



HOCHDRUCKVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MAßGESCHNEIDERTER PARTIKELSYSTEME

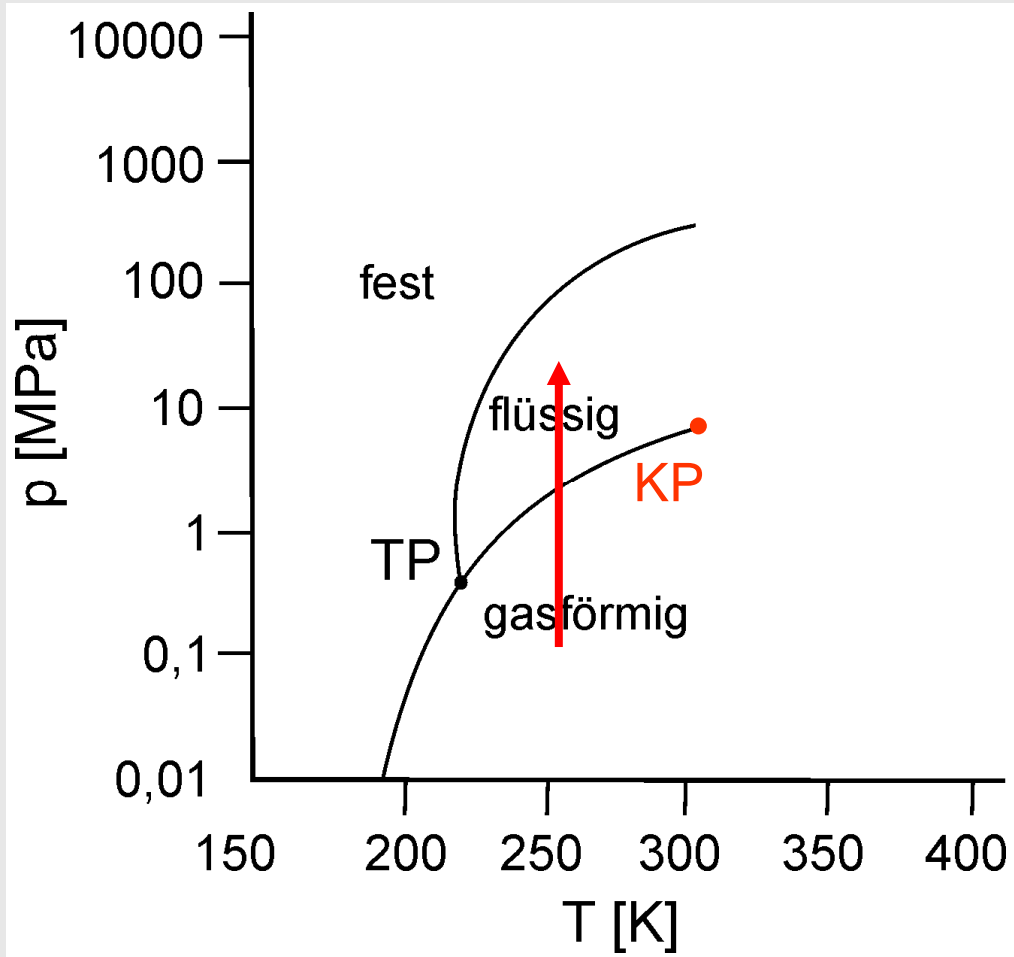
Workshop

Partikeldesign und Oberflächenmodifikation

Marcus Petermann

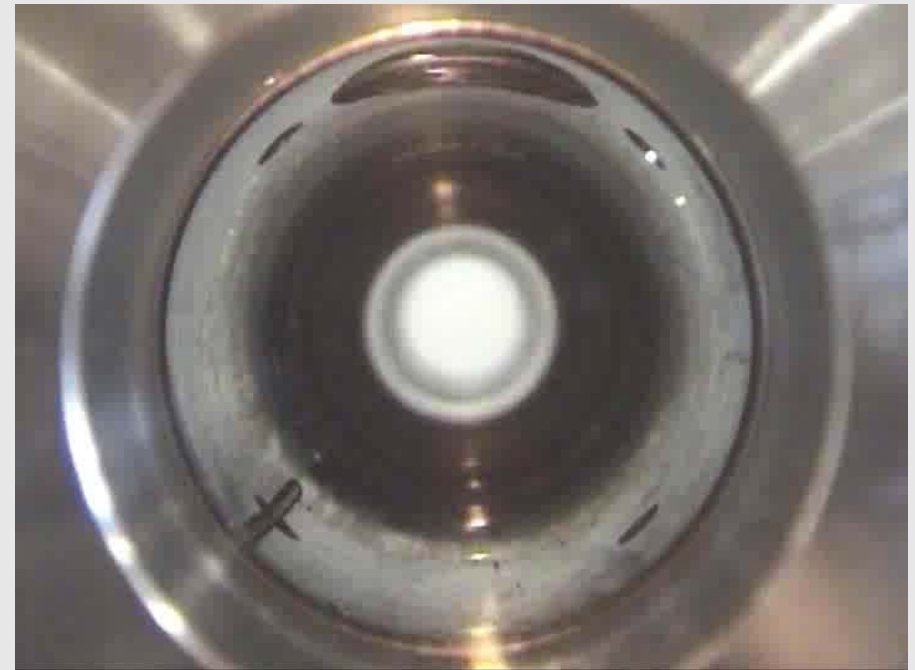
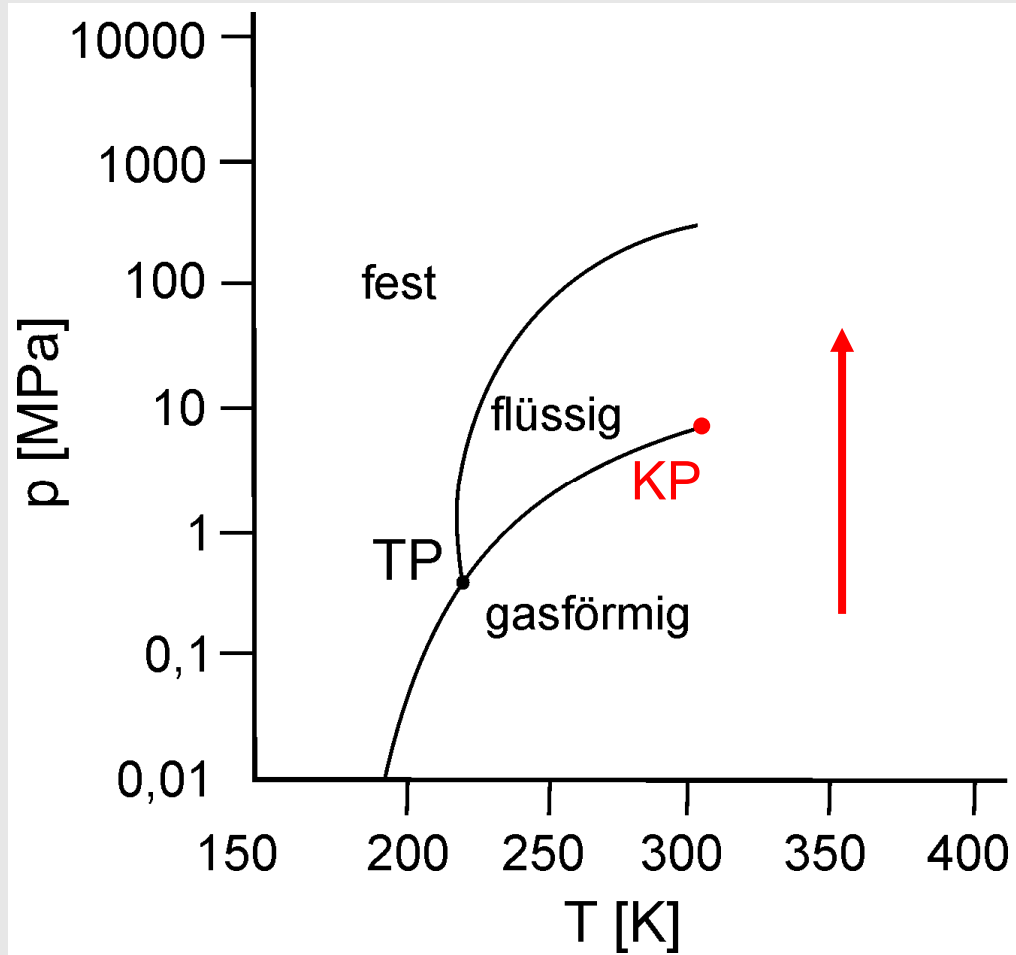
Hanau, 16.02.2012

PHASENDIAGRAMM CO₂

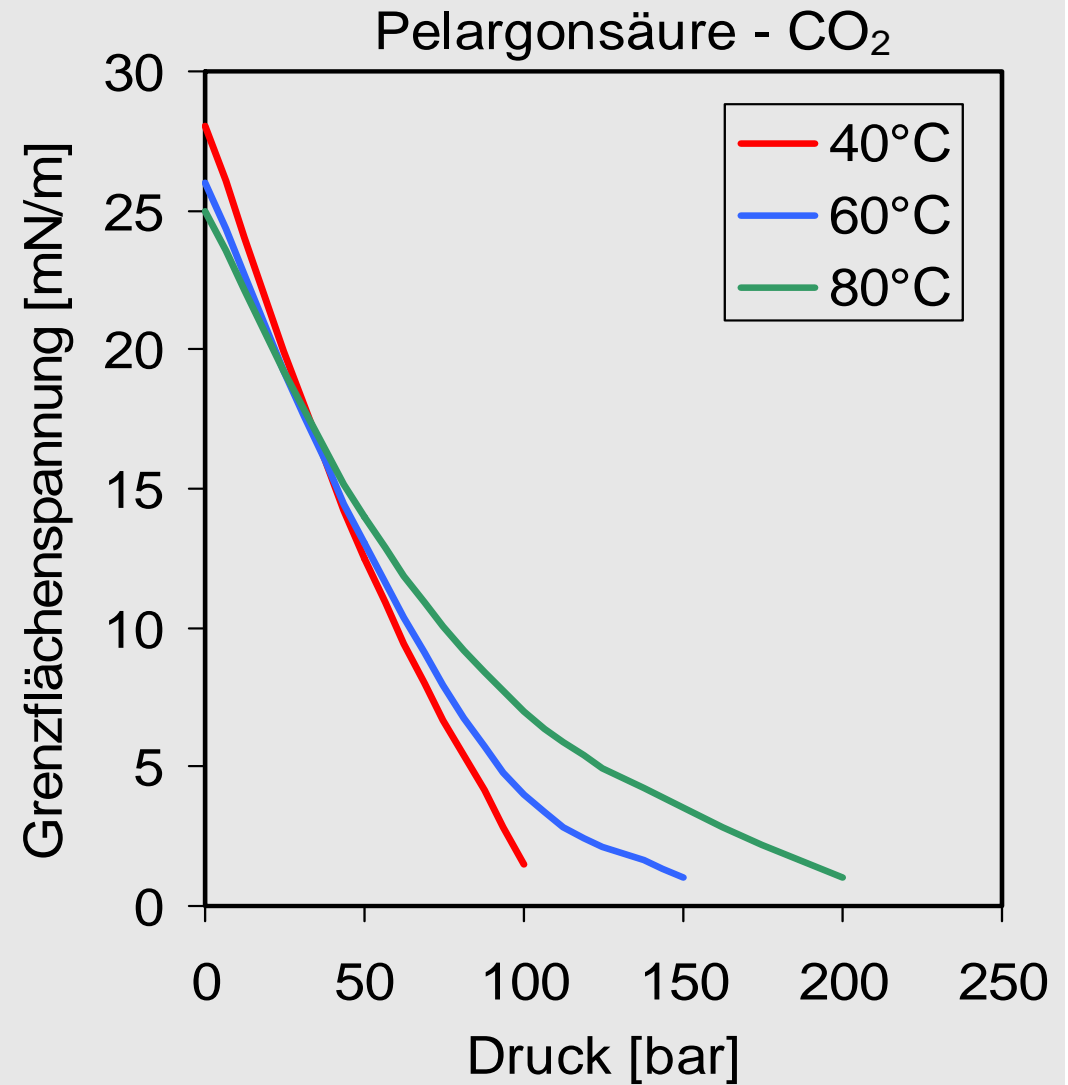
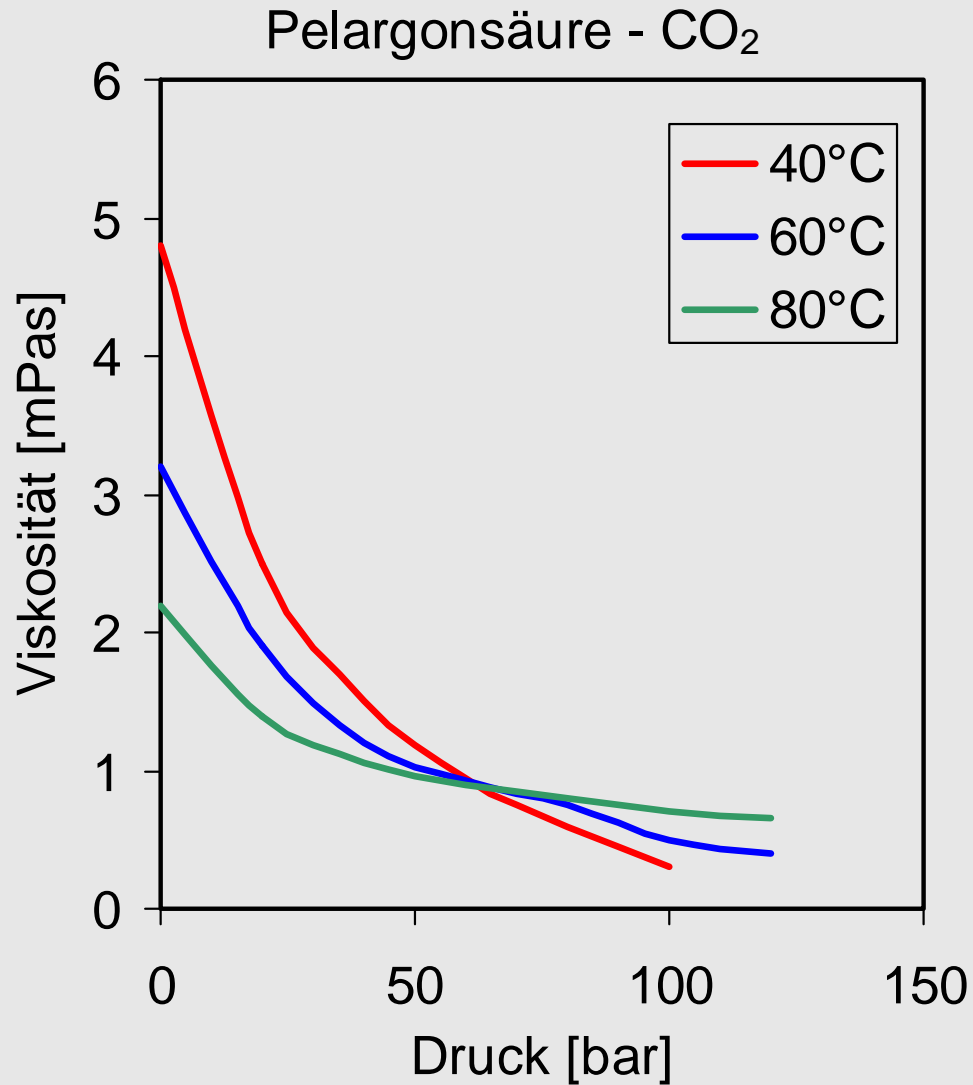


Phasendiagramm Kohlendioxid

PHASENDIAGRAMM CO₂

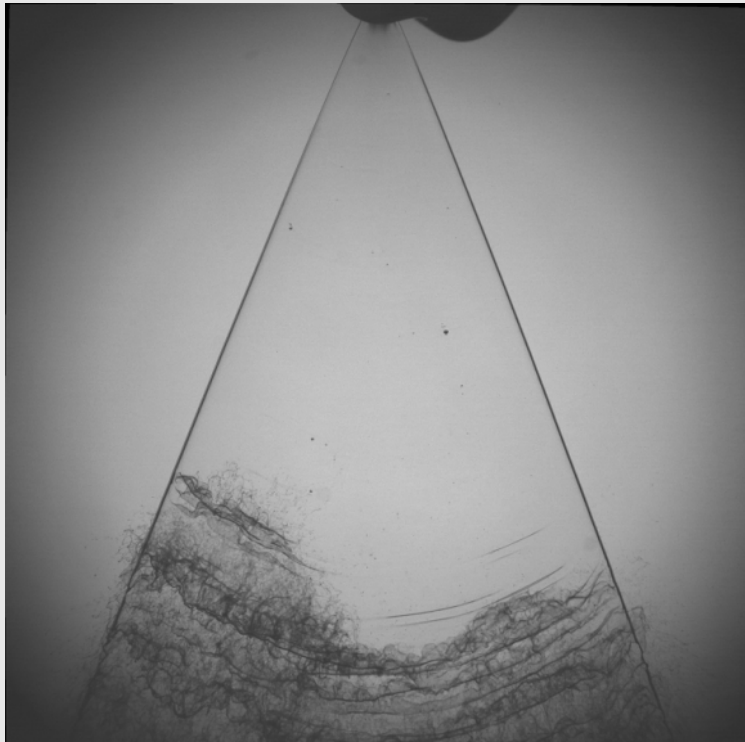


Phasendiagramm Kohlendioxid

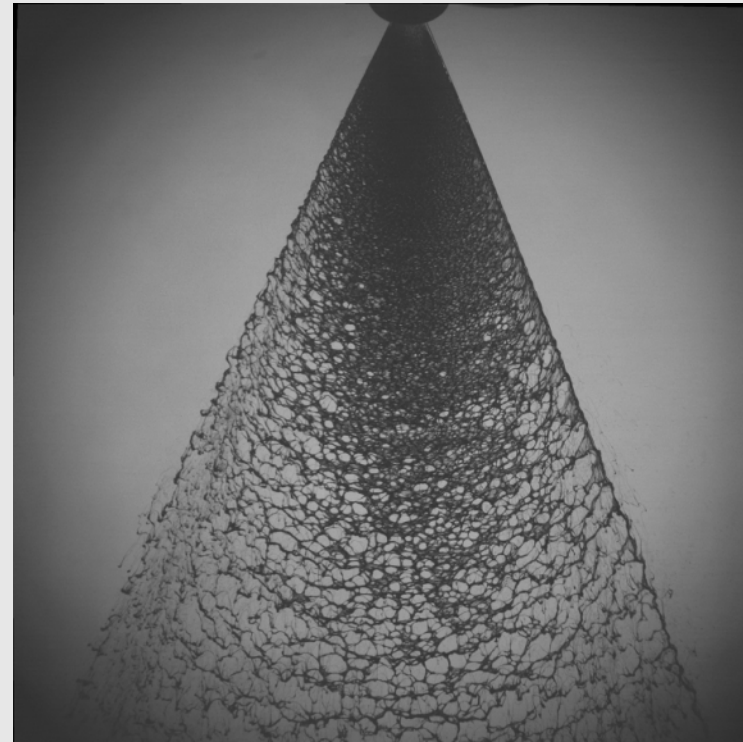


VERGLEICH DER POLYMERVERDÜSUNG VON PEG 6000 OHNE CO₂ UND CO₂ GESÄTTIGT BEI 150 BAR

ohne CO₂



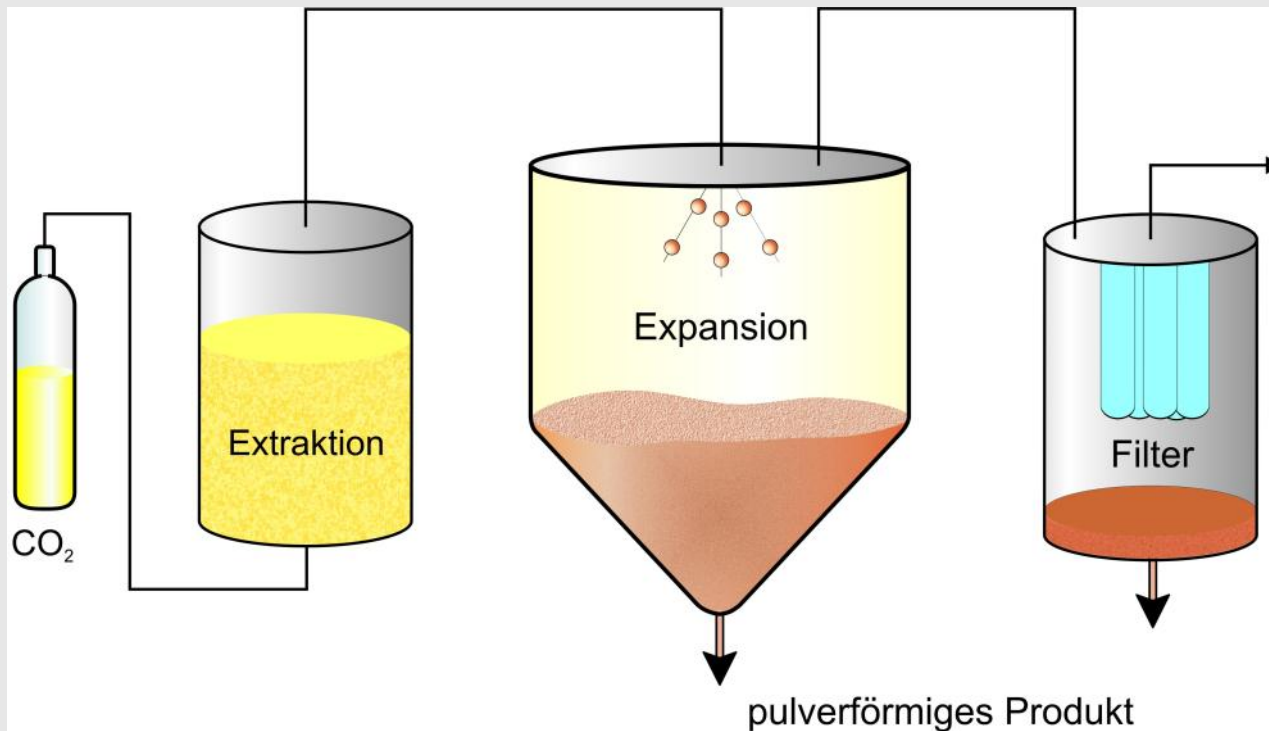
mit CO₂ (ca. 20 wt.-%)



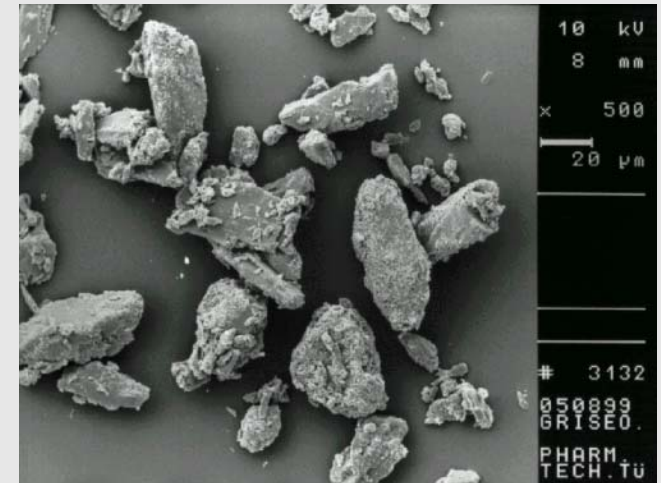
Verfahren	Vergleichbare Verfahren	Korngrößenbereich	Sonstiges
RESS	RESS-N RESSAS	0,1 – 20 μm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ unterschiedliche Partikelformen möglich ▪ lösemittelfreie Produkte
GAS	SAS, PCA, ASES, SEDS	0,05 – 50 μm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ vielfältig einsetzbar ▪ Lösemittelbelastung der Produkte
PGSS		0,8 – 300 μm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kontinuierlicher Prozess ▪ große Tonnagen möglich
CPF		10 – 500 μm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Agglomerationsprozess ▪ Für alle fluidisierbaren Träger einsetzbar

+ Schäumen und Imprägnieren

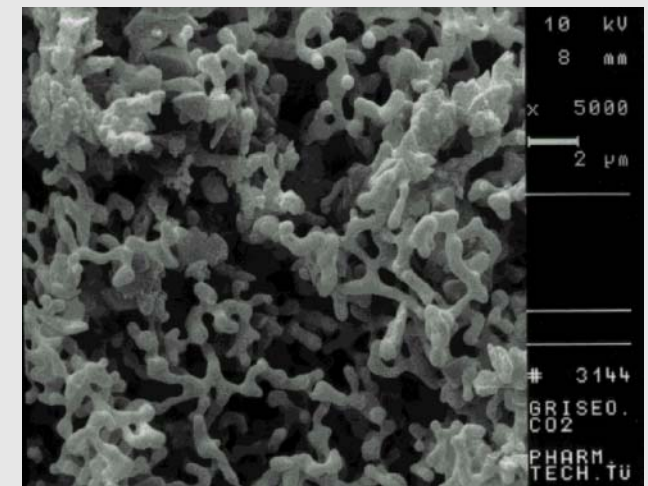
GRISEOFULVIN MIT DEM RESS-VERFAHREN



Rapid Expansion of a Supercritical Solution

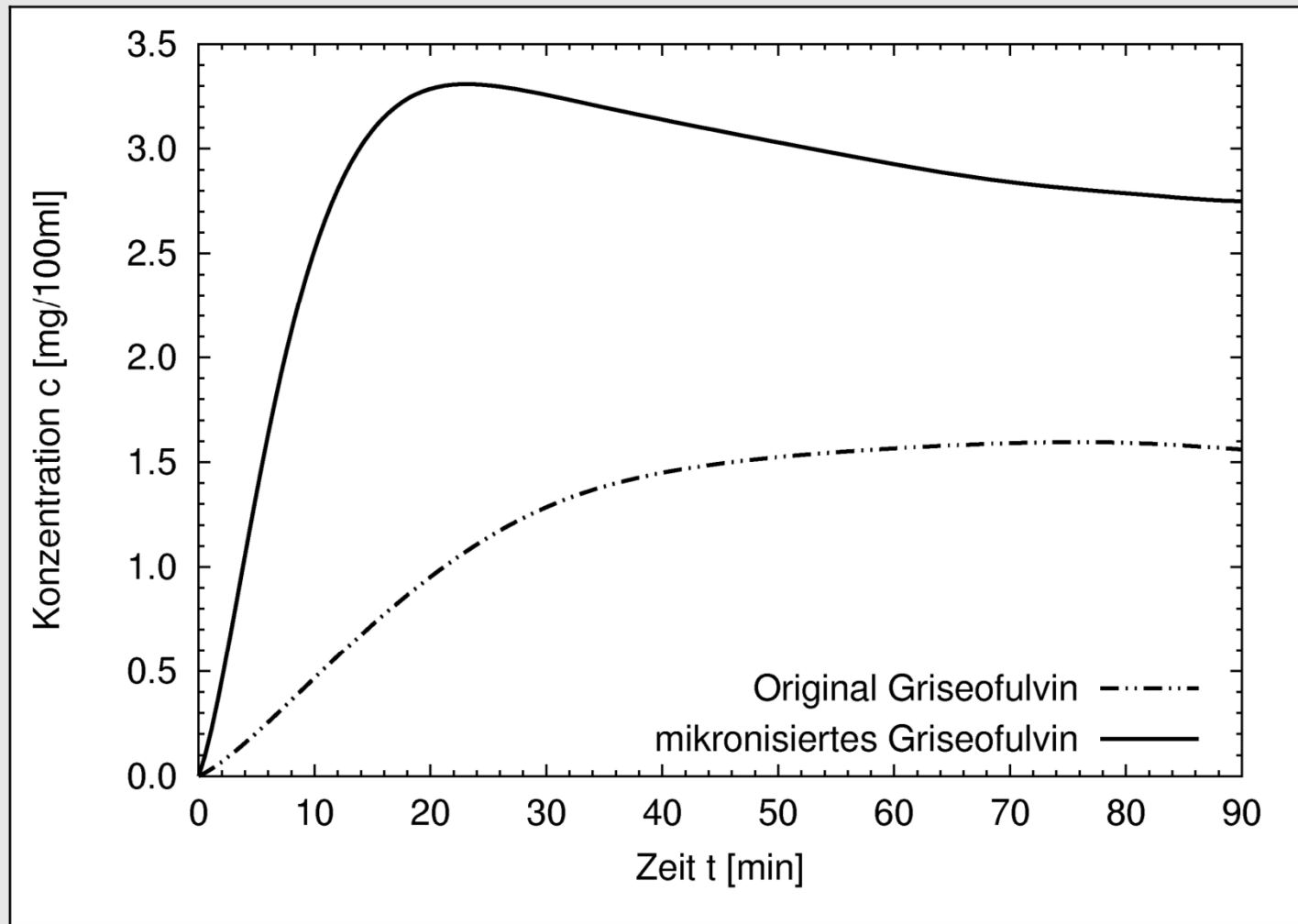


handelsübliches Griseofulvin



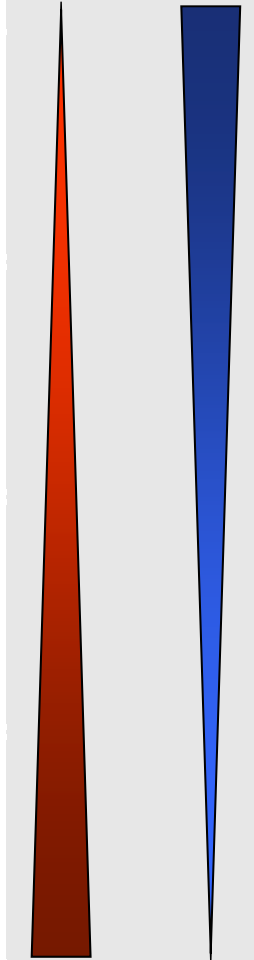
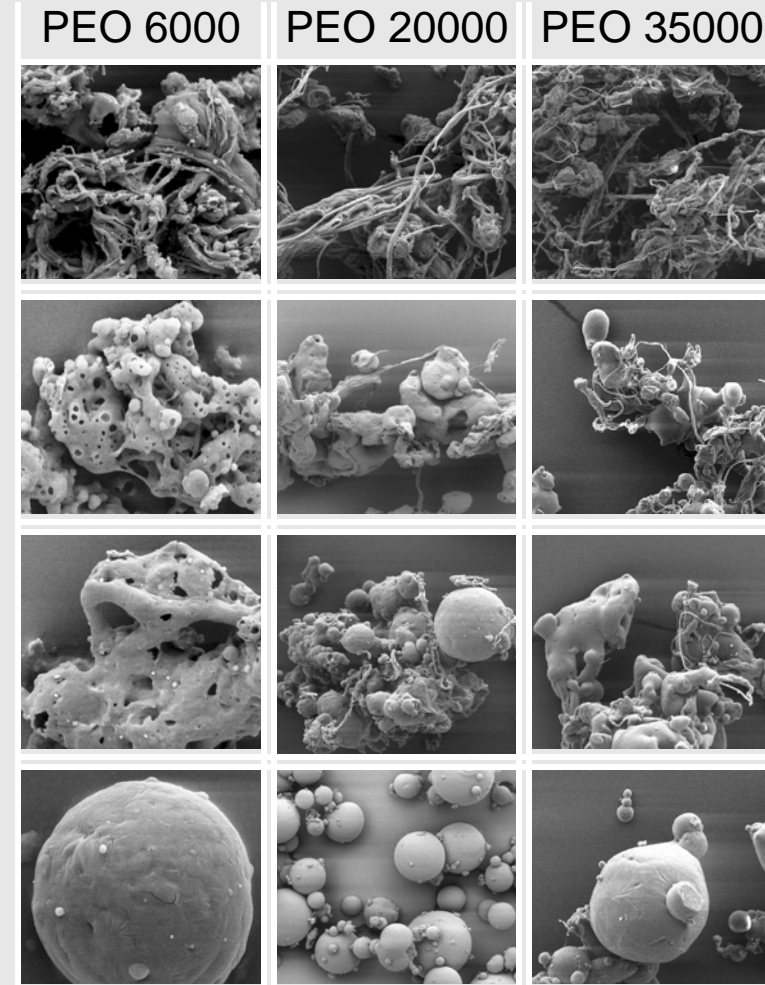
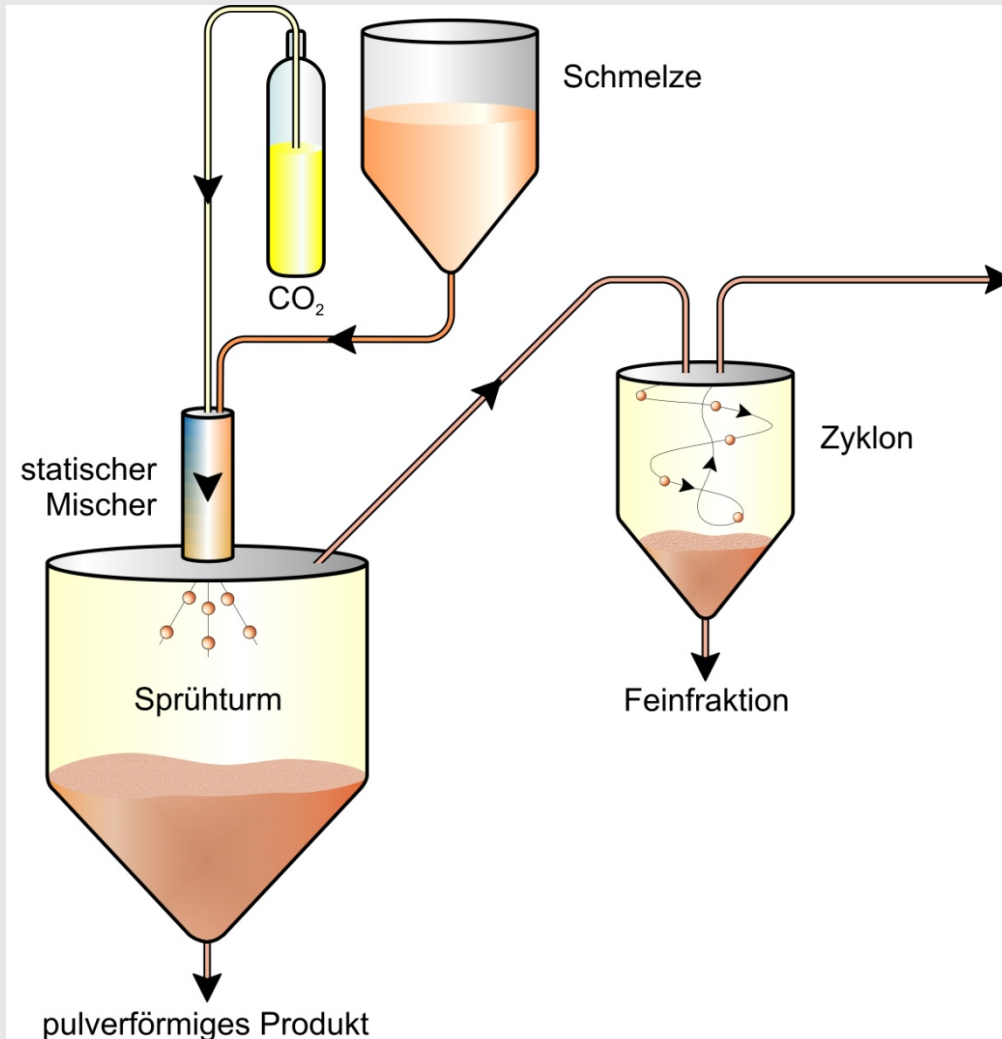
RESS - Griseofulvin

GRISEOFULVIN MIT DEM RESS-VERFAHREN



Freisetzung des Wirkstoffs über der Zeit

HOCHDRUCKVERDÜSUNG VON REINSTOFFEN

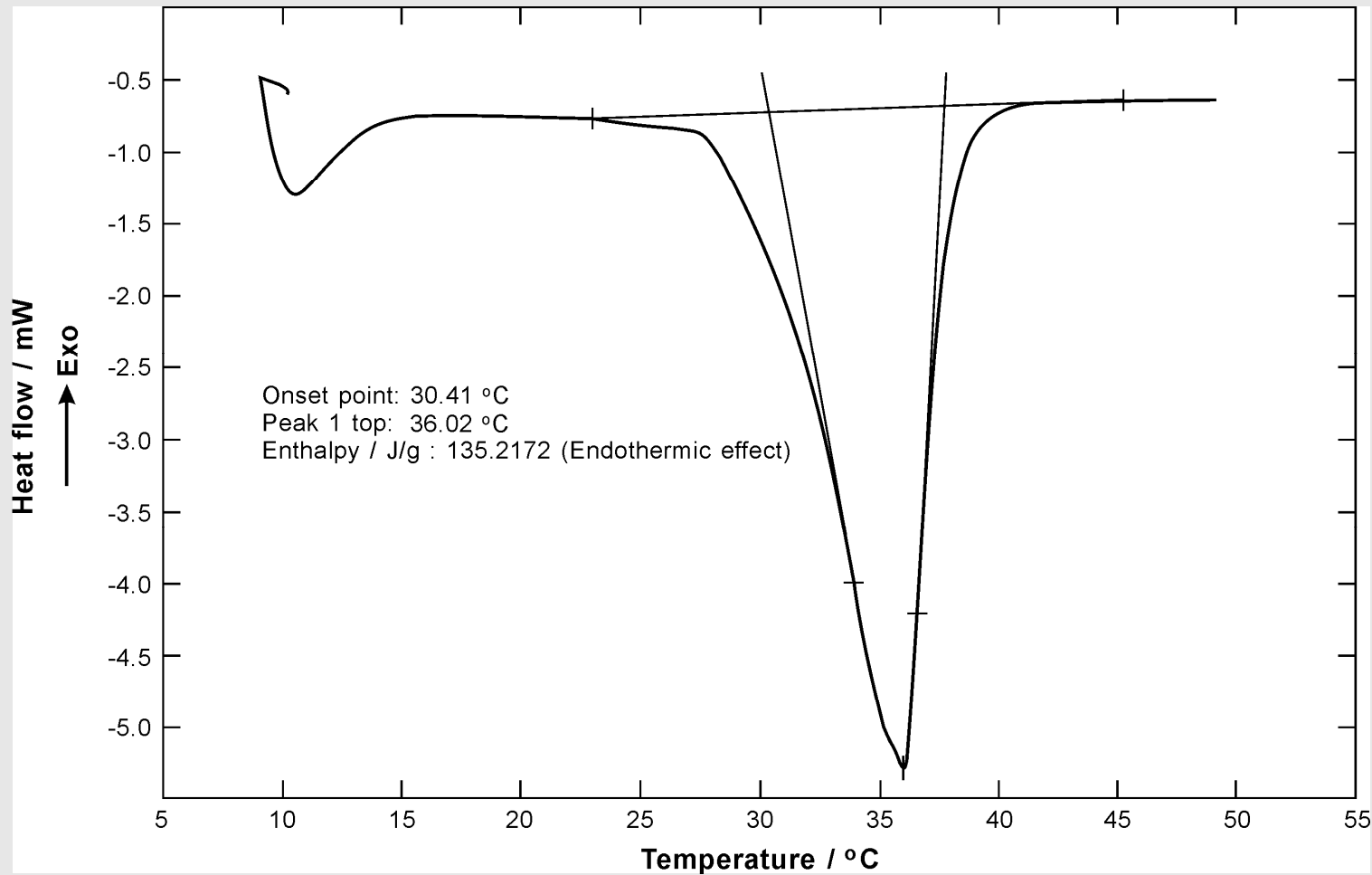


T_{vor} P_{vor}

KRISTALLMODIFIKATIONEN VON KAKAOBUTTER

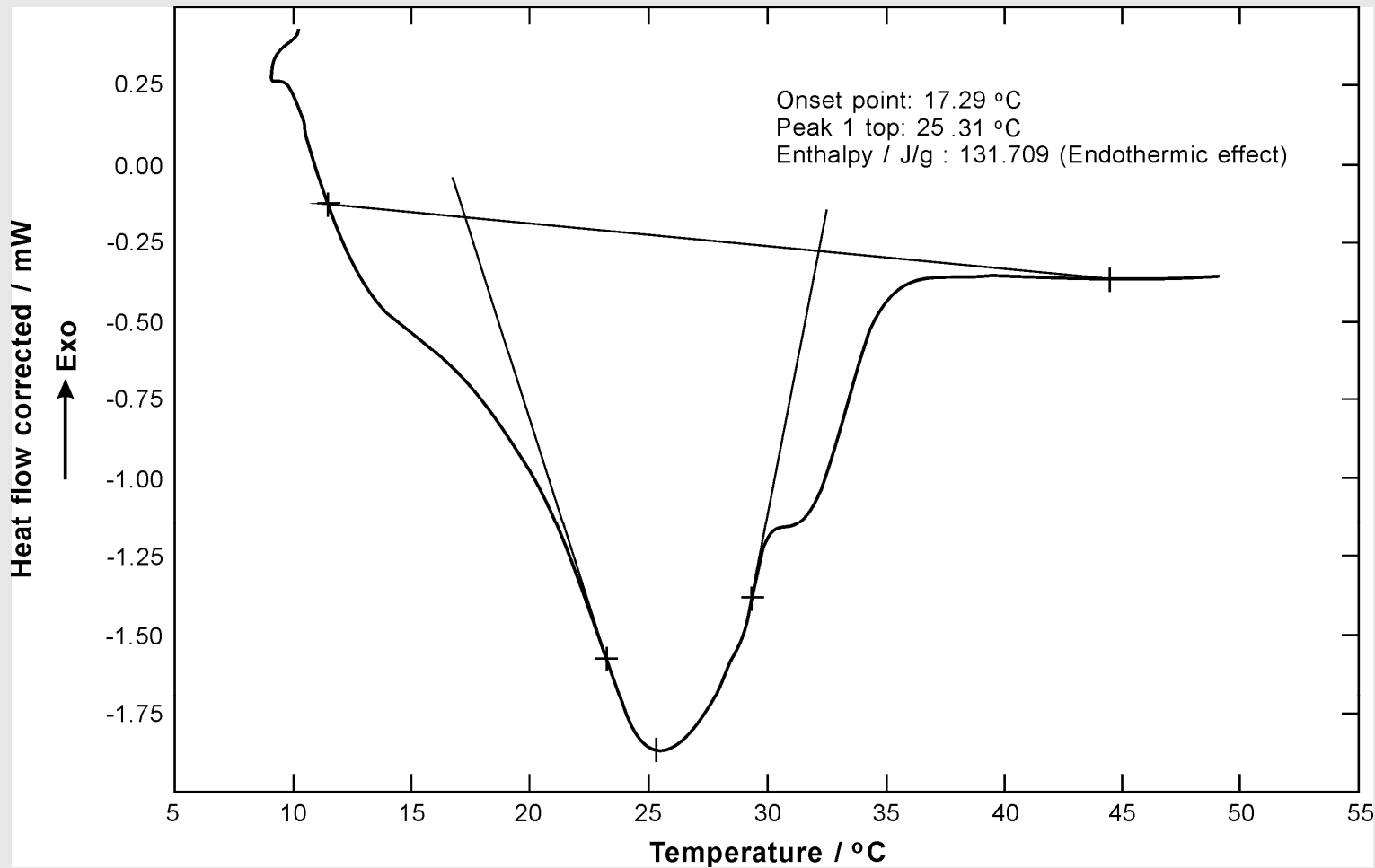


Wille und Lutton	Schmelzpunkt (°C)	Vaeck
I	17,3	γ
II	23,3	α
III	25,5	β'
IV	27,5	β'
V	33,8	β
VI	36,3	β



$$T_{\text{sch}} = 36^{\circ}\text{C}$$

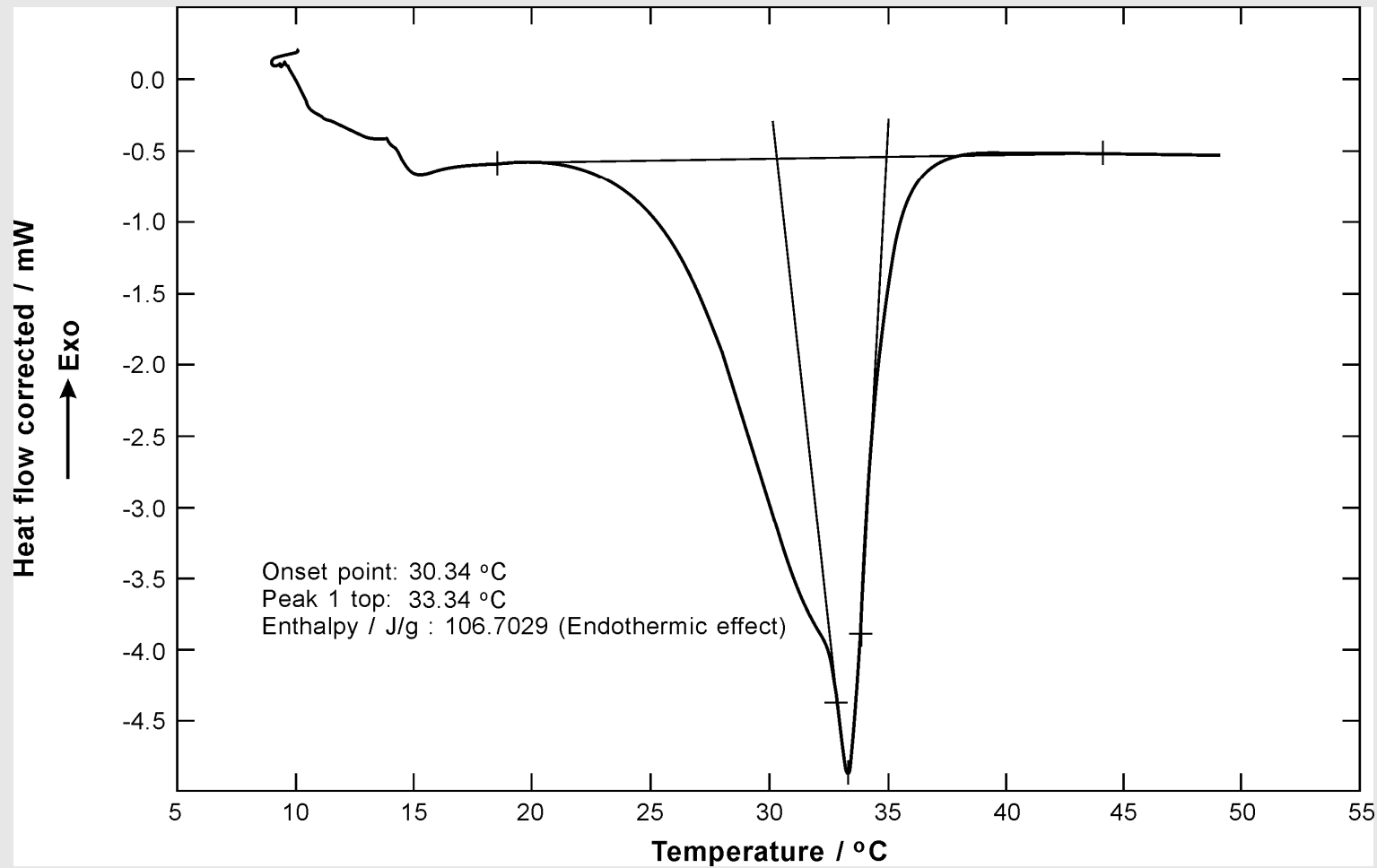
Frische Kakaobutter: Kristallmodifikation VI



$p = 170 \text{ bar}$
 $T_{\text{Sprüh}} = 10^\circ\text{C}$

$T_{\text{sch}} = 25,3^\circ\text{C}$

PGSS Kakaobutter: Kristallmodifikation III

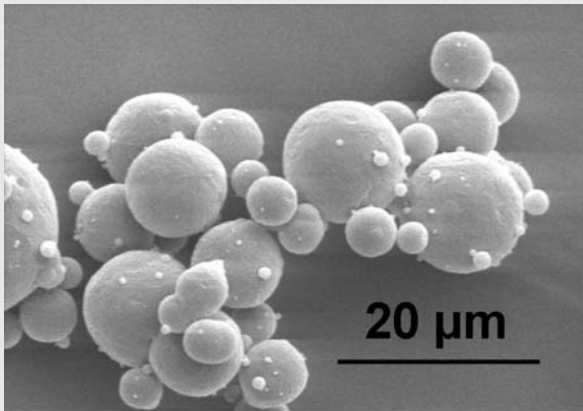


$p = 115 \text{ bar}$
 $T_{\text{Sprüh}} = 17^\circ\text{C}$

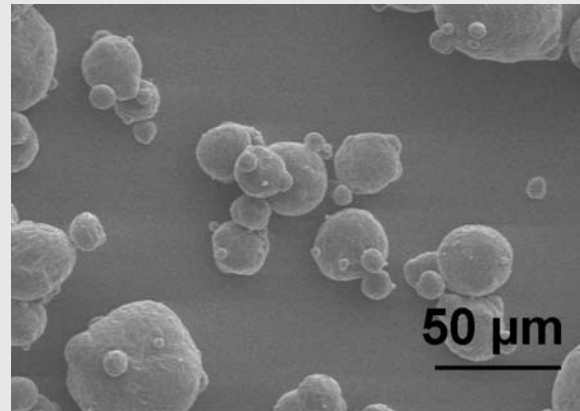
$T_{\text{sch}} = 33,3^\circ\text{C}$

PGSS Kakaobutter: Kristallmodifikation V

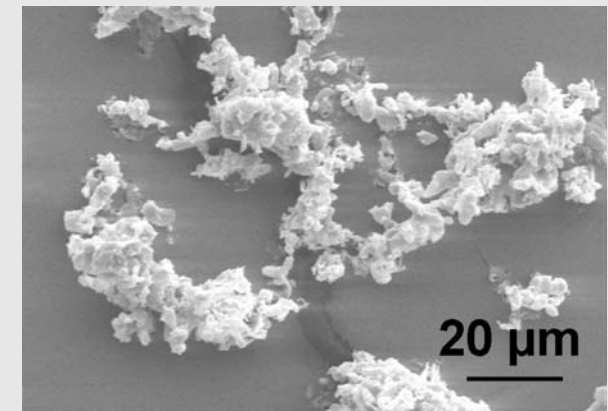
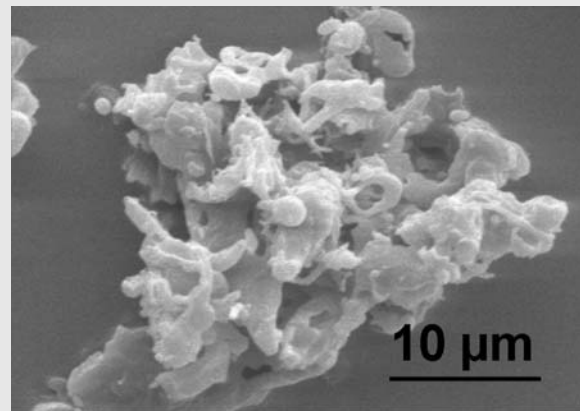
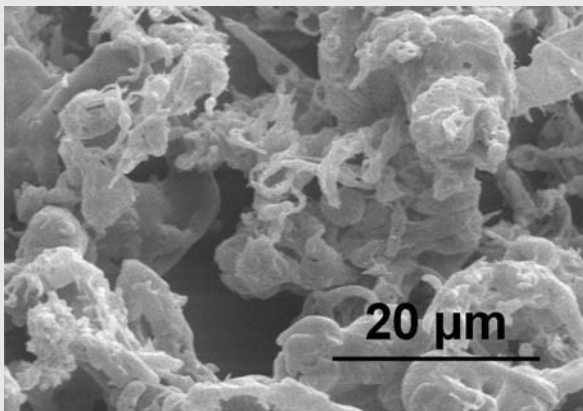
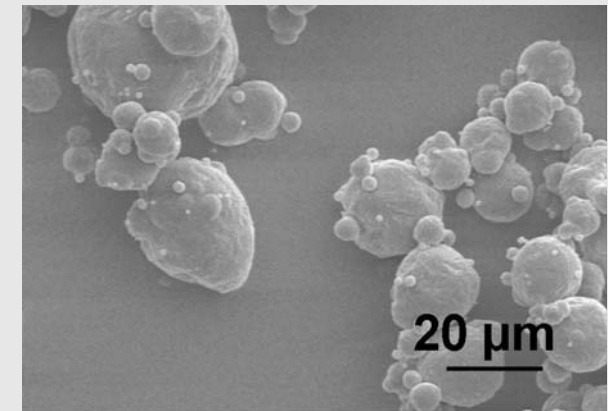
Carnaubawachs



Reiswachs

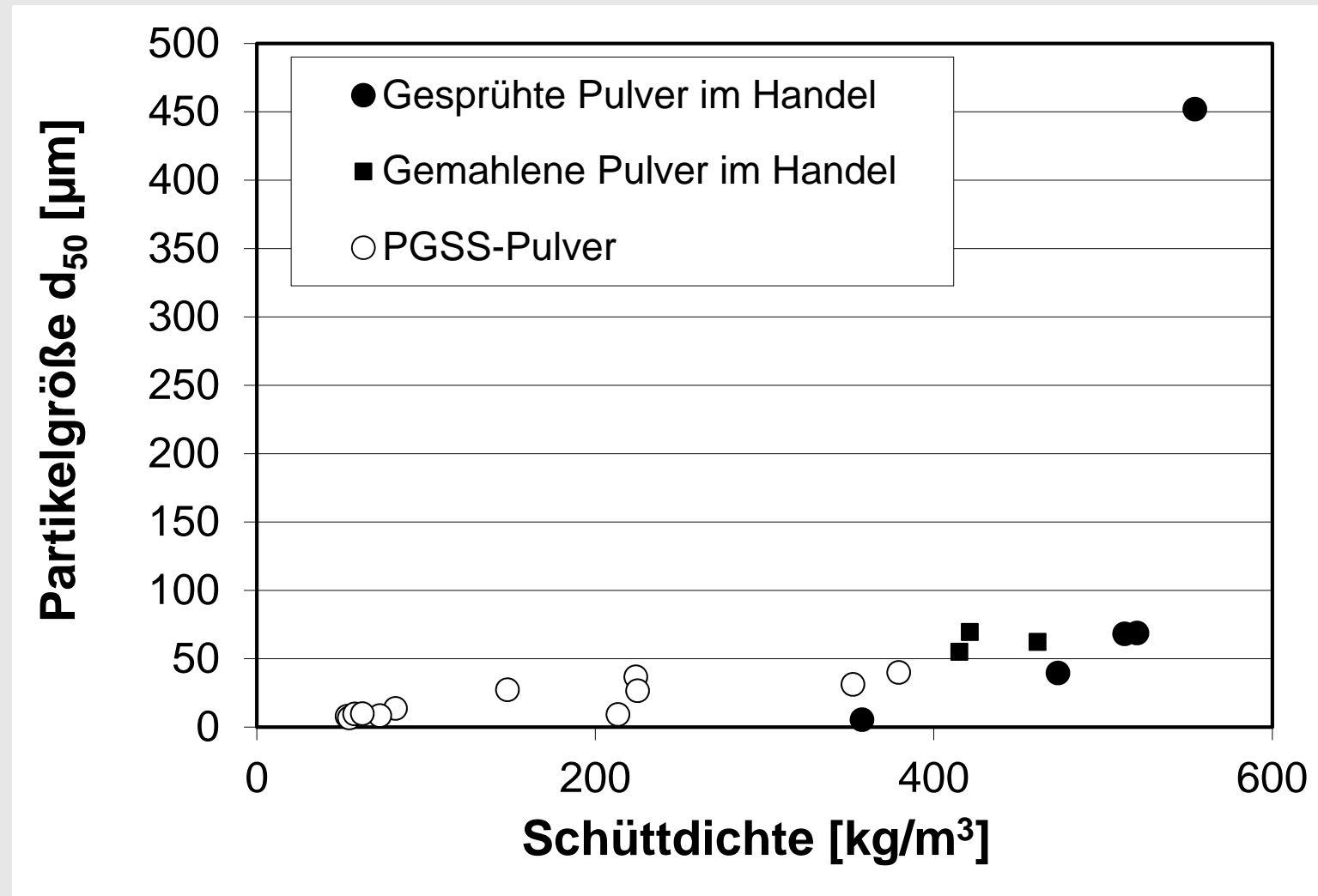


Sonnenblumenwachs



Unterschiedliche Partikeleigenschaften (größere Oberflächen) bei verschiedenen Biowachsen möglich!

CARNAUBAWACHS

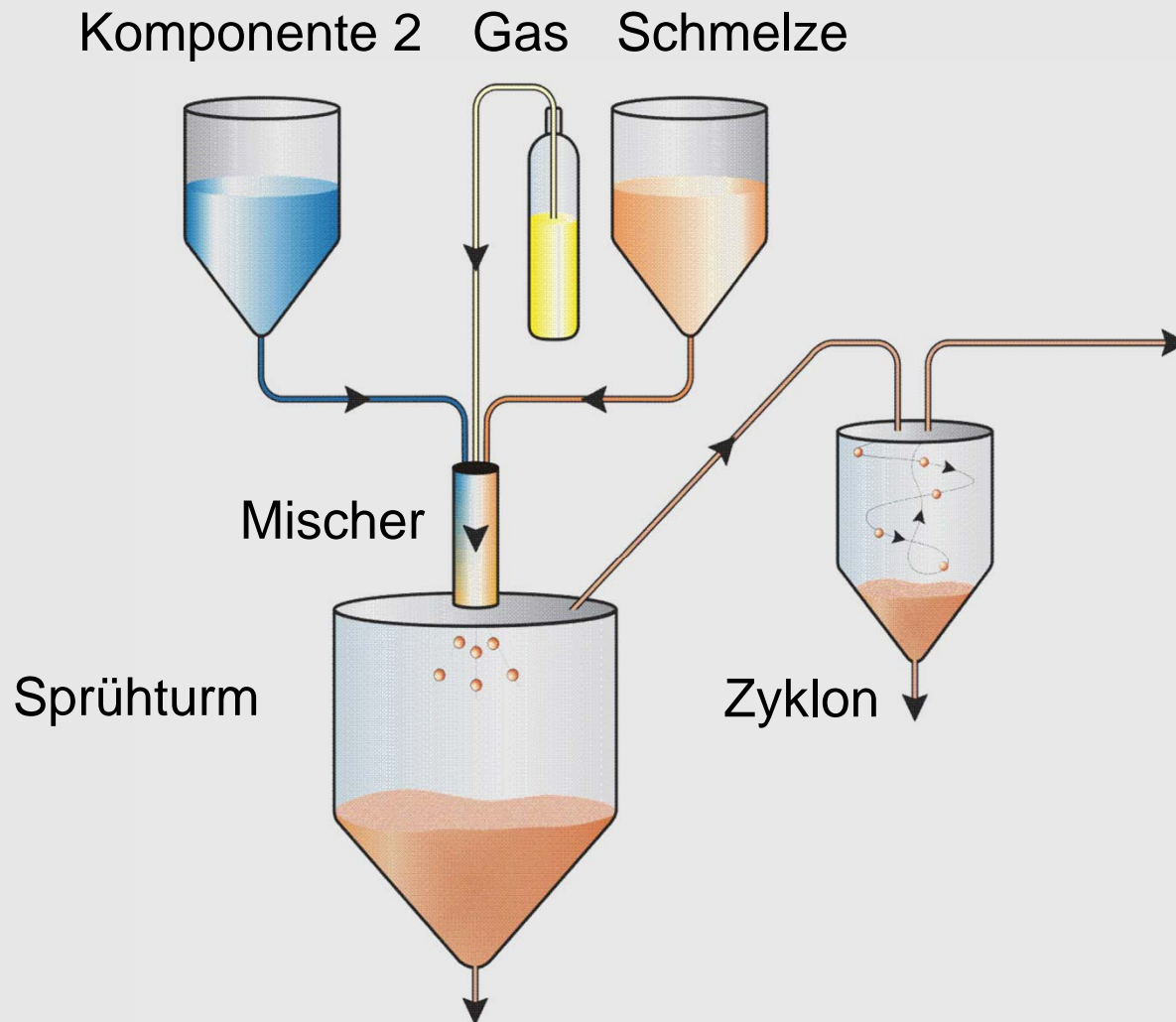


Andere Partikelgrößen und Schüttdichten möglich!

- Wachse als Trägerstoff für Nanopartikel (Kunststoffindustrie)
- Wachs als Trägerstoff für Aluminiumdioxid (Keramikindustrie)
- Wachs zur Verkapselung von Süßstoff (Lebensmittelindustrie)

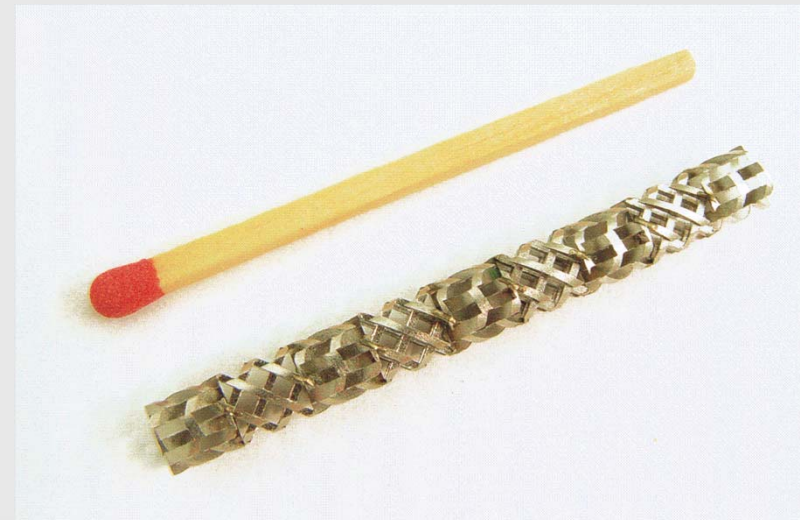


KOMPOSITHERSTELLUNG MIT HOCHDRUCKVERFAHREN



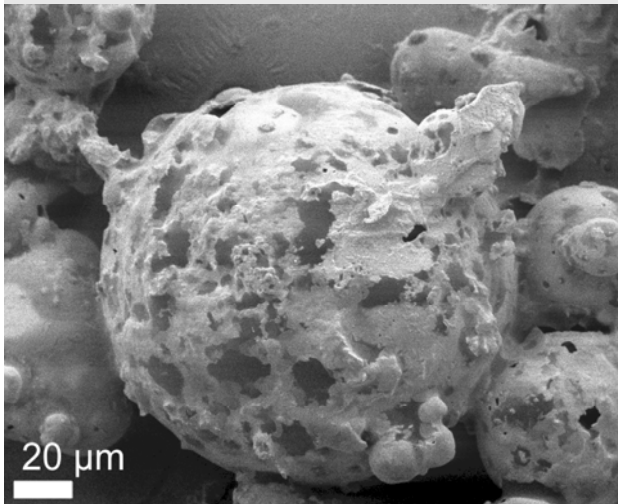
Komponente 2:

- Flüssigkeit
- Nanopartikel
- Reaktionspartner
- unmischbare Schmelze
- mischbare Schmelze

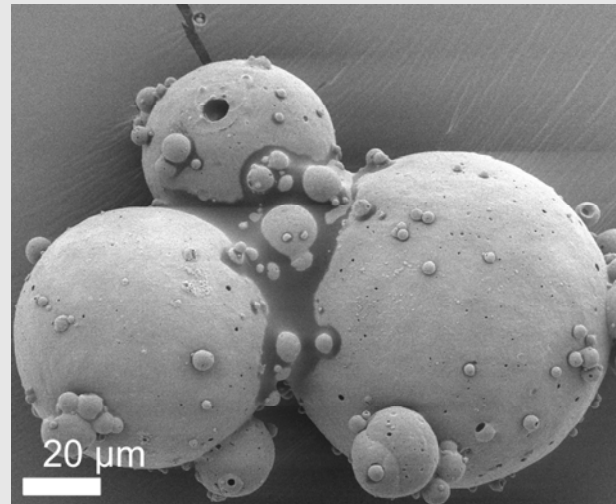




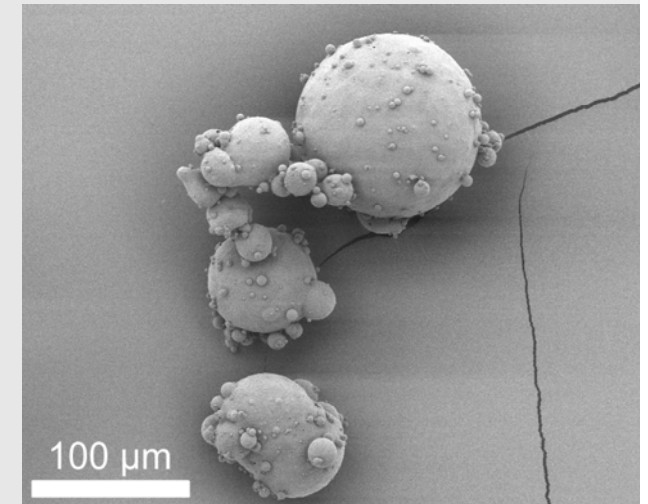
KOMPONENTE 2 = FLÜSSIGKEIT



64 Gew.-%,
Kapillarflüssigkeit

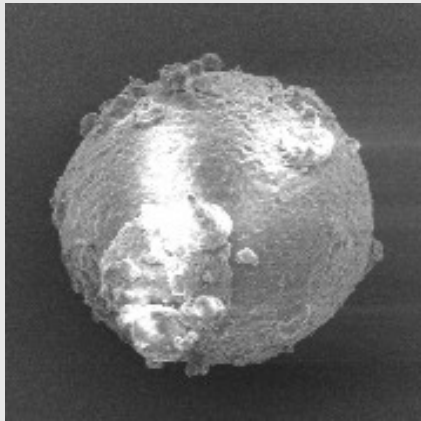


57 Gew.-%,
Zwickelflüssigkeit

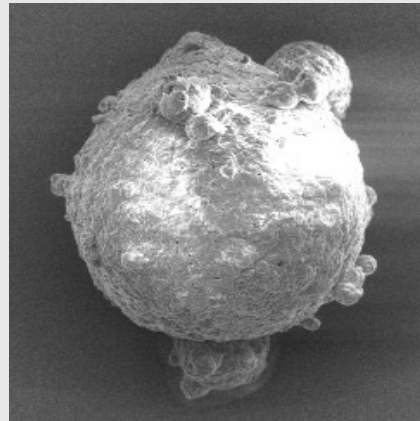


49 Gew.-%
Gekapselte Flüssigkeit

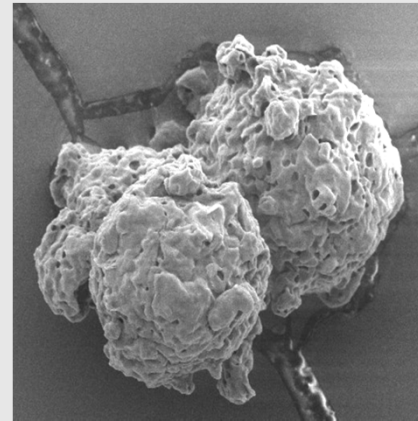
KOMPOSITE - FETTVERKAPSELTES WASSER



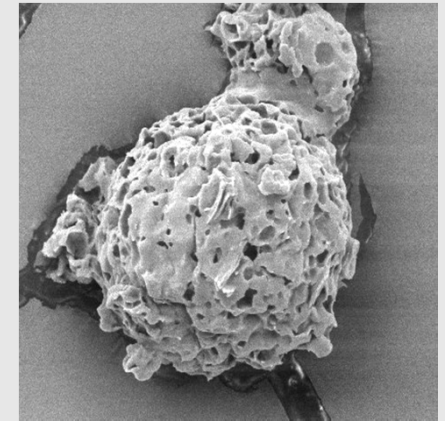
10 %



30 %



50 %

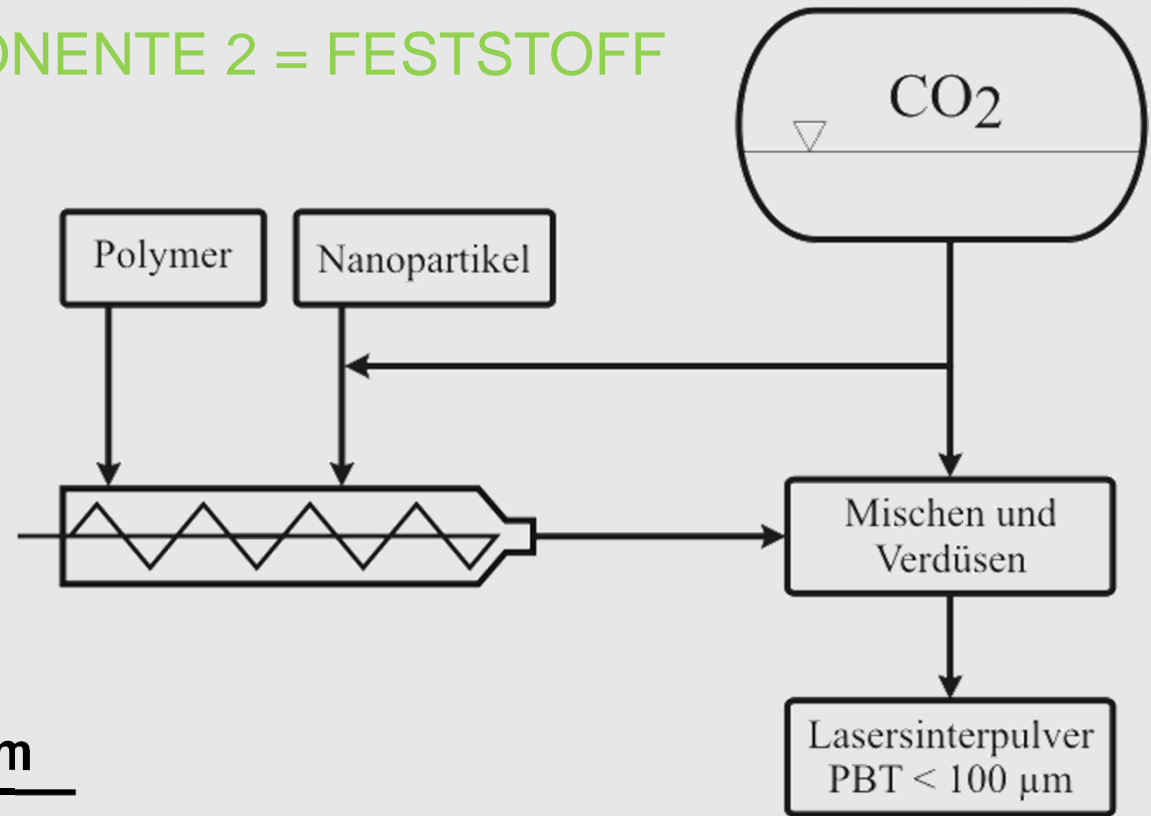
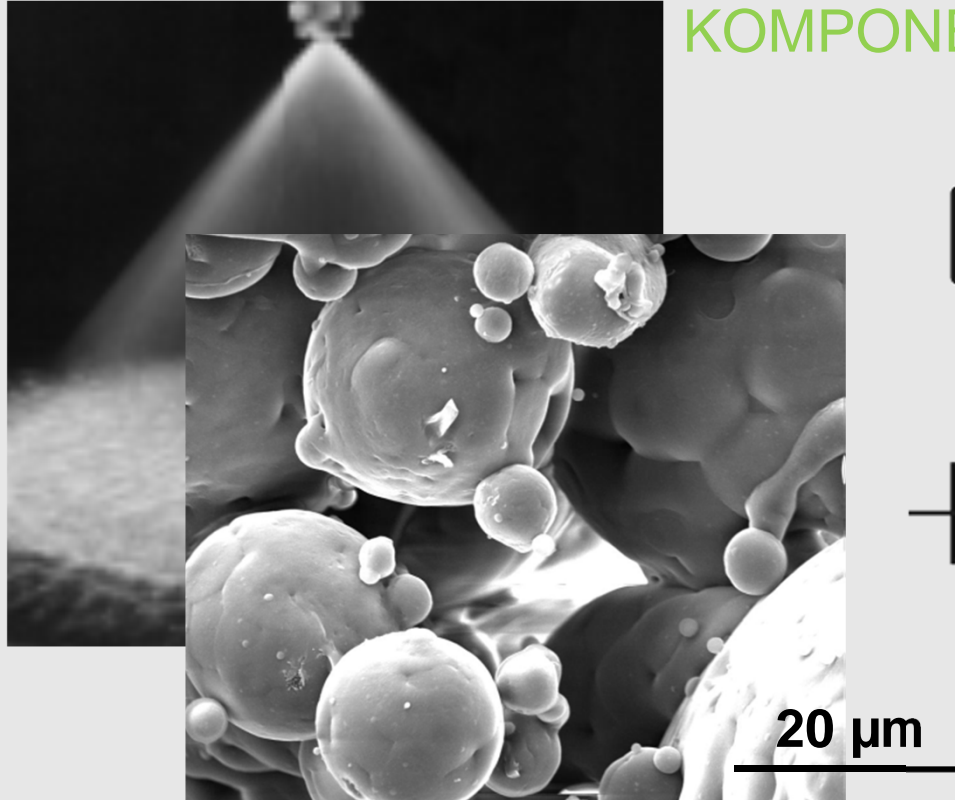


60 %

➔
Zahl der Mikroporen steigt mit steigendem Wassergehalt

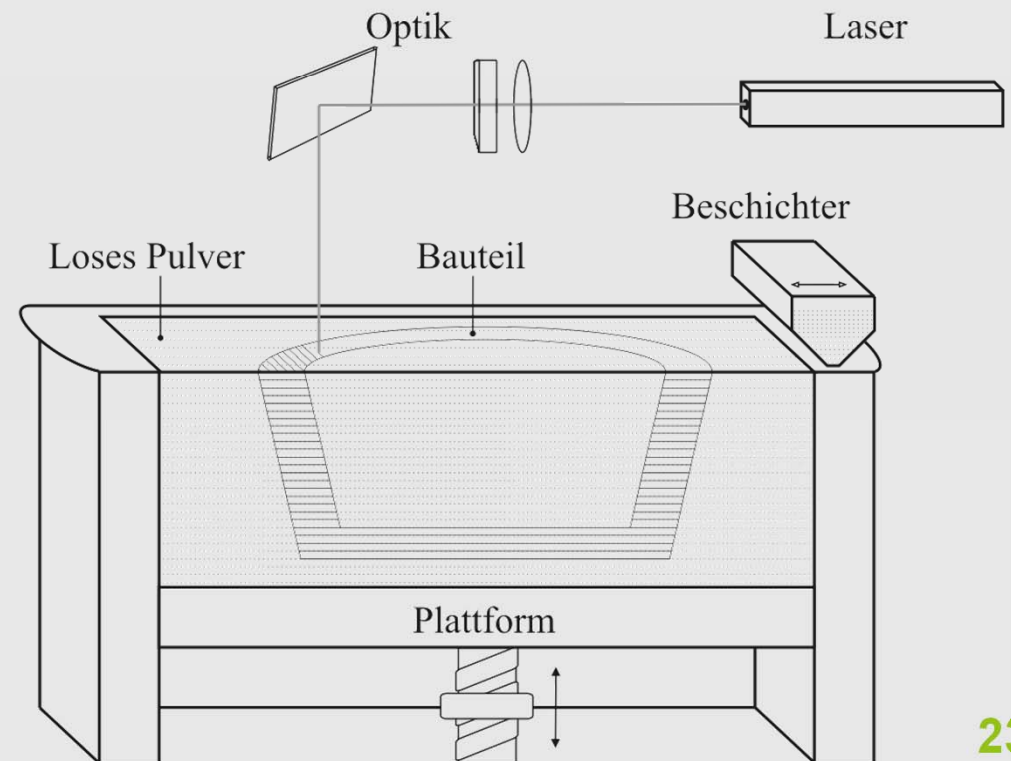
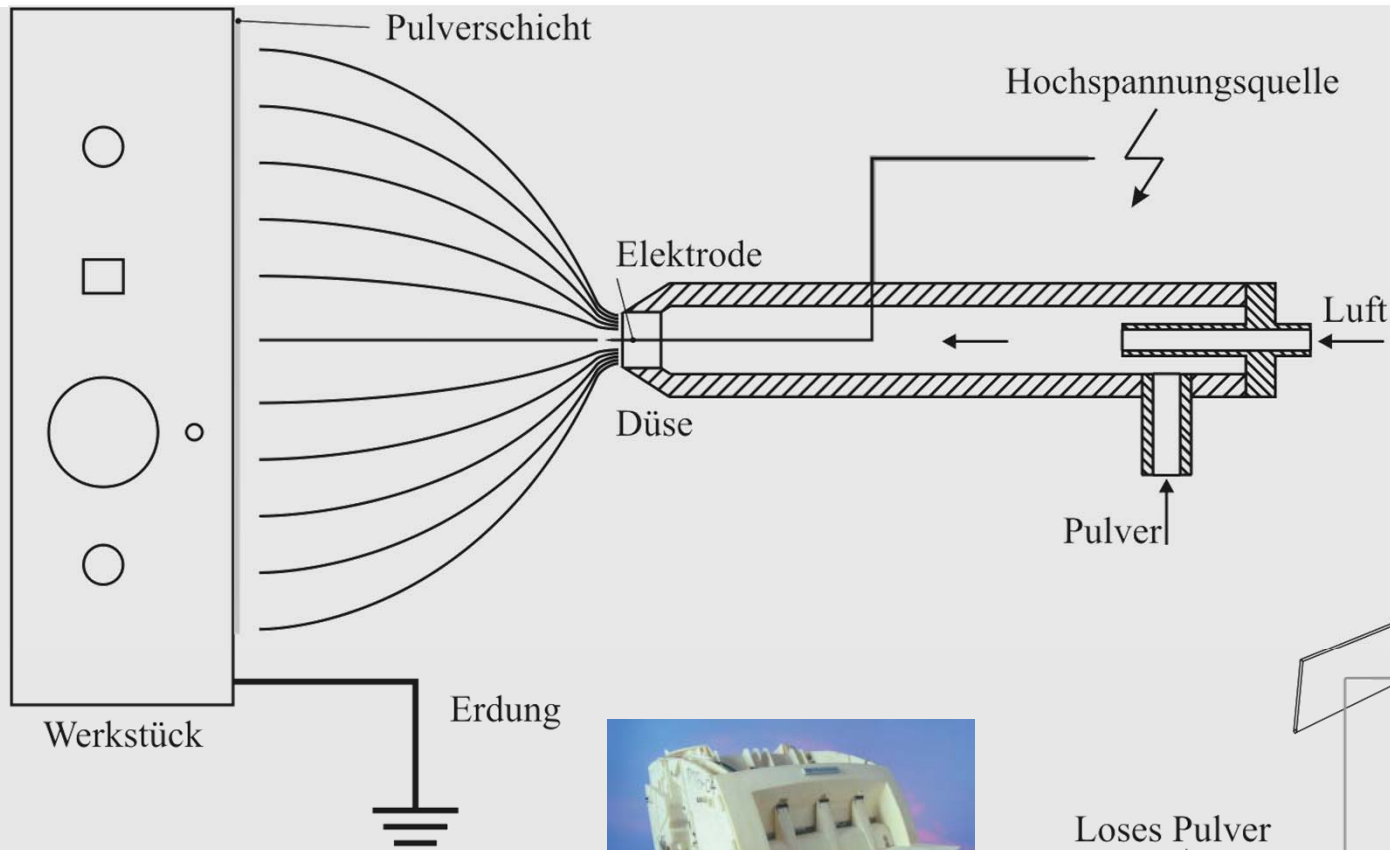


KOMPONENTE 2 = FESTSTOFF

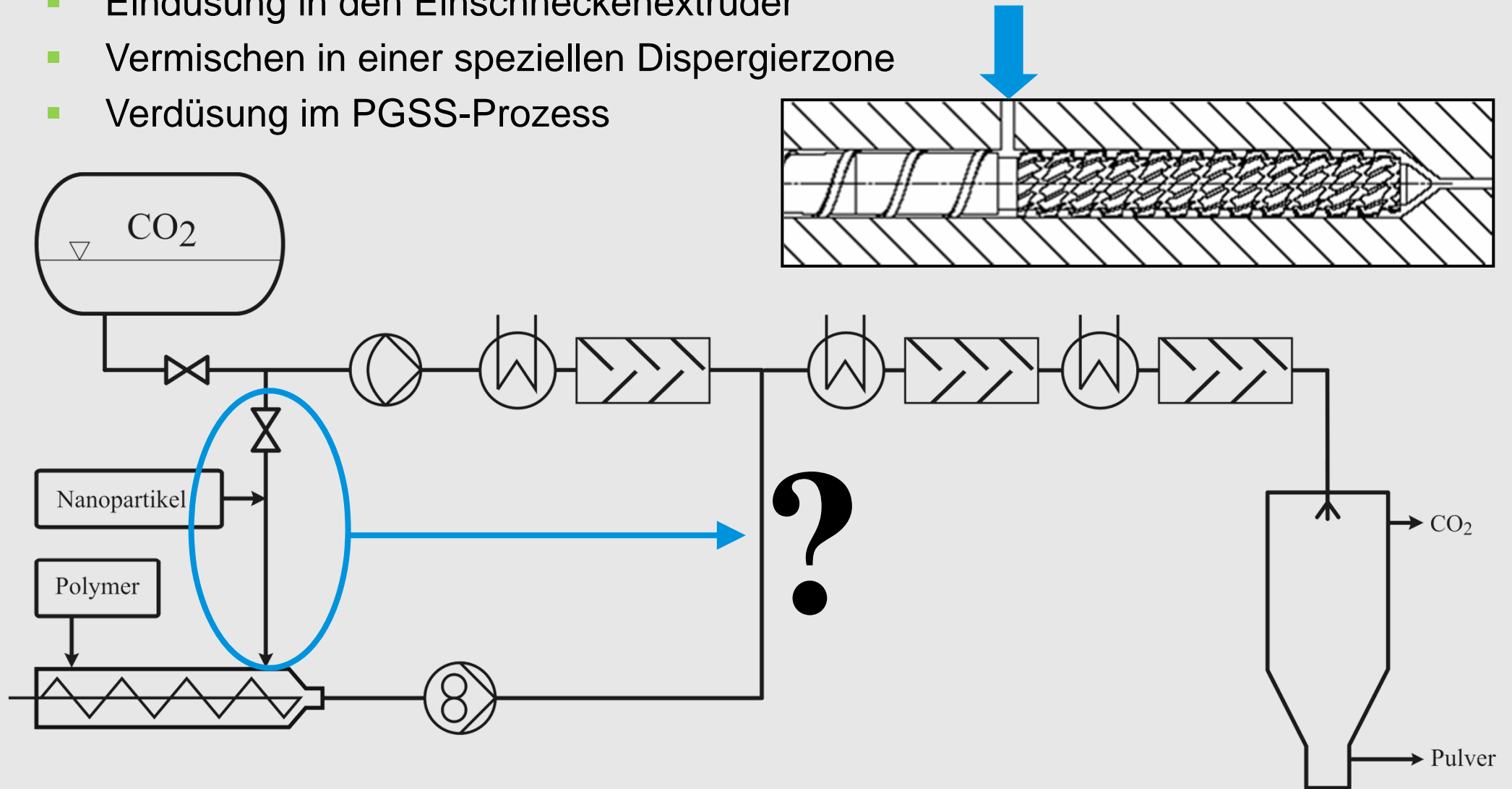


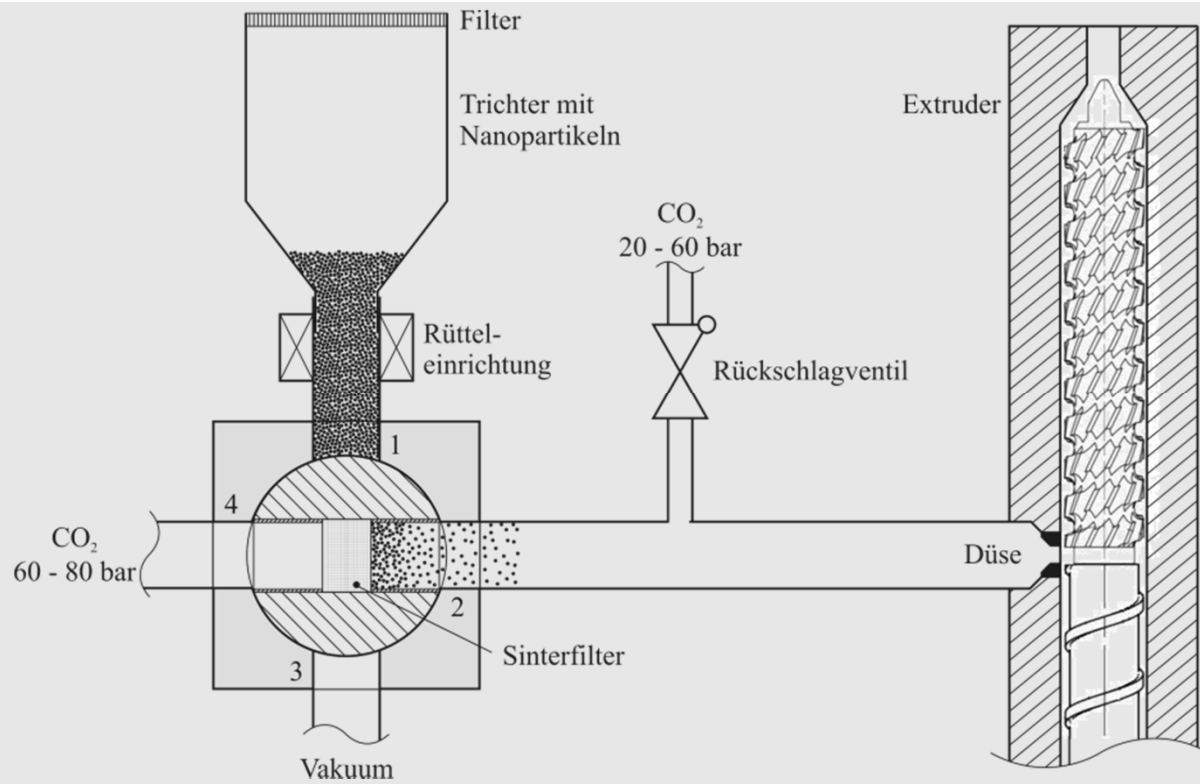
Entwicklung eines Schmelze-Mischprozesses mit angeschlossener Pulverproduktion unter Verwendung von überkritischem CO₂

Polybutylenterephthalat (PBT) - Zinkoxid (ZnO) - Nanoclay (Schichtsilikat)

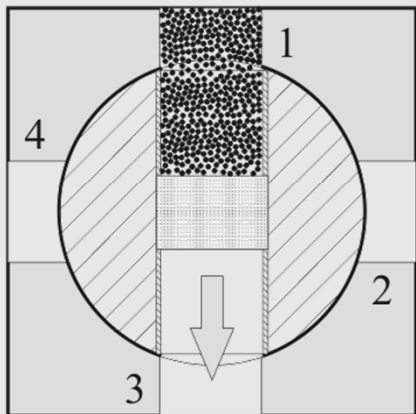


- Dosierung der Nanopartikel in einen CO₂-Strom
- Eindüsung in den Einschneckenextruder
- Vermischen in einer speziellen Dispergierzone
- Verdüsung im PGSS-Prozess

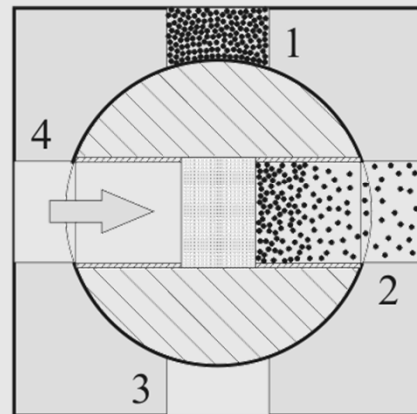




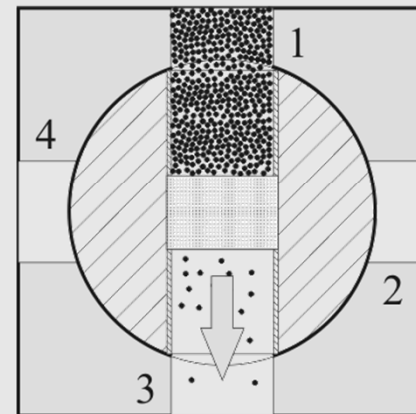
Position 0°



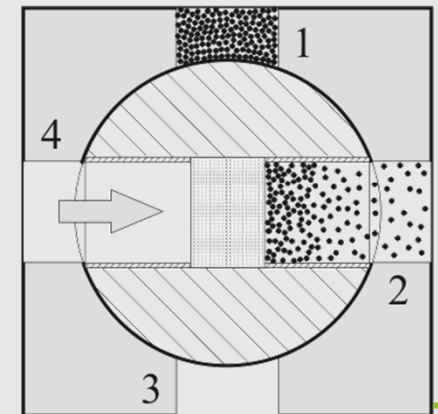
Position 90°

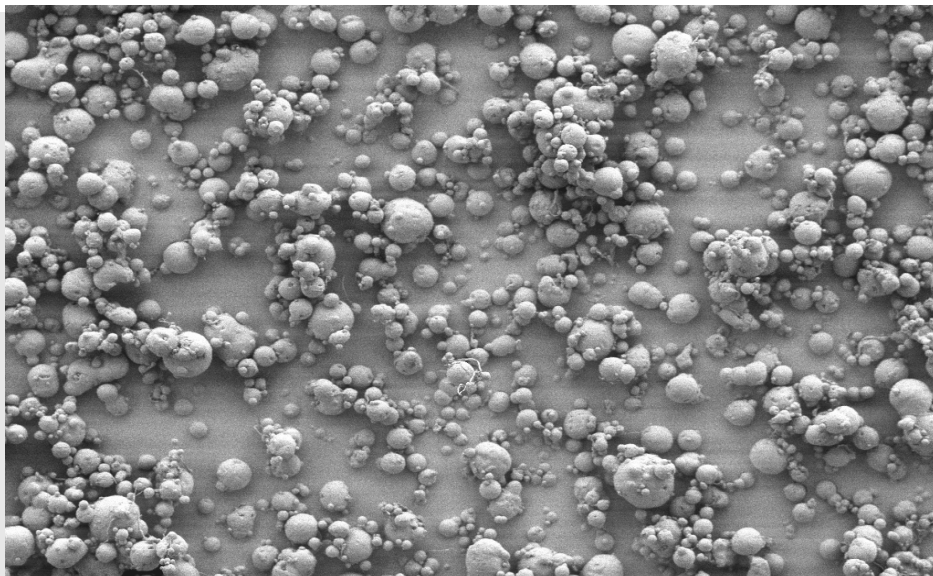


Position 180°

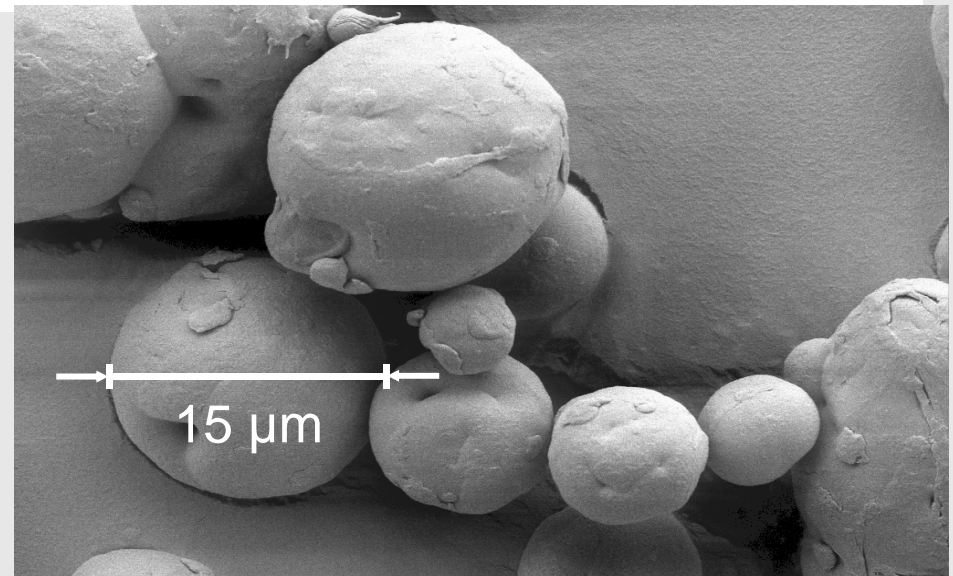


Position 270°

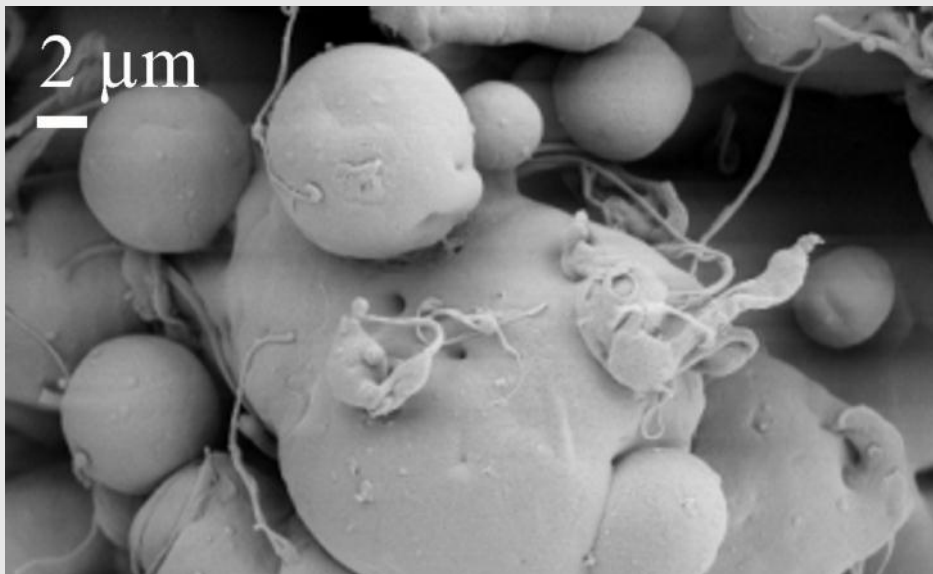




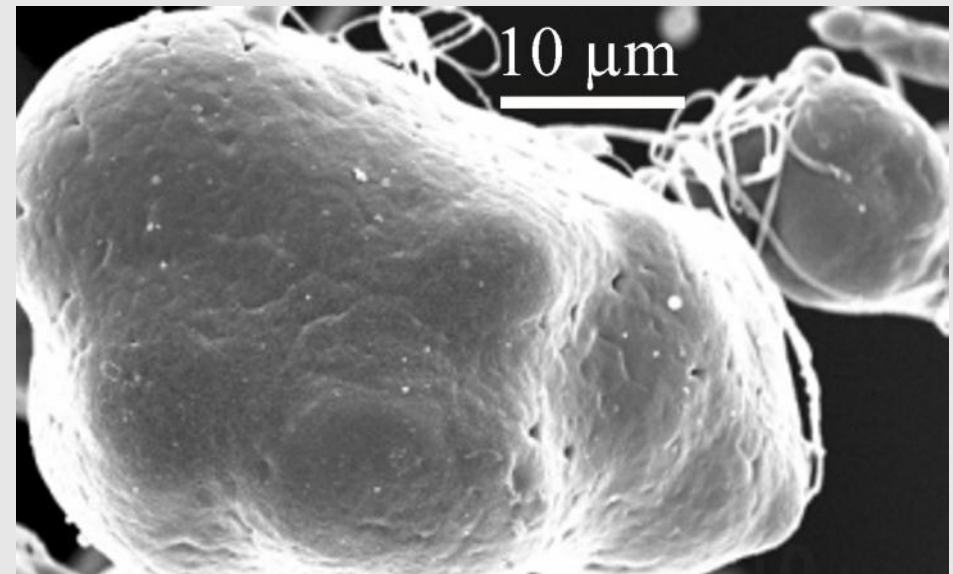
sphärische Partikel



$d(90) < 100 \mu\text{m}$



3% Zinkoxid

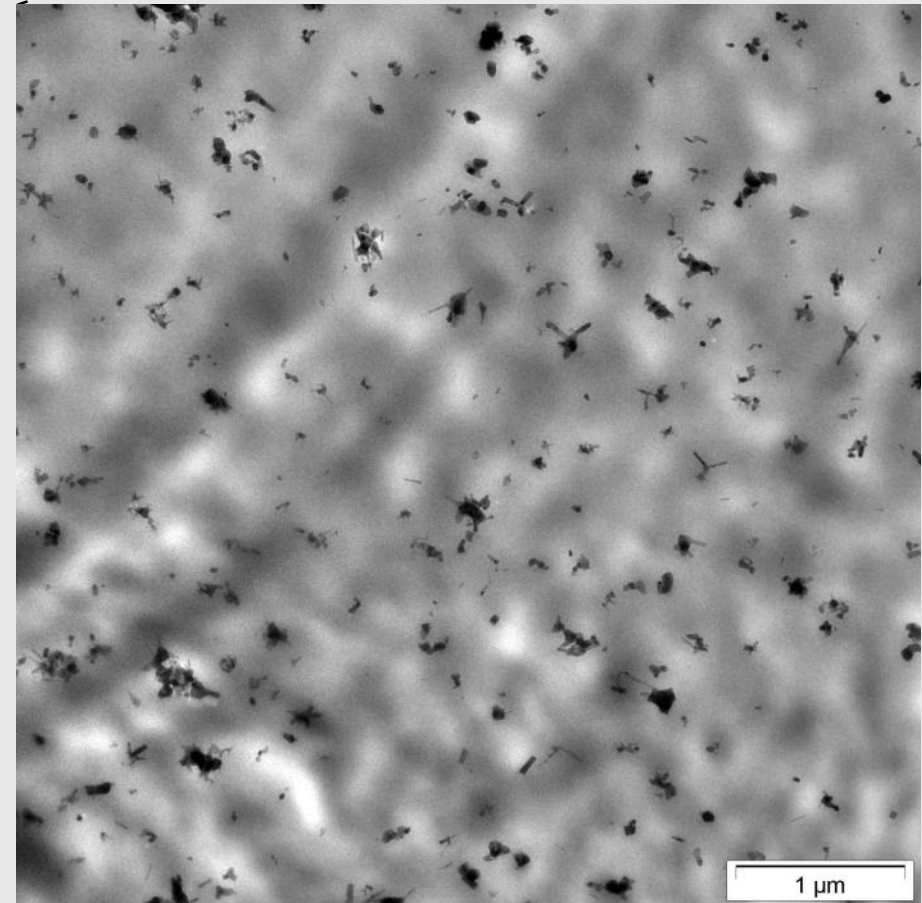
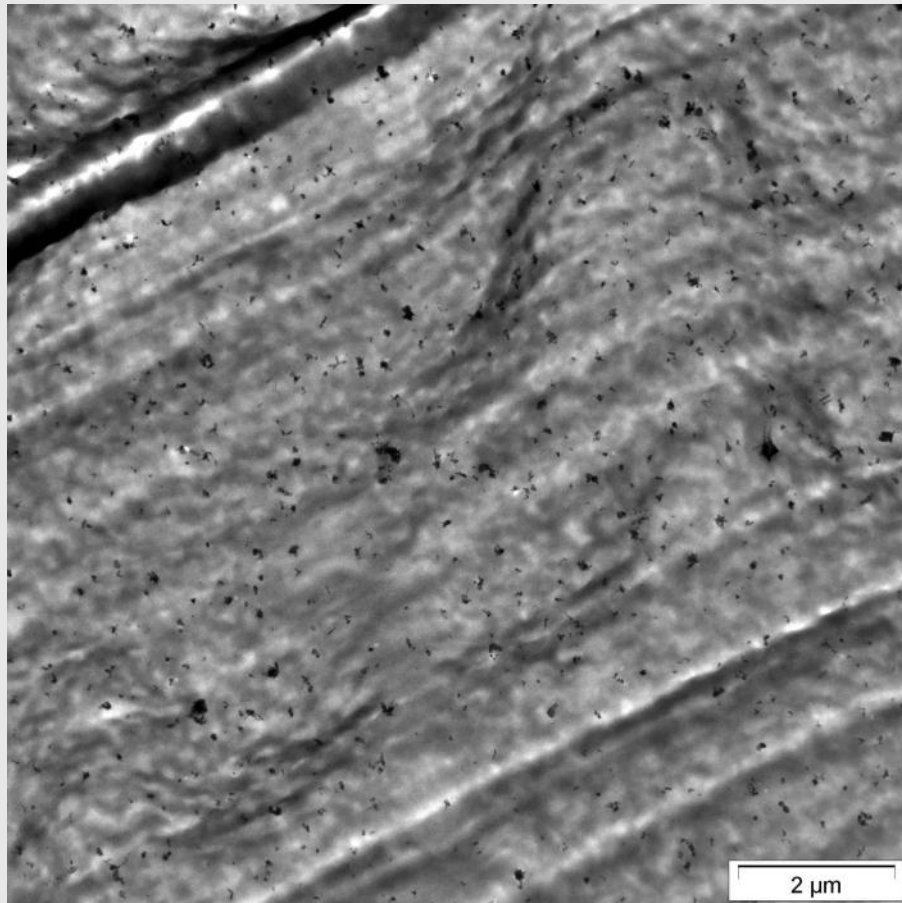
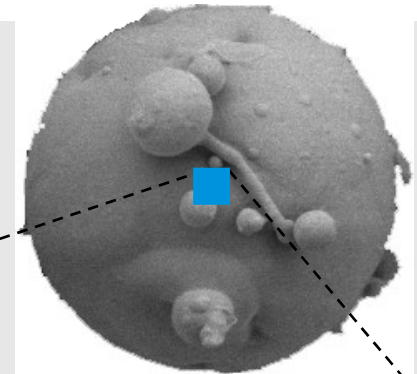


3% Nanoclay

50 μm Partikel

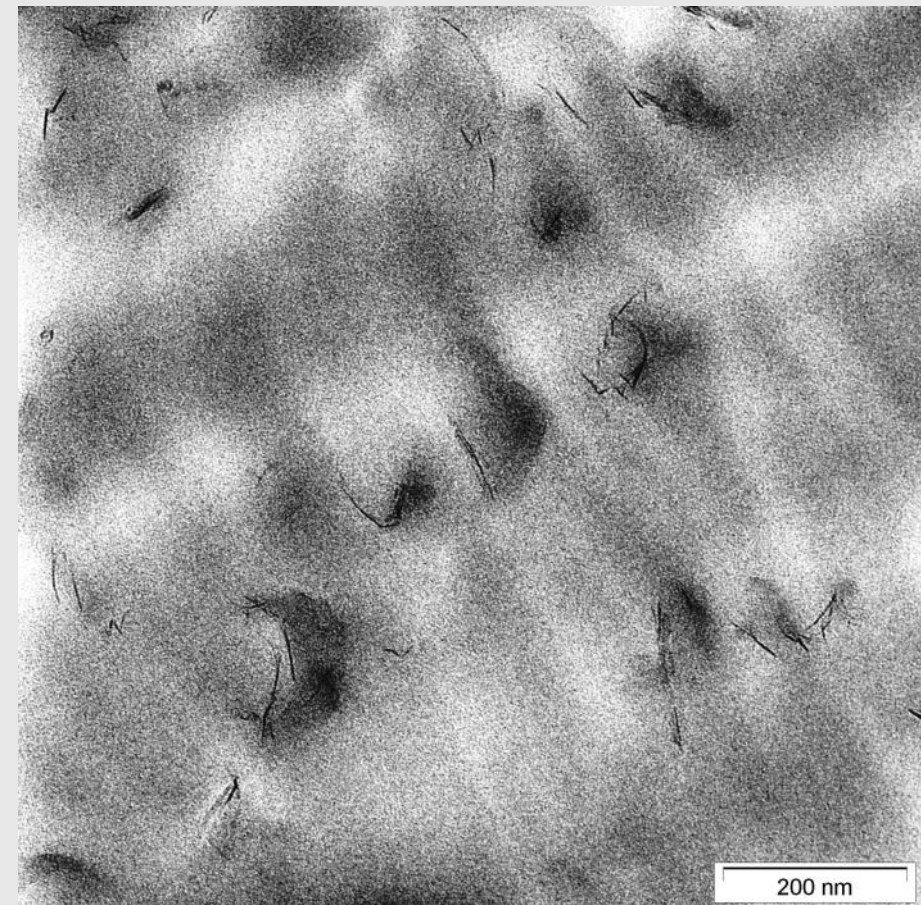
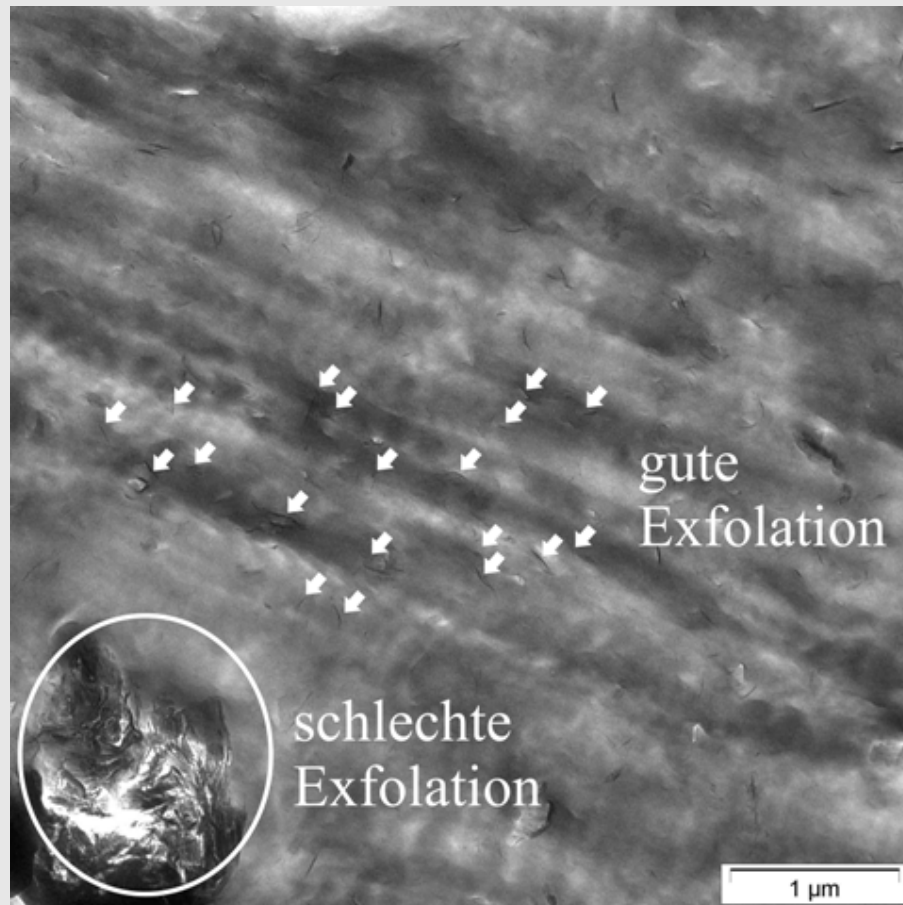
PBT UND ZINKOXID

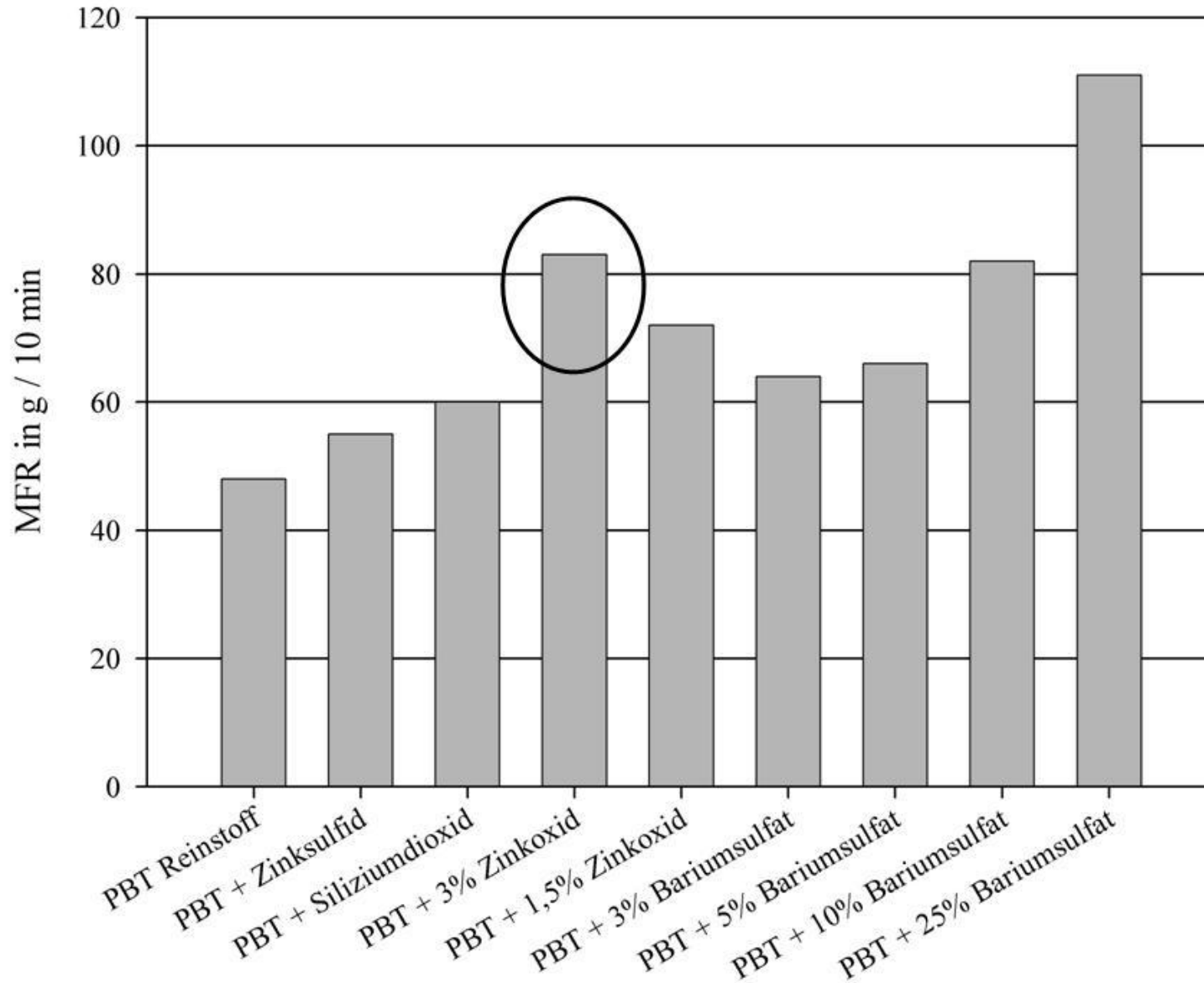
- TEM-Aufnahmen: Blick in einen einzelnen Partikel
- Silhouetten einzelner Nanopartikel sichtbar
- sehr gute Vereinzelnung und Dispersion

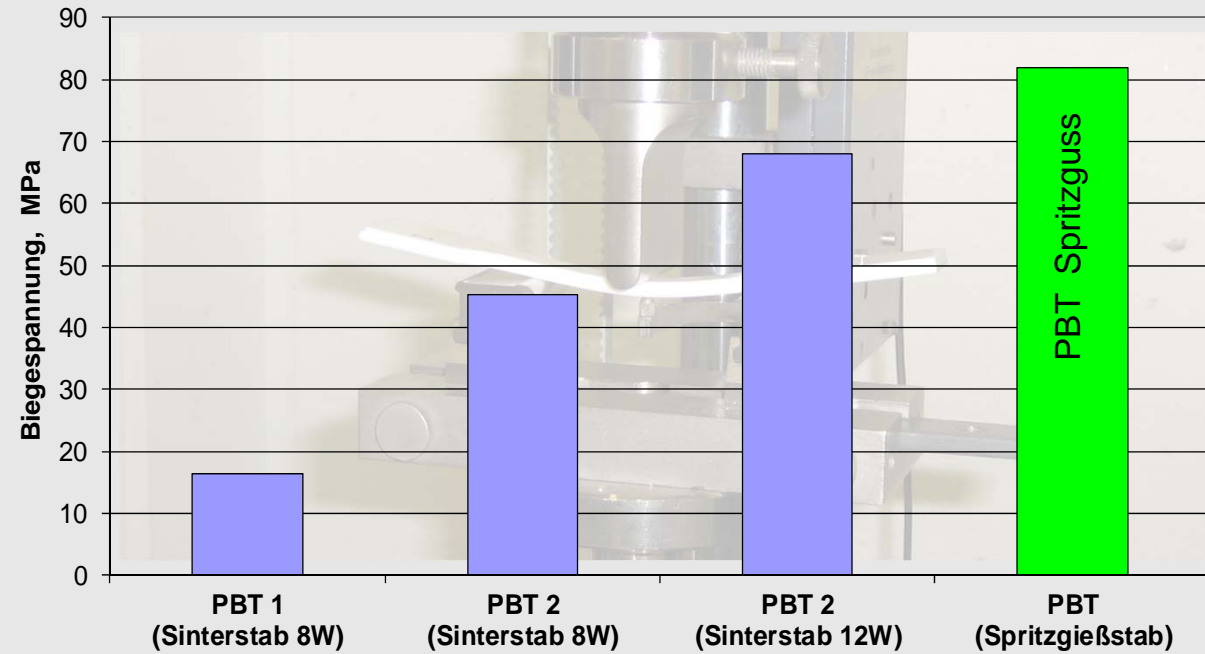


PBT UND NANOCCLAY

- TEM-Aufnahmen: Blick in einen einzelnen Partikel
- Silikatschichten als dünne Linien sichtbar
- gut exfoliierte Bereiche sowie Agglomerate sichtbar

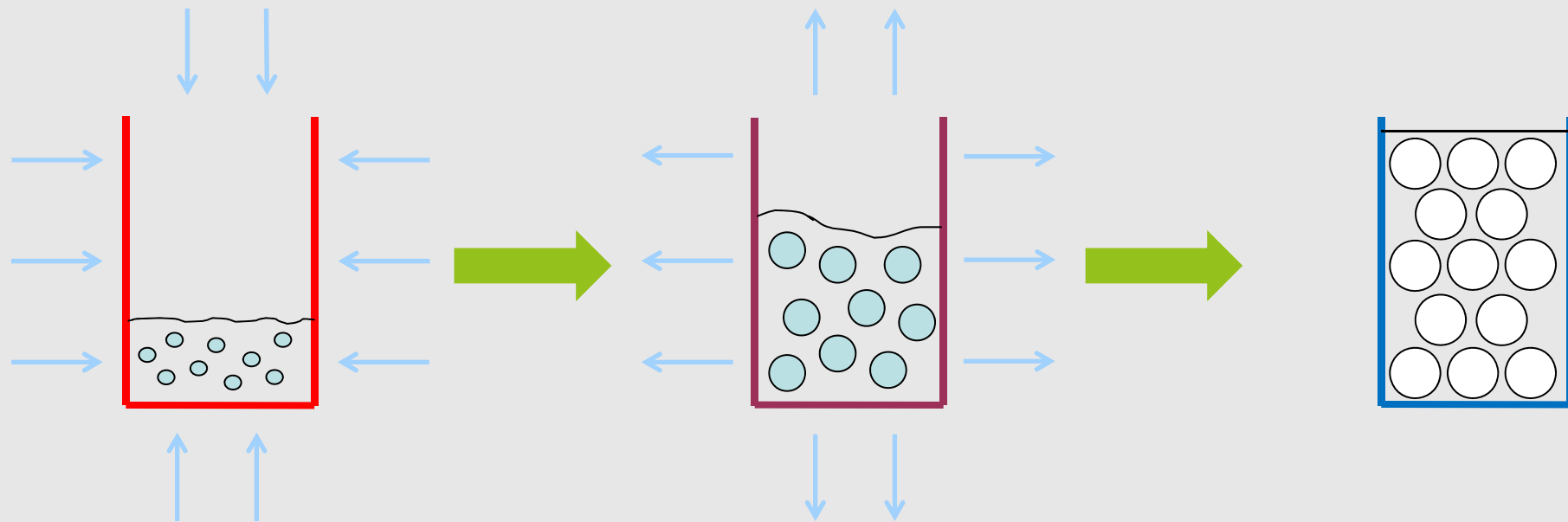






PBT 1: ohne Nanopartikel
PBT 2: mit Nanopartikeln

- Erzeugung von geschäumten Biopolymeren unter Verwendung von verdichtetem Kohlendioxid



Mischen von
Polymer und
Treibmittel

Ausgasen des
Treibmittels,
Polymerexpansion

Stabilisieren des
Schaums durch
Abkühlen

- Glasübergang (DSC):

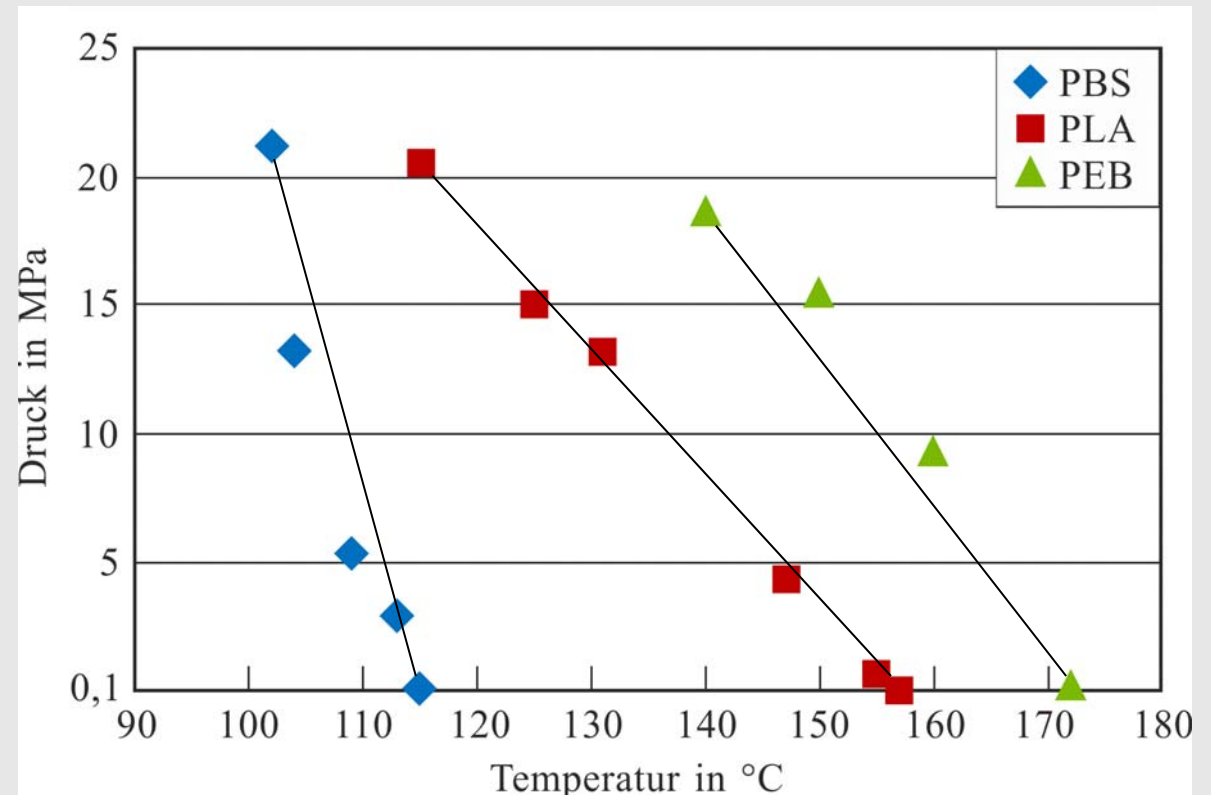
- PBS = -36 °C
- PLA = 60 °C
- PEB = 61 °C

- Schmelzbereich (DSC):

- PBS = $105 - 116\text{ °C}$
- PLA = $148 - 160\text{ °C}$
- PEB = $164 - 173\text{ °C}$

- Absenkung der mittl. Schmelztemperatur durch CO_2 (Sichtzelle):

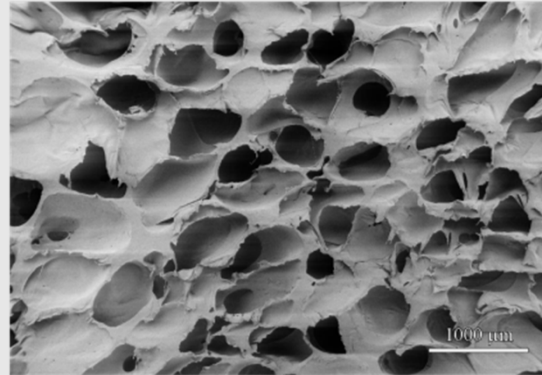
- PBS = 15 K
- PLA = 42 K
- PEB = 32 K



SCHÄUMEN MIT CO₂

115 °C, 30 MPa

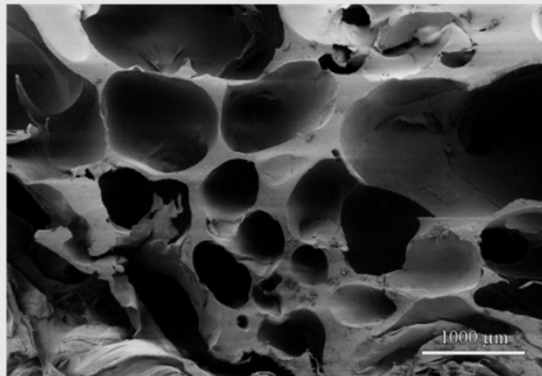
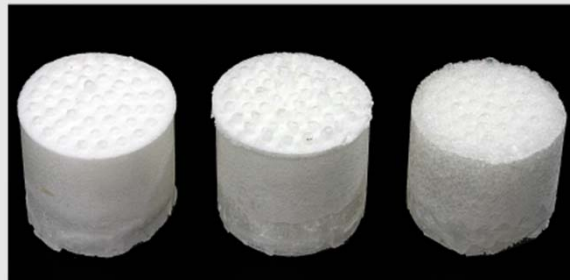
PBS



kleine Poren

137 °C, 30 MPa

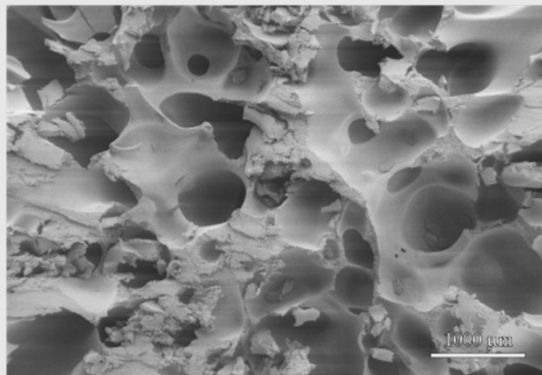
PLA



große Poren

145 °C, 30 MPa

Blend

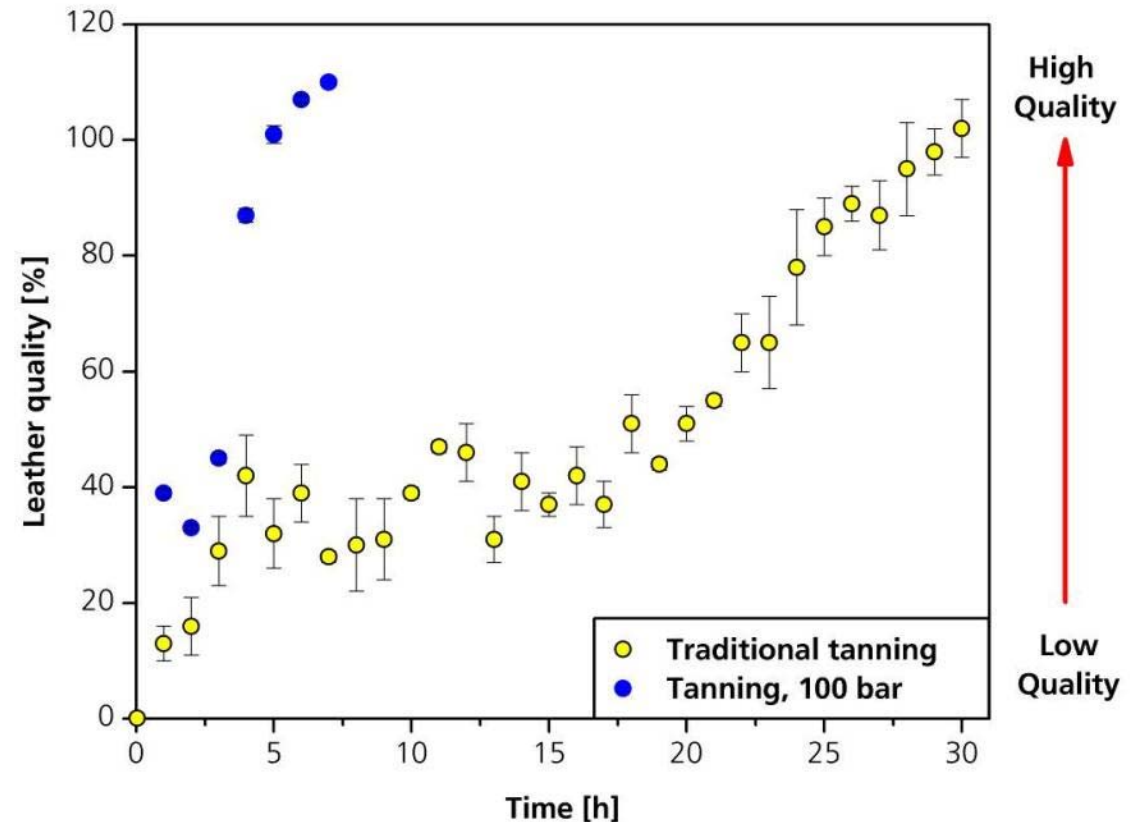


teilw. Bruch der Struktur

60 30 5 min

ZEITERSPARNIS BEI DER LEDERVERARBEITUNG

- Vergleich der Cr-III-Gehalte
- Reduzierung der Gerbzeit um Faktor 6 (Cr / 30 auf 5 h)
- AI zeigt ähnliche Ergebnisse



LABOR- (63 ML) TECHNIKUM-(20 L) PILOT-MAßSTAB (1 700 L)

- Gerben in rotierenden Trommeln
 - Flüssiges CO₂ bei 30 bis 60 bar anstatt Luft
 - Substitution von Wasser
 - kein freies Chrom
 - pH Kontrolle durch Druck
- Patente
 - DE 195 07 572 A1
 - 10 2009 018 232.2-43



1700 Liter Pilot Anlage bei Fraunhofer UMSICHT

HOCHDRUCKVERFAHREN ERMÖGLICHEN

- die Pulverisierung von Reinstoffen
- die Herstellung von Kompositen
- die Entwicklung von Controlled-Release-Systemen

- die Veränderung der Korngrößen
- die Veränderung der Morphologien
- eine temperaturschonende Verarbeitung
- eine Verarbeitung in Inertatmosphäre

- das Schäumen und Imprägnieren von Werkstoffen

- Stefan Pollak
- Sulamith Frerich
- Sebastian Pörschke
- Manfred Renner
- zahlreiche stud. Mitarbeiter
- Evonik Industries
- Fraunhofer Umsicht



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

DFG Deutsche
Forschungsgemeinschaft

AIF ALLIANZ
INDUSTRIE
FORSCHUNG