

1 Einleitung

Durch gestiegene Anforderungen an Produkteigenschaften von Seiten der Verbraucher, Anwender und Produzenten gewinnt die Herstellung maßgeschneiderter Produkte zunehmend an Bedeutung. So wird z.B. im Bereich der Pharmazie eine immer bessere Wirkung von Medikamenten bei gleichzeitig steigender Verträglichkeit gefordert. Gleichzeitig wird höhere Effizienz der Herstellungsverfahren bei sinkenden Kosten verlangt. Durch eine gezielte Freisetzung der Wirkstoffe könnten Arzneimitteldosen reduziert, Nebenwirkungen gemindert und gleichzeitig Kosten gesenkt werden.

Dieser Zusammenhang gilt jedoch nicht nur für die pharmazeutische Industrie. In allen möglichen Industriezweigen, wie z.B. der Lebensmittelindustrie oder dem Bausektor, werden immer neue Anforderungsprofile an handelsübliche Produkte gestellt. So führen z.B. steigende Auflagen zur Energieeinsparung zu einer wachsenden Nachfrage nach pulverförmigen Latentwärmespeichermaterialien.⁴ Diese Materialien können für unterschiedliche Anwendungen (z.B. zur Innenraumklimatisierung) eingesetzt werden.

Pulverförmige Komposite erfüllen zahlreiche neue Produktanforderungen. Feste und flüssige „Wirkstoffe“ werden in leicht dosierbarer, mischbarer und stabiler Form bereitgestellt. Durch gezielte Steuerung der Morphologie können darüber hinaus Freisetzungseigenschaften und Reaktivitäten beeinflusst werden.

Pulverförmiger Komposite lassen sich grundsätzlich mit chemischen und physikalischen Verfahren herstellen. Der Bereich der chemischen Herstellungsverfahren wird seit geraumer Zeit ausgiebig untersucht [1-10]. Physikalische Herstellungsverfahren umfassen traditionell Methoden zur Vertropfung, Tränkung, Fällung und Sprühtrocknung [11-32]. Physikalische Verfahren mittels Hochdrucktechnik stellen ein relativ neues Forschungsgebiet dar und wurden in dieser Arbeit auf ihre Eignung zur Herstellung pulverförmiger Komposite erprobt.

⁴ Latentwärmespeichermaterialien speichern Energie in einem Phasenübergang. So lassen sich große Energiemengen in einem kleinen Temperaturbereich speichern. Latentwärmespeichermaterialien (engl. **Phase Change Material**) werden in dieser Arbeit häufig auch als **PCMs** bezeichnet.

Untersucht wurde die Möglichkeit Pulvereigenschaften, wie Bulkdichte⁵ und Partikelgrößenverteilung, bei der Kompositerzeugung zu beeinflussen. Die pulverförmigen Komposite sollten hierbei möglichst abdampfstabil sein und auch bei einem wiederholten fest-flüssig-Wechsel des Aggregatzustands der gebundenen Substanz pulverförmig bleiben. Hierfür könnten sowohl offene als auch geschlossene Komposite geeignet sein.

Offene Komposite⁶ sind strukturbedingt nur begrenzt abdampfstabil, da die gebundene Substanz an der Oberfläche der Komposite vorliegt. Ein Fest-Flüssig-Wechsel des Aggregatzustands der gebundenen Substanz ist jedoch einfach möglich. Geschlossene Komposite weisen morphologiebedingt eine stärkere Abdampfhemmung auf. Der Fest-Flüssig-Wechsel des Aggregatzustands der gebundenen Substanz ruft jedoch durch Volumenänderung Spannungen im Komposit hervor.

Untersucht wurden zwei Hochdruckverfahren zur Herstellung von pulverförmigen Kompositen: Das CPF- und das PGSS-Verfahren. Das CPF-Verfahren eignet sich zur Herstellung offener Komposite. Mittels des PGSS-Verfahrens sollte die Herstellung sowohl offener als auch geschlossener Komposite möglich sein. Mit Modellsubstanzen wurden zunächst grundlegende Prinzipien der Kompositerzeugung mit Hochdruckverfahren untersucht. Darauf aufbauend wurde das Verständnis der Erzeugung pulverförmiger Komposite an ausgewählten Rezepturen vertieft. Ziel ist die Anwendung des gewonnenen Wissens zur Erzeugung optimierter Komposite, die dann als so genannte PCM-Materialien im Bausektor Anwendung finden können.

⁵ Als Bulkdichte wird die Dichte von Partikelschüttungen bezeichnet.

⁶ Komposite, die über eine geschlossene Hülle verfügen, werden als geschlossene Komposite bezeichnet. Beim Fehlen einer geschlossenen Hülle werden sie als offene Komposite charakterisiert.

2 Pulverförmige Komposite

In diesem Kapitel wird der Begriff pulverförmiges Komposit, wie er in dieser Arbeit Verwendung findet, definiert sowie eine Übersicht gängiger Herstellungsverfahren gegeben. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Unterscheidung möglicher Kompositmorphologien und den ihnen zugrunde liegenden Bindungskräften. Die Herstellungsverfahren werden in chemische und physikalische Verfahren sowie Hochdruckverfahren unterteilt.

Der Begriff pulverförmiges Komposit wird zur Beschreibung eines festen pulverförmigen Gemisches aus mindestens zwei Substanzen verwendet. Die beteiligten Substanzen können in unterschiedlichen Phasen und/oder Aggregatzuständen (fest oder flüssig) vorliegen. In Abbildung 1 sind mögliche Strukturen offener und geschlossener Komposite mit einer festen (hell) und einer flüssigen Substanz (dunkel) dargestellt. Im Weiteren werden die Definition und die Erscheinungsform beider Kompositarten näher erläutert.

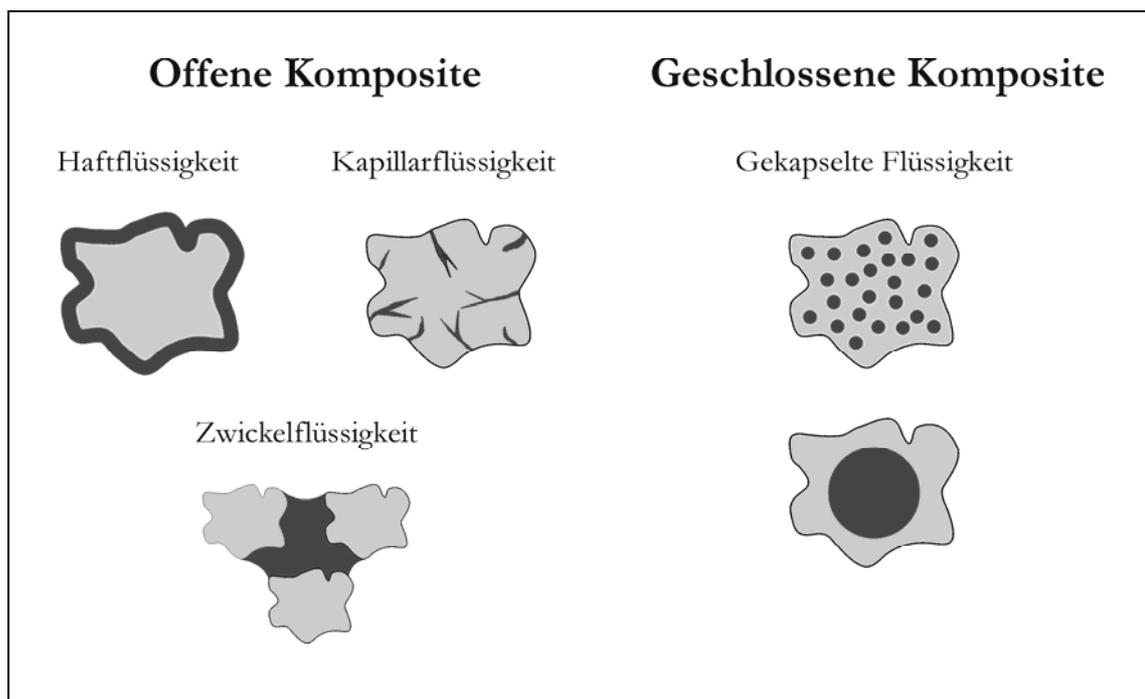


Abbildung 1: Kompositstrukturen mit einer festen Substanz (hell) und einer flüssigen Substanz (dunkel)

2.1 Offene Komposite

Der Begriff offene Komposite beschreibt alle Formen von Kompositen, die über keine geschlossene Hülle verfügen. Die Einsatzgebiete offener Komposite sind vielfältig und werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

2.1.1 Einsatzgebiete

Offene Komposite finden meist Anwendung, wenn die Kompositstruktur nicht unter starken äußeren Kräften aufrechterhalten werden muss. So werden offene Komposite z.B. zur Erhöhung der Lagerstabilität bei gebundenen Emulsionen, zur Verbesserung der Handhabungseigenschaften durch Überführung von Flüssigkeiten oder klebrigen Feststoffen in freifließende Pulver, zur verzögerten Freisetzung und zur Verbesserung des Erscheinungsbildes angewendet.

2.1.2 Bindungskräfte

Der Zusammenhalt offener Komposite wird maßgeblich durch oberflächenbezogene Kräfte bewirkt. Unterteilt werden können diese Kräfte nach der Bindungsart der gebundenen Substanz. Man unterscheidet zwischen Haftung, Tränkung und Agglomeration.

Haftung

Die Haftung bewirkt eine Bindung durch Van-der-Waals-Kräfte und elektrostatische Anziehungskräfte. Sie hängt von der Anzahl wechselwirkender Kontaktstellen ab und ist stark oberflächenbezogen.

Bei fallender Größe wächst das Verhältnis von Haftungs- zu Gewichtskraft an. So kann man bei feinen Partikeln Haftung an Wänden oder Decken beobachten. Ebenfalls wächst das Verhältnis von Haftungs- zu Gewichtskraft bei Vergrößerung der Kontaktfläche [33].

Van-der-Waals-Kräfte

Aufgrund temporärer elektrischer Dipolmomente von Atomen und Molekülen entstehen Anziehungskräfte, die als Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet werden. Diese sind immer vorhanden, wenn Atome bzw. Moleküle aufeinander einwirken. Ihre Reichweite ist sehr gering und wird erst unter weniger als 100 nm stärker wirksam [34].

Elektrostatistische Anziehungskräfte

Auf Kontaktpartner, die unterschiedliche elektrische Ladungen tragen, wirken elektrostatische Anziehungskräfte (Coulomb-Kräfte). Elektrische Ladungen können durch Bewegung bei Reibung oder Stoß und durch Übertritt von Elektronen bei Berührung (Kontaktpotential) entstehen [35-38].

Ursache für ein solches Kontaktpotential ist die unterschiedlich große Elektronenaustrittsarbeit von Feststoffen. Elektronen wandern von Feststoffen mit niedriger in Feststoffe mit größerer Austrittsarbeit. Diese Ladungen werden in den Oberflächenschichten der Festkörper lokalisiert. Die Höhe des Kontaktpotentials hängt von der Stoffkombination und den Oberflächenbeschaffenheiten der Partner ab. Es liegt häufig zwischen 0,1 und 0,7 V [35, 36]. Die Berechnung der auf das Kontaktpotential zurückzuführenden Haftkräfte ist kompliziert, so dass sich die Modellvorstellungen in der Literatur noch unterscheiden. Im Allgemeinen gilt, dass für Abstände, die wesentlich größer sind als der Partikeldurchmesser, die Anziehungskraft stark abfällt.

Tränkung

Bei vorhandener Porosität der bindenden Substanz können Kapillarkräfte entstehen. So weisen poröse Feststoffe ein vergleichbares Verhalten wie Kapillaren auf. Wird eine Kapillare in eine benetzende Flüssigkeit eingetaucht, so steigt der innere Flüssigkeitsspiegel über den umgebenden Flüssigkeitsspiegel [39-41]. Dieser Anstieg kann wie folgt berechnet werden:

$$h = \frac{2 \sigma_{lg}}{\rho_{lg} g r}$$

Gleichung 1

g	=	Erdbeschleunigung
h	=	Steighöhe
r	=	Radius
ρ_{lg}	=	Dichte der Flüssigkeit
σ_{lg}	=	Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Je enger die Kapillaren des Feststoffes sind, desto höher steigt die Flüssigkeit. Enge Kapillaren in einem porösen Feststoff saugen Flüssigkeit aus weiteren Poren an. Ein besonderer Effekt tritt bei Mikroporosität der Feststoffe auf. Mikroporosität bewirkt Kapillarkondensation durch die Dampfdruckabsenkung an stark gekrümmten konkaven Oberflächen und kann näherungsweise durch die GIBBS-THOMSON-Gleichung (Gleichung 2) beschrieben werden [42]:

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma \cdot M}{RT\rho_{lg}r} \quad \text{Gleichung 2}$$

M	=	Molmasse
p_r	=	Dampfdruck einer Flüssigkeit mit dem Krümmungsradius r
p_∞	=	Dampfdruck einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche
r	=	Radius der Kapillare; negativ bei Benetzung
R	=	allgemeine Gaskonstante
T	=	absolute Temperatur
σ	=	Oberflächenspannung

Agglomeration

Insgesamt gibt es zwei grundlegende Mechanismen der Agglomeratbindung durch freie Flüssigkeit. Man unterscheidet Bindungen durch Flüssigkeitsbrücken und Kapillarkräfte. Bei geringem Anteil freier Flüssigkeit im Agglomerat sind maßgeblich Flüssigkeitsbrücken für den Zusammenhalt verantwortlich (vergl. Abbildung 2 I). Die Bindung entsteht hierbei durch Kapillardruck in den Flüssigkeitsbrücken und durch die Randkraft F_R .⁷ Bei vollständiger Füllung des Agglomerats unter Beibehaltung konkaver Flüssigkeitsmenisken an der Oberfläche wirkt nur noch der kapillare Unterdruck als bindende Kraft (vergl. Abbildung 2 III). Diese Kraft bewirkt unter statischen Bedingungen eine größere Festigkeit der Agglomerate als bei der Bindung durch Flüssigkeitsbrücken. Ein Zwischenzustand ist in Abbildung 2 II dargestellt. Hier existieren bereits flüssigkeitsgefüllte Bereiche des Agglomerats im Zusammenspiel mit Flüssigkeitsbrücken.

⁷ Die Randkraft entsteht durch die Oberflächenspannung an der Berührungslinie der Flüssigkeitsbrücke. Sie wirkt stets anziehend.

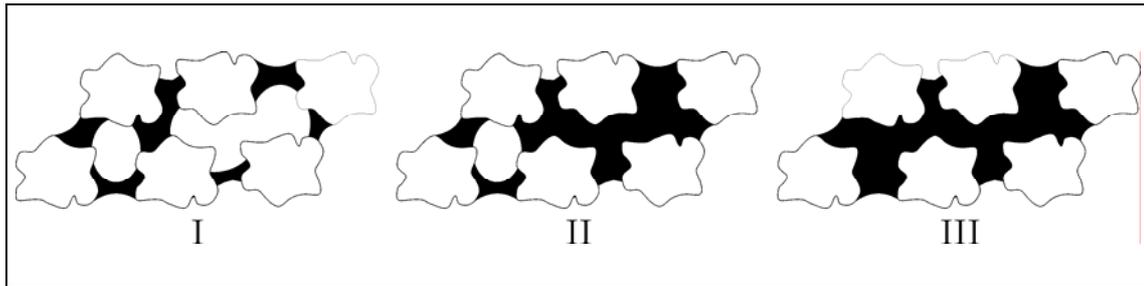


Abbildung 2: Flüssigkeitsbindungen in Agglomeraten [33]

2.2 Geschlossene Komposite

Geschlossene Komposite werden auch als Kapseln bezeichnet. Diese wiederum werden in Mikro- und Makrokapseln unterteilt. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf Makrokapseln nicht näher eingegangen. Sie sind gut untersucht, einfach herzustellen und erfüllen nicht die Anforderungscharakteristika pulverförmiger Komposite.

Die Grenze zwischen Mikro- und Makrokapseln ist in der Literatur nicht eindeutig festgelegt. Sie hängt stark von dem betrachtenden Autor ab. So legen SLIWKA, LIST und VOIGT [47-49] die Grenze für Mikrokapselformen mit 5 mm fest, LEOPOLD [50] hingegen mit 4 mm, während AGRAWAL [51] die Grenze bei 1 mm zieht. Technisch angewandte Mikrokapselformen liegen typischerweise in einem Bereich von 3 μm bis 800 μm . Deshalb werden häufig Kapseln zwischen 1 und 1000 μm als Mikrokapselformen bezeichnet [52]. Im Rahmen dieser Arbeit werden alle Partikel, die kleiner als 1000 μm sind, als Mikrokapselformen charakterisiert.

Der Begriff Mikrokapselformen ist seit ca. fünfzig Jahren gebräuchlich. Er wurde maßgeblich von GREEN und SCHLEICHER geprägt [53]. Als Mikrokapselformen bezeichnet man die Umhüllung von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen mit Polymeren oder anderen Hüllmaterialien. Je nach Anforderungsprofil können diese Hüllen permeabel, semipermeabel oder stoffundurchlässig gestaltet werden. Mikrokapselformen können darüber hinaus in Größe, Form, physikalischer Aufbereitung und Freisetzungverhalten des Inhalts variieren. So kann die eingekapselte Substanz durch Zerstörung der Umhüllung (z.B. durch thermische Effekte), Lösungsvorgänge oder durch Diffusion allmählich freigesetzt werden [6]. Durch geeignete Wahl des Hüllmaterials kann zusätzlich gesteuert werden, welche Substanzen von außen in die Kapselformen eindringen können. So können gezielt Reaktionen innerhalb einer Kapselformen ablaufen.

Die Eigenschaften einer Mikrokapsel sind von der verwendeten Kern- bzw. Hüllsubstanz, dem Herstellungsverfahren, der Wanddicke, der Morphologie und der Umgebung, in welcher die Mikrokapsel appliziert wird, abhängig [6].

2.2.1 Einsatzgebiete

Mögliche Gründe zur Mikroverkapselung sind die Erhöhung der Lagerstabilität, der Schutz der Kernsubstanz vor Umwelteinflüssen wie z.B. Temperatur, Feuchtigkeit, UV-Strahlung und Oxidation, der Schutz der Umwelt vor einer gefährlichen oder toxischen Kernsubstanz, die Verringerung der Evaporation oder der Transferrate des Kernmaterials in die Umgebung, die Verbesserung der Handhabungseigenschaften durch Überführung von Flüssigkeiten oder klebriger Feststoffe in freifließende Pulver, die Maskierung von unerwünschten sensorischen Eigenschaften aktiver Komponenten wie z.B. Geschmack oder Geruch, die Maskierung chemischer Eigenschaften wie z.B. pH-Wert oder katalytische Aktivität, die kontrollierte Freisetzung unter definierten Bedingungen und die Verbesserung des Erscheinungsbildes [48-63].

2.2.2 Eigenschaften

Eine wichtige Eigenschaft eines geschlossenen Komposits (bei reiner Betrachtung von Mikrokapseln) ist die Variierbarkeit der Freisetzungseigenschaften der Kernsubstanz. Diese Freisetzungseigenschaften hängen, unter Vernachlässigung von z.B. mechanischer oder thermischer Zerstörung der Kapsel, maßgeblich von der Durchlässigkeit der Kapselwand für die Kernsubstanz und der Wanddicke der Kapsel ab (Diffusion).

Wiedergegeben wird dieser Zusammenhang durch das erste Fick'sche Diffusionsgesetz. Die durch die Wand einer Mikrokapsel diffundierende Menge an Kernsubstanz kann darüber wie folgt erfasst werden [5, 39]:

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dw}$$

Gleichung 3

A	=	Mikrokapseloberfläche
D	=	Diffusionskoeffizient
dc	=	Konzentrationsdifferenz von innerer und äußerer Phasengrenze
dm/dt	=	diffundierende Stoffmenge pro Zeit
dw	=	Dicke der Hülle

Der Diffusionskoeffizient D wird bestimmt durch die physikalisch-chemischen Eigenschaften des diffundierenden Stoffes sowie die spezifischen Eigenschaften des Hüllmaterials. Bestimmende physikalisch-chemischen Eigenschaften des diffundierenden Stoffes sind Molekülgröße, Polarität und Wechselwirkung mit dem Hüllmaterial bzw. der Umgebung. Spezifische Eigenschaften des Hüllmaterials sind physikalisch-chemische Konstitution, Quellvermögen und Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung mit der Umgebung. Der Diffusionskoeffizient D ist im Allgemeinen stark temperaturabhängig und sinkt mit zunehmender Molekularmasse der diffundierenden Substanz [5]. Ein hoher Vernetzungsgrad des Wandpolymers von Kern und Hülle bewirkt eine sinkende Diffusionsgeschwindigkeit [65]. Zumeist ist bei Kompositen eine niedrige Diffusionsrate gefordert, um so zum Beispiel eine zeitverzögerte Freisetzung zu realisieren.

Bei idealisierter Betrachtung der Mikro kapseln als Kugeln kann ihre Größe, der Radius $r_{\text{Hülle}}$ und ihre Oberfläche A bestimmt werden. Gängige Methoden hierfür sind z.B. die Laserstreulichtmessung, optische Auszählmethoden und die Siebung [66-69].

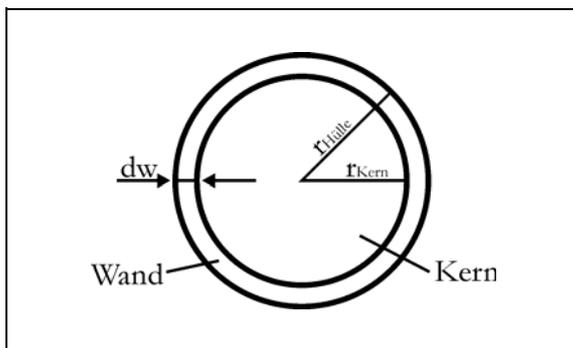


Abbildung 3: Sphärische Mikro kapsel

Unter der vereinfachenden Annahme, dass eine sphärische Mikro kapsel vorliegt und das Massenverhältnis von Kern- zu Hüllmaterial bekannt ist, kann der Abbildung 3 folgend die Wandstärke dw mittels der Gleichung 4 und der Gleichung 5 berechnet werden.

$$dw = r_{\text{Hülle}} - r_{\text{Kern}}$$

Gleichung 4