanism. In: Vilstrup P. *Microencapsulation of Food Ingredients*; Surrey: Leatherhood International Limited; 55-69; 2004
- [23] Hernandez E.; Edible Coatings from Lipids and Resins. In: Krochta J. M. *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*; Lancaster, Basel: Technomic Publishing Company; 279-303; 1994
- [24] Hoepfner A.: *Mikroverkapselung von Lebensmittelzusatzstoffen*; Grin Verlag; 2007

- 
- [25] Jost W., Hauffe K.: Diffusion: Methoden der Messung und Auswertung; Dr. Dietrich Steinkopff Verlag; Darmstadt; 2. Auflage; 1972
- [26] Juchem GmbH Co. KG. Spezifikation von Palmfettpulver
- [27] Kalman H.: Attrition control by pneumatic conveying; Powder Technology; 104:214–220; 1999
- [28] Kalman H.: Attrition of powders and granules at various bends during pneumatic conveying; Powder Technology; 112:244–250; 2000
- [29] Kalman H.: Attrition of powders and granules at various bends during pneumatic conveying; Powder Technology; 112:244–250; 2000
- [30] Krist S., Buchbauer G., Klausberger C.: Lexikon der pflanzlichen Fette und Öle; Springer-Verlag Wien New York; 2008.
- [31] Krochta, J. M.: Edible Coatings and Films to improve Food Quality; Technomic Publishing Company; Lancaster, Basel; 1994
- [32] Kunz B., Krückeberg S., Weißbrodt J.; Chancen und Grenzen der Mikroverkapselung in der modernen Lebensmittelverarbeitung; Chemie Ingenieur Technik, 75 Nr. 11; 1733-1740; 2003
- [33] Läßle V.: Einführung in die Festigkeitslehre; Vieweg + Teubner Verlag; 2. Auflage; 2008
- [34] Mezger T.: Das Rheologie-Handbuch; Curt R. Vincentz Verlag Hannover; 2000
- [35] Mosilhey H. S.: Influence of Different Capsule Materials on the physiological Properties of Microencapsulated Lactobacillus acidophilus; Habilitationsschrift; Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn; 2003
- [36] Niederreiter G.: Untersuchung zur Pfpfenentstehung und Pfpfenstabilität bei der pneumatischen Dichtstromförderung; In: Fortschritt-Berichte VDI. VDI Verlag GmbH; Reihe 3, Nr. 858; 2006
- [37] Nienaltowska K., Perfetti G., Meesters G.M.H., Ronsse F., Pieters J.G., Dewettinck K., Depypere F.: Attrition strength of water-soluble cellulose derivates coatings; Powder Technology 198; 298-309; 2010
- [38] Pahl M. H.: Praktische Rheologie der Kunststoffschmelzen und Lösungen; VDI - Verlag (Düsseldorf); 1983
- [39] Palzer S.: Habilitation zum Thema: Agglomeration of food powders; Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde; TU München-Weihenstephan; 2007

- [40] Perfetti G., Meesters G., Jansen K.: Influence of Polymer Coating on Strength of Particles: Polymer Parameters; Conference on Particulate Processes in the Pharmaceutical Industry II; Puerto Rico; Feb. 3-8 2008
- [41] Pitchumani, R., Strien, S.A., Meesters, G.M.H., Schaafsma, S.H., Scarlett, B.; Breakage of sodium benzoate granules under repeated impact conditions; Powder Technology 149; 240 – 247; 2004
- [42] Reineccius G. A.: Controlled release techniques in the food industry; in: Risch S. J., Reineccius G. A. (Eds.), Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients; American Chemical Society; Washington DC; pp. 8-25; 1995
- [43] Reiner M.: Rheologie in elementarer Darstellung; Hansen Verlag (München) ; 1960
- [44] Rutgers R.; Longitudinal mixing of granular materials flowing through a rotating cylinder: part I. Descriptive and theoretical; Chem. Eng. Sci. 10; 1089-1100; 1965
- [45] Saleh K., Guigon P.: Granulation; Chapter 7: Coating and Encapsulation Processes in Powder Technology; Elsevier Netherlands; 2007
- [46] Sato K.: Solidification and phase transformation behaviour of food fats; Fett/Lipid 101; Nr. 12; 467-474; 1999
- [47] Schmid R.: Taschenatlas der Biotechnologie und Gentechnik; Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH; 2002
- [48] Schulze D.: Pulver und Schüttgüter - Fließeigenschaften und Handhabung; Springer-Verlag Berlin; Heidelberg; 2. Auflage; 2009
- [49] Shefer A., Shefer S.: A Controlled Release System for Pharmaceutical Food and Nutraceutical Use; CA 251510 A1; Patentschrift; Canada; 2004
- [50] Stieß M.: Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1. Springer-Verlag Berlin; Heidelberg; 3. Auflage; 2009
- [51] Teunou E., Poncelet D.: Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art; Journal of Food Engineering 53; 325-340; 2002
- [52] Thies C.: Microencapsulation: What it is and Purpose. In: Vilstrup P. Microencapsulation of Food Ingredients; Surrey: Leatherhood International Limited; 1-30; 2004
- [53] Tipler P. A.: Physik; Spektrum Akademischer Verlag (Heidelberg, Berlin); 1994
- [54] Turton R., Cheng X.X.: The scale-up spray coating processes for granular solids and tablets; Powder Technology 150; 78-85; 2005

- 
- [55] Van Laarhoven B., Schaafsma S. H., Meesters G. M. H.: Attrition, Abrasion and Fragmentation Testing of Coated Agglomerates; Conference on Particulate Processes in the Pharmaceutical Industry II; Puerto Rico; Feb. 3-8, 2008
- [56] Van Laarhoven B., Wiers S. C. A., Schaafsma S. H., Meesters G. M. H.: Attrition strength of different coated agglomerates; Chem. Eng. Sci; 63; 1361-1369; 2008
- [57] Wandrey C.: Materials for Food Encapsulation – State of the Art Overview; COST865 Spring 2008 meeting, Bioencapsulation Sciences to Applications
- [58] Weipert D., Tscheuschner H.-D., Windhab E.: Rheologie der Lebensmittel; Behr's Verlag (Hamburg); 1993
- [59] Wendt T.: Herstellung flüssigkeitshaltiger pulverförmiger Komposite durch ein Hochdrucksprühverfahren für Anwendungen im Lebensmittelbereich. Göttingen: Cuvillier Verlag; 2007
- [60] Werner S. R. L., Jones J. R., Paterson A. H. J., Archer R. H., Pearce D. L.; Air-suspension particle coating in the food industry: Part I – state of the art; Powder Technology 171; 25-33; 2007
- [61] Werner S. R. L., Jones J. R., Paterson A. H. J., Archer R. H., Pearce D. L.; Air-suspension particle coating in the food industry: Part II – micro-level process approach; Powder Technology 171; 34-45; 2007
- [62] Wu J.: Reinigung von Zitronensäure aus Fermentationslösung durch kontinuierliche Chromatographie; Dissertation an Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik; 2009
- [63] Wu W.-H., Roe W. S., Gimino V. G., Scriburi V., Martin D. E., Knapp S. E.; Low Melt Encapsulation With High Laurate Canola Oil; US 6153236 A; Patentschrift; Assignee: Balchem Corporation NY; USA; 1999
- [64] Zusatzstoff Zulassungsverordnung



# LEBENS LAUF

CORNELIA SORGATZ

## PERSÖNLICHE DATEN:

---

Geboren am: 10.01.1983 in München

## AUSBILDUNG:

---

2002 Abitur am Gymnasium Olching  
10/2002 – 11/2006 Studium „Technologie und Biotechnologie der Lebensmittel“ an der Technischen Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan  
Abschluss: Dipl.-Ing. (Univ.)

## BERUFLICHER WERDEGANG:

---

10/2003 – 12/2006 Coca-Cola Erfrischungsgetränke AG, Fürstenfeldbruck  
Aushilfskraft im Bereich Wareneingangskontrolle und Qualitätssicherung  
12/2006 – 04/2007 Weltreise  
05/2007 – heute Technische Universität München, wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme, Wissenschaftszentrum Weihenstephan