

1 Einleitung

Die Feinstzerkleinerung ist eine Grundoperation zur Stoffwandlung von festen Stoffen auf Partikelgrößen bis in den Submikronbereich. Die Verfahren werden in der chemischen, pharmazeutischen oder elektrotechnischen Industrie angewendet. Seit einigen Jahren besteht für eine wachsende Anzahl von Anwendungen die Anforderung, Partikel im Mikrometerbereich auf Partikelgrößen bis weit in den Submikronbereich zu zerkleinern. In der chemischen Industrie werden derzeit organische Pigmente zu „High Performance Pigments“ für Inkjet Printing Inks auf Medianwerte bis 20 nm mit maximalen Partikelgrößen von 200 nm zerkleinert, um eine optimale Leuchtkraft und Beständigkeit zu erreichen [BIR04, BRE99, KOL04].

Die Erzeugung von feinsten Partikeln soll in Abhängigkeit von den Produktanforderungen zumeist auf maßgeschneiderte Partikelgrößen erfolgen. Neben dieser grundlegenden Zielstellung bestehen durch die Veränderung der Produkte über die Partikelgröße hinaus häufig weitere Anforderungen an die Feinstzerkleinerung. So können die Verfahren aufgrund der Beanspruchungsvorgänge die Kristall- und Oberflächeneigenschaften der Partikel [BUC88, WAR95] oder aufgrund der verfahrensbedingten Verunreinigungen die Reinheit der Produkte [BEC99, HU04A] nachteilig verändern. Aus diesem Grund sind mit wachsenden Produktanforderungen gezielt zu entwickelnde Verfahren erforderlich, die eine produktspezifische Anwendung ermöglichen.

Ein Schlüssel für zukunftsweisende Anwendungen verspricht in vielen Fachgebieten die Nanotechnologie zu sein. Sie ist deshalb Bestandteil weltweiter Forschungsinitiativen [ROC05]. Nanopartikel können durch den Aufbau von Molekülen oder Molekülclustern erzeugt werden [SIE99]. Auf dieser Methode basierende Verfahren sind aber zum Beispiel für Wirkstoffe der pharmazeutischen Industrie in ihrer Anwendung begrenzt [SET03]. Eine andere Methode zur Erzeugung von Nanopartikeln ist die Zerteilung von Partikeln im Mikrometerbereich durch Feinstzerkleinerung [SIE99].

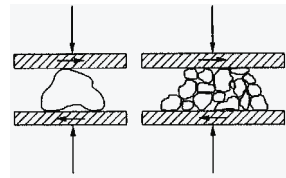
Die „National Nanotechnology Initiative“ der Vereinigten Staaten von Amerika begründete einen Forschungsschwerpunkt zur Erzeugung von Nanopartikeln aus therapeutischen Wirkstoffen mit Partikelgrößen unterhalb von 200 nm [NIH00, NNI00]. Beide Methoden sollen bei der Entwicklung neuer, im industriellen Maßstab anwendbarer Verfahren untersucht werden. Andererseits beschreibt eine Forschungsinitiative der chemischen Industrie die Notwendigkeit von neuen, robusten und einfachen Verfahren zur Erzeugung und Mischung von Nanopartikeln [CIV02, CIV03]. Dabei sollen Verfahren unter Beachtung der verfahrensbedingten Verunreinigungen für Produkte mit hohen Reinheitsanforderungen entwickelt werden, unter anderem für elektrotechnische und humanmedizinische Anwendungen.

Seit einigen Jahren entwickelt die pharmazeutische Industrie mit den Methoden der kombinatorischen Chemie neue therapeutische Wirkstoffe [LIP04]. Diese Wirkstoffe besitzen häufig sehr geringe Löslichkeitsraten und werden daher als „schwerlöslich“ bezeichnet [LIP02]. Schwerlösliche Wirkstoffe werden deswegen kaum resorbiert und sind infolgedessen am Wirkort in nicht ausreichender Menge vorhanden [LIP97]. Durch eine Formulierung der Wirkstoffe mit Partikelgrößen bis weit in den Submikronbereich kann eine deutliche Erhöhung der Löslichkeitsrate erzielt werden [MÜL04]. Aus diesem Grund wird derzeit an der Entwicklung von geeigneten Verfahren zur Formulierung von schwerlöslichen Wirkstoffen auf feinste Partikelgrößen gearbeitet [CHA04, DAT04, HU04A, HU04B, KEC06, PAT04A, PAT04B, RAB04, TÜR04]. Erste Produkte von durch Feinstzerkleinerung verarbeiteten Wirkstoffen sind für Krebs- und Asthma-Medikamente bekannt [RAB04].

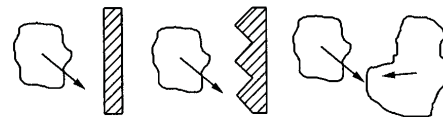
Zur Erzeugung feinsten Partikel durch Zerkleinern sind die Eigenschaften der Partikel, wie Stoff, Größe und Form, sowie die Beanspruchungsart, -intensität und -häufigkeit von grundlegender Bedeutung [SCH90, SCH03A]. Die Stoffe können ein sprödes oder nicht-sprödes Bruchverhalten aufweisen. Allerdings besitzen unterhalb einer Partikelgröße von etwa 10 μm auch spröde Stoffe einen Übergangsbereich zum nicht-spröden, plastischen Bruchverhalten. SMEKAL [SME56] prägte dazu den Begriff der „Mikroplastizität“. Eine weitere Zerkleinerung bezeichnete SCHÖNERT [SCH90] als „schwierig“. Experimentell können feinere Partikelgrößen erzielt werden. Die Zusammenhänge sind allerdings noch nicht verstanden.

RUMPF [RUM65] begründete eine Systematik der Zerkleinerungsmethoden gegliedert nach der Beanspruchungsart, welche von SCHÖNERT [SCH03A] ergänzt wurde (siehe Abbildung 1.1).

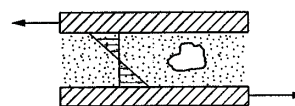
Beanspruchung (I)
zwischen zwei Werkzeugen,
z. B. Druck-Schub-Beanspruchung



Beanspruchung (II)
an einem Werkzeug oder Partikel,
z. B. Prallbeanspruchung



Beanspruchung (III)
in Scherströmungen oder
Turbulenzfeldern



Beanspruchung (IV)
Sonderformen, z. B. Beanspruchung
durch Druckwellen oder Abschrecken

Abb. 1.1: Systematik der Zerkleinerungsmethoden nach der Beanspruchungsart, von RUMPF [RUM65] begründet und von SCHÖNERT [SCH03A] ergänzt.

Beanspruchung (I) zwischen zwei Werkzeugen

Eine Beanspruchung zwischen zwei Werkzeugen erfolgt zum Beispiel in Mahlkörpermühlen [SCH03B]. Eine Bauart sind Rührwerksmühlen [KWA97]. In Rührwerksmühlen werden in einem Mahlgefäß lose Mahlkörper durch ein schnelllaufendes Rührwerk relativ zueinander bewegt. Die Partikel werden durch Stöße zwischen den Mahlkörpern, zwischen den Mahlkörpern und den Wänden sowie den Mahlkörpern und dem Rührwerk zerkleinert. Als kontinuierliche Phase werden zumeist Flüssigkeiten verwendet. Es können hohe Leistungsdichten in das Mahlgefäß eingetragen werden, und die Partikel werden mit hohen Beanspruchungsintensitäten sowie durch die vielen Stöße mit hohen Beanspruchungshäufigkeiten zerkleinert. PEUKERT, SCHWEDES und Mitarbeiter [MEN03, MEN04, STE05A, STE05B] zerkleinerten Aluminiumoxid als spröden Stoff mit einer Rührwerksmühle und erzielten bei 32 Stunden Mahldauer Medianwerte unterhalb von 10 nm. MERISKO-LIVERSIDGE et al. [MER03] zerkleinerten mit einer Rührwerksmühle nicht-spröde therapeutische Wirkstoffe innerhalb von einer Stunde Mahldauer auf Partikelgrößen von 80 bis 400 nm.

Beanspruchung (II) an einem Werkzeug oder Partikel

Die Beanspruchung an einem Partikel erfolgt unter anderem in Fließbett-Strahlmühlen [SCH03B]. Fließbett-Strahlmühlen bestehen aus einem zylindrischen Behälter und mehreren, in einer Ebene horizontal ausgerichteten Düsenlanzen. Durch die Düsenlanzen strömen mit hoher Geschwindigkeit Gasstrahlen, die in der Mitte des Behälters aufeinander treffen. Die Partikel werden im Behälter seitlich zugegeben, von den Gasstrahlen beschleunigt und in der Mitte an anderen Partikeln beansprucht. Die Partikel werden zum Beispiel mit einem Luftstrahl auf Geschwindigkeiten von etwa 350 m/s beschleunigt [RIN74]. Die Beanspruchungsintensität ist bestimmt durch die kinetische Energie der stoßenden Partikel. GHOSH [GHO93] zerkleinerte mit einer Fließbett-Strahlmühle spröde Stoffe, wie Aluminiumoxid, auf Medianwerte von 2 μm . HENG et al. [HEN00] zerkleinerten mit einer Fließbett-Strahlmühle nicht-spröde therapeutische Wirkstoffe auf Medianwerte von 1 μm . Bei der Verwendung von Helium mit einer Schallgeschwindigkeit von etwa 1000 m/s und Siliziumoxid als spröden Stoff werden nach ZHAO et al. [ZHA02] Medianwerte von 1 μm erzielt. Eine andere Möglichkeit ist die Beanspruchung an einem Werkzeug oder Partikel durch die Beschleunigung mit Flüssigkeitsstrahlen [DIE04, MAZ04, PEN00]. Die Flüssigkeiten werden durch hohe Drücke mit Geschwindigkeiten bis 1000 m/s auf Werkzeuge oder gegeneinander gespritzt. MAZURKIEWICZ et al. [MAZ02] zerkleinerten Silber als nicht-spröden Stoff mit einer Hochdruck-Wasserstrahlmühle auf Partikelgrößen von 1 bis 10 μm . Eine Zerkleinerung auf Partikelgrößen bis in den Submikronbereich ist bei der Verwendung von Gas- oder Flüssigkeitsstrahlen aufgrund der geringen Trägheit der Partikel kaum möglich [RIN74]. Die Partikel folgen im Staupunkt der Gas- oder Flüssigkeitsströmung und entziehen sich deshalb einer Beanspruchung an Werkzeugen oder entgegenströmenden Partikeln.

Beanspruchung (III) in Scherströmungen oder Turbulenzfeldern

Die Beanspruchung von Partikeln in Scherströmungen oder Turbulenzfeldern kann in Rotor-Stator-Apparaten, wie Kolloidmühlen, erfolgen [SCH04A]. In Turbulenzfeldern wirken zeitliche und örtliche Schwankungen von Scher- und Normalkräften auf die Partikeloberfläche. In Scherströmungen treten die Kräfte dagegen durch ein Geschwindigkeitsgefälle des umgebenden Mediums auf. Die Beanspruchungsintensitäten sind bestimmt durch die eingetragenen Leistungsdichten. Diese sind in Scherströmungen durch die Erwärmung des Fluids begrenzt [KRE66] und reichen daher nicht aus, um Partikelgrößen im Submikronbereich zu erzielen [KIN94, KRE66]. Die Beanspruchung von Partikeln in Scherströmungen wird daher zumeist zum Emulgieren oder Dispergieren verwendet [SCH03A, SCH04A].

Beanspruchung (IV) Sonderformen

Neben der Beanspruchung durch Abschrecken [POC98], Explosion [BÖH01] oder Funkenentladung [BLU00] wird insbesondere die Kavitation [FRA04, YOU05] zur Zerkleinerung genutzt. Kavitationsblasen werden akustisch oder hydrodynamisch in Flüssigkeiten erzeugt [GOG01, GOG02]. Akustische Kavitationsblasen entstehen durch Schwingungsanregung von Mikroblasen mit Ultraschall. Hydrodynamische Kavitationsblasen entstehen beim Absenken des statischen Drucks durch Umwandlung von Druckenergie in kinetische Energie in Strömungsapparaten, wie Hochdruck-Homogenisatoren, aufgrund der Unterschreitung des Dampfdrucks, der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze gelöster Gase oder der Expandierung von Mikroblasen. Die Kavitationsblasen kollabieren, und es können hohe Temperaturen bis 10^4 K, Stoßwellen mit Drücken bis 10^5 bar und Jets mit Geschwindigkeiten bis 100 m/s entstehen [OHL99, PHI98, SZE03]. Die Mikroprozesse sind Gegenstand der Forschung. Kollabierende Kavitationsblasen beanspruchen angrenzende Partikel durch Stoßwellen sowie aufgrund der Jets durch Scherströmungen und durch Turbulenzfelder. Mit Ultraschall zerkleinerten LU et al. [LU02] Aluminiumoxid als spröden Stoff auf einen Medianwert von 50 μm und SCHENK et al. [SCH04B] Pharmazeutika für radiologische Anwendungen auf einen Medianwert von 5 μm . Nicht-spröde therapeutische Wirkstoffe zerkleinerten in Hochdruck-Homogenisatoren mit wässrigen Fluiden MÜLLER und Mitarbeiter [KEC06, MÜL01, MÜL04] bei Drücken bis 4000 bar auf Medianwerte von 400 nm und KIPP et al. [BAX05, KIP03] bei Drücken bis 2000 bar auf Medianwerte von 600 nm. MÜLLER et al. [MÜL04] zerkleinerten die Wirkstoffe in Hochdruck-Homogenisatoren auch mit organischen Fluiden und erzielten bei Drücken bis 1500 bar Medianwerte oberhalb von 1 μm .

Zusammenfassend ist die Feinstzerkleinerung bis weit in den Submikronbereich, insbesondere für nicht-spröde Stoffe, nur mit wenigen Methoden möglich. Weitere Produktanforderungen, wie zum Beispiel hohe Reinheitsanforderungen für Wirkstoffe und Kontrastmittel der pharmazeutischen Industrie, bestimmen die Anwendbarkeit der Verfahren.

2 Stand der Forschung

Die Eigenschaften partikelförmiger Produkte sind von den Verteilungen der Dispersitätsgrößen, wie Partikelgröße, -form und -oberfläche, abhängig. RUMPF [RUM67] definierte diesen Zusammenhang als „Eigenschaftsfunktion“. Durch Stoffwandlung veränderte Dispersitätsgrößen sind andererseits abhängig von dem Verfahren, dessen Apparate- und Prozessparametern sowie dem Stoffverhalten der Eingangsstoffe. KREKEL und POLKE [KRE92] definierten diesen Zusammenhang als „Prozessfunktion“. Das eingehende Verständnis der Prozessfunktion ist daher die Grundlage zur Stoffwandlung für partikelförmige Produkte mit maßgeschneiderten Eigenschaftsfunktionen.

Bei der Zerkleinerung erfolgt die Stoffwandlung in charakteristischen Volumenelementen und wird durch den Zusammenhang zwischen Beanspruchung und Zerkleinerungsergebnis beschrieben. Dieser Zusammenhang wird nach SCHUBERT [SCH87] als „Mikroprozess“ bezeichnet. Der Apparat, zum Beispiel eine Mühle, mit seinen Prozessparametern und den darin ausgeführten Mikroprozessen wird als „Makroprozess“ bezeichnet. Mikro- und Makroprozess sind Bestandteil der Prozessfunktion und deren Verständnis ist daher ausschlaggebend für die Erzeugung von Partikeln mit weitreichenden Produktanforderungen.

Im Folgenden werden anhand der Mikroprozesse der Feinstzerkleinerung für die Beanspruchung zwischen zwei Werkzeugen mit losen Mahlkörpern und den dadurch verursachten Verunreinigungen die grundlegenden Problemstellungen und die wesentlichen Mittel zu deren Verbesserung verdeutlicht. Anschließend wird der Stand der Forschung zur Feinstzerkleinerung in Mahlgefäßen mit losen Mahlkörpern für Produkte mit hohen Reinheitsanforderungen beschrieben.

2.1 Mikroprozesse

2.1.1 Feinstzerkleinerung

Die Mikroprozesse der Feinstzerkleinerung wurden insbesondere von RUMPF, SCHÖNERT, SCHUBERT und Mitarbeitern [RUM65, RUM73, SCH87, SCH90, SCH03A] untersucht. Nach SCHÖNERT [SCH71A, SCH89, SCH90] können die maßgeblichen Problemstellungen für die Feinstzerkleinerung bis in den Submikronbereich bei der Beanspruchung zwischen zwei Werkzeugen mit losen Mahlkörpern wie folgt zusammengefasst werden:

- abnehmende Einfang-Wahrscheinlichkeit,
- ansteigendes Verhältnis von Haft- zu Massenkräften,
- ansteigende Partikelfestigkeit,
- plastisches Bruchverhalten und
- Brikettieren der Fragmente.

Abnehmende Einfang-Wahrscheinlichkeit

Bei der Beanspruchung zwischen zwei Werkzeugen [SCH03B] mit relativ zueinander bewegten losen Mahlkörpern wird das dazwischen befindliche Fluid bei deren Annäherung verdrängt. In Abhängigkeit von der Verdrängungsströmung, den geometrischen Bedingungen und der Trägheit der Partikel werden die Partikel im charakteristischen Volumenelement eingefangen und beansprucht. Die Massenkraften sind proportional zum Partikelvolumen und die Strömungskraften proportional zum Partikeldurchmesser. Daher verringert sich die Trägheit der Partikel mit abnehmender Partikelgröße. Aus diesem Grund folgen die Partikel, besonders bei flüssigen Fluiden, mit abnehmender Partikelgröße zunehmend der Verdrängungsströmung und die Wahrscheinlichkeit einer Beanspruchung nimmt ab. Die Mikroprozesse sind Gegenstand der Forschung [ESK03, MEN06].

Ansteigendes Verhältnis von Haft- zu Massenkraften

Mit abnehmender Partikelgröße sind die Haftkräfte gegenüber den Massenkraften bereits im unteren Mikrometerbereich dominierend [RUM67]. Die Haftkräfte bewirken, dass sich Agglomerate und auf den Mahlkörpern Partikelschichten ausbilden. Beide Effekte verringern die Wirkung der Beanspruchungsvorgänge auf die Partikel und erschweren eine weitere Zerkleinerung [SCH87, SCH89].

Ansteigende Partikelfestigkeit

Bei Stoffen mit sprödem Bruchverhalten erfolgt die Bruchauslösung durch Zugspannungen im elastischen Spannungsfeld an Fehlstellen im Kontaktbereich der Partikel [SCH90, SCH03A]. Mit abnehmender Partikelgröße nimmt deren Festigkeit und damit die zur Zerkleinerung erforderliche spezifische Zerkleinerungsenergie aufgrund der Abnahme von Fehlstellengröße und -anzahl zu. In Abbildung 2.1 ist dieser Zusammenhang für druckbeanspruchte Glaskugeln verdeutlicht [WEI92]. Er zeigt, dass für die Zerkleinerung von kleinen Partikeln hohe spezifische Beanspruchungsintensitäten aufgebracht werden müssen.

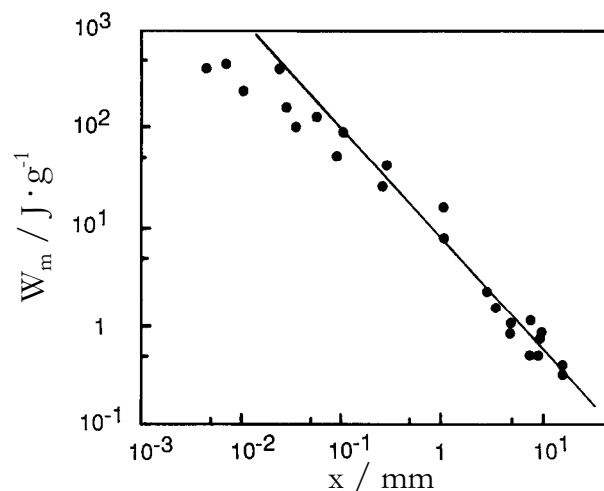


Abb. 2.1: Mittlere spezifische Zerkleinerungsenergie W_m von druckbeanspruchten Glaskugeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße x [WEI92].

Plastisches Bruchverhalten

Aufgrund der ansteigenden Festigkeit bis zur Fließgrenze der Partikel erfolgt unterhalb einer stoffspezifischen Partikelgröße kein sprödes Bruchverhalten mehr, so dass auch spröde Stoffe plastisch verformt werden [HES81, RUM73, STE71]. In Abbildung 2.2 ist die plastische Verformung von druckbeanspruchten Partikeln aus spröden Stoffen, wie Quarz und Kalkstein, sowie dem nicht-spröden Stoff Polystyrol verdeutlicht. Eine weitere Zerkleinerung ist schwierig, bei häufiger Beanspruchung mit hohen Beanspruchungsintensitäten jedoch möglich [SCH90].

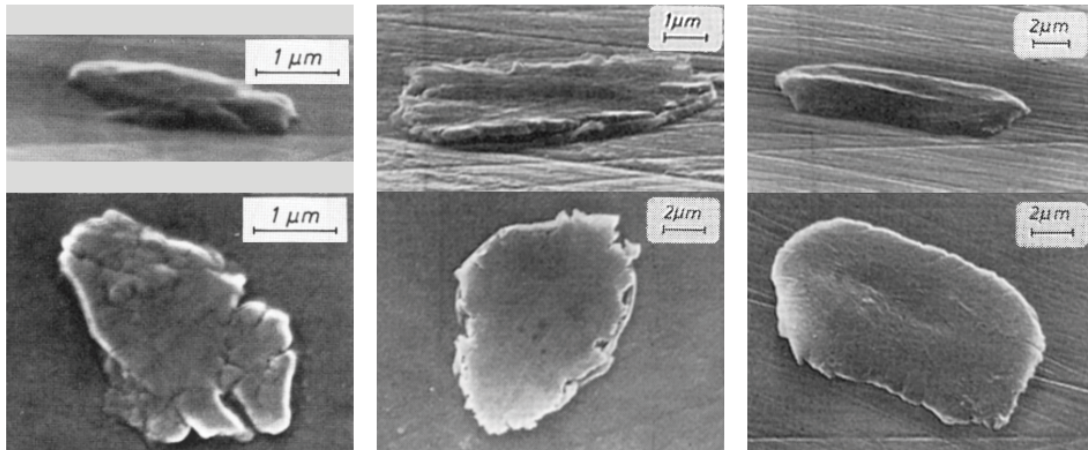


Abb. 2.2: REM-Aufnahmen eines druckbeanspruchten 1,7 μm Quarzpartikels (links), 4,4 μm Kalksteinpartikels (mitte) und 7,8 μm Polystyrolpartikels (rechts) in Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) [RUM73, STE71].

Brikettieren der Fragmente

Bei der Zerkleinerung von spröden Stoffen springen die erzeugten Fragmente aus dem charakteristischen Volumenelement [SCH71A, STE71]. Im Übergangsbereich zur plastischen Verformung verbleiben die erzeugten Fragmente dagegen im charakteristischen Volumenelement. Durch eine weitere Beanspruchung mit hohen Intensitäten brikettieren die Fragmente (siehe Abbildung 2.3). Bei Makroprozessen mit breiten Intensitätsspektren, insbesondere in Mahlkörpermühlen [SCH03B], ist durch das Brikettieren der Fragmente eine weitere Zerkleinerung erschwert.

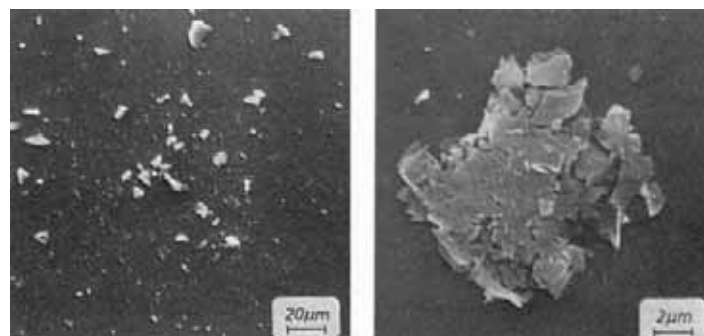


Abb. 2.3: REM-Aufnahmen von druckbeanspruchten Quarzpartikeln, Ausschnitt eines Fragmentfeldes von einem 90 μm Partikel (links) und Fragmentfeld eines 7 μm Partikels (rechts) [SCH71A, STE71].

Für eine weitere Zerkleinerung können die Mikroprozesse der Feinstzerkleinerung zwischen zwei Werkzeugen durch folgende Mittel beeinflusst werden:

- Erhöhung der Beanspruchungsintensitäten zwischen den Werkzeugen,
- Erhöhung der Beanspruchungshäufigkeiten auf die Partikel,
- Zugabe von Additiven und
- Zerkleinerung bei tiefen Temperaturen.

Erhöhung der Beanspruchungsintensitäten

Die Beanspruchungsintensitäten zwischen relativ zueinander bewegten Mahlkörpern schätzte SCHÖNERT [SCH89, SCH90] für die Makroprozesse der gängigsten Mahlkörpermöhlen ab. Kugel- und Schwingmöhlen besitzen für die Feinstzerkleinerung ausreichende Beanspruchungsintensitäten bei allerdings geringen Leistungsdichten [SCH03B]. Dagegen besitzen Planeten- und Rührwerksmöhlen deutlich höhere Beanspruchungsintensitäten bei hohen Leistungsdichten und sind daher besonders zur Feinstzerkleinerung geeignet. Bei hohen Beanspruchungsintensitäten kann ein Brikettieren der Partikel durch die Verwendung von kleineren Mahlkörpern vermindert werden [SCH89].

Erhöhung der Beanspruchungshäufigkeiten

Zur Erhöhung der Beanspruchungshäufigkeiten der Partikel ist eine Erhöhung der Einfang-Wahrscheinlichkeit zwischen den Mahlkörpern maßgeblich [SCH90]. Die Einfang-Wahrscheinlichkeit kann nach SCHÖNERT [SCH89] durch Trockenzerkleinerung mit einem Gas als kontinuierliche Phase – im Vergleich zur Nasszerkleinerung mit einer Flüssigkeit – verbessert werden. Allerdings verhindert bei der Trockenzerkleinerung das ansteigende Verhältnis von Haft- zu Massenkräften und das Brikettieren der Fragmente eine weitere Zerkleinerung [SCH89]. Bei der Nasszerkleinerung kann die Einfang-Wahrscheinlichkeit durch eine Verkleinerung der Mahlkörper verbessert werden [SCH90]. Dazu konnte das Einfangen von Partikeln im unteren Mikrometerbereich mit Mahlkörpern von 1 mm Durchmesser nachgewiesen werden [MEN06]. Derzeit werden bei der Nasszerkleinerung in Rührwerksmöhlen keramische Mahlkörper mit Durchmessern bis 50 μm [MCL99, TOS05, WAY04] und polymere Mahlkörper bis 5 μm [CZE96, CZE99] eingesetzt.

Zugabe von Additiven

Bei der Feinstzerkleinerung ist die Zugabe von Additiven für die Erzeugung von Partikeln mit geringerem Leistungsbedarf oder zu kleineren Partikelgrößen seit einigen Jahrzehnten bekannt [FUE95, SOM95]. Es werden bei der Trocken- oder Nasszerkleinerung als Additive in zumeist geringen Mengen spezielle Flüssigkeiten verwendet. Nach SCHÖNERT et al. [SCH69] wird die Bruchausbreitung bei sprödem Bruchverhalten durch Additive nicht beeinflusst. Additive können dagegen nach WESTWOOD et al. [WES77] bei nicht-sprödem Bruchverhalten die Bruchausbreitung beeinflussen. Die maßgebliche Wirkung der Additive ist nach SCHUBERT [SCH88]

allerdings in der Veränderung der Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln bzw. den Partikeln und den Mahlwerkzeugen begründet. Die Wechselwirkungskräfte bestimmen in der Schüttung oder der Suspension den Agglomerations- bzw. Dispergierzustand und dadurch das Fließverhalten der gesamten Mahlmischung. Dadurch werden nach SCHUBERT [SCH88] bei den Beanspruchungsvorgängen die Energieverluste reduziert, das Transportverhalten verbessert und die Ausbildung von Partikelschichten auf den Mahlwerkzeugen vermindert. In der Zementindustrie werden bei der Trockenzerkleinerung in Kugelmühlen, auf den Zement bezogen, 0,1 Massen-% höherwertige Alkohole als flüssige Additive verwendet [FUE95, SOM95]. Bei der Nasszerkleinerung werden Additive zur sterischen, elektrostatischen oder elektrosterischen Beeinflussung der Wechselwirkungskräfte eingesetzt [HE04, REI03, STE03]. In der Pigmentindustrie werden in Rührwerksmühlen, auf die Pigmente bezogen, mindestens 0,1 Massen-% sterische Additive eingesetzt [GRE02].

Bei der Trockenzerkleinerung ist auch eine Verwendung großer Mengen fester Additive, auf Partikel und Additiv bezogen, von zumeist oberhalb 50 Massen-% zur Erzeugung von feineren Partikelgrößen möglich. HAHNEMANN [HAH27, HAH35] konnte diesen Effekt bereits vor 200 Jahren bei der Verreibung homöopathischer Wirkstoffe mit einem Handmörser und Milchzucker als festem Additiv beobachten. OSTWALD [OST97] führte die Methode in der Kolloidchemie ein. VON WEIMARN [VWE25] nutzte wasserlösliche feste Additive zur Erzeugung von kolloidalen Bariumsulfat-, Schwefel- und Silber-Suspensionen. Anwendungen der Methode sind aus der Schmierstoffindustrie [ACH08] mit Borax und der Pigmentindustrie [JOH36] mit Natriumchlorid als festen Additiven zumeist in Kugelmühlen bekannt. Bei der Zerkleinerung von Pigmenten werden zumeist härtere feste Additive mit 66 bis 80 Massen-%, wie Calciumchlorid, Natriumcarbonat, Natriumchlorid oder Natriumsulfat verwendet [CAR73, CIB52, SMI66]. Nachfolgend verwendete man auch sublimierbare feste Additive, wie Ammoniumkarbonat oder Acetylsalicylsäure [BAR44, CRO64, MAN65]. Diese Additive werden durch Temperaturerhöhung von den Produkten entfernt.

Zerkleinerung bei tiefen Temperaturen

Das Abkühlen von nicht-spröden Stoffen auf tiefe Temperaturen, insbesondere auf Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur, bewirkt eine Versprödung der Stoffe [SCH93]. Durch das spröde Bruchverhalten bei tiefen Temperaturen ist eine weitere Zerkleinerung möglich. Polymere werden zum Beispiel in Schwingmühlen bei Temperaturen unterhalb von -150 °C bis in den unteren Mikrometerbereich zerkleinert [BUT72, PAN94]. Bei der Zerkleinerung von Polymermischungen erhält man Partikelgrößen im Submikronbereich [SMI00]. Zur Probenaufbereitung für chemische Analysen werden nicht-spröde Stoffe bei tiefen Temperaturen zerkleinert [OBE03]. Eine Anwendung erfolgt zumeist aufgrund empirischer Untersuchungen [OBE03].