

**Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von
ebenen Polysiloxan-Netzwerken und strömungsindizierter
Deformation von Polysiloxan-Mikrokapseln im Scherfeld**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Chemie

der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Ivanka A. Koleva

Dortmund 2012

„Wer nichts wagt, der darf nichts hoffen“

F. Schiller

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2007 bis Oktober 2011 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Winter

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2012

Meinen besonderen Dank richte ich zuerst an Prof. Dr. H. Rehage für die Überlassung der sehr interessanten Themenstellung, für seine Betreuung, die ständige Unterstützung und vielen wertvollen Anregungen, die die Anfertigung dieser Dissertation ermöglicht haben.

Herrn Prof. R. Winter danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. R. Große danke ich herzlich für die Durchsicht und die konstruktive Kritik an dieser Arbeit.

Herrn Ali Fent von der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie (TU Dortmund) gilt mein besonderer Dank für die Unterstützung beim Aufbau der Steuerung der Strömungszelle, sowie für die sehr große Hilfsbereitschaft bei der Lösung anderer technischer Probleme.

Herrn Holger Konopka von der Feinmechanikwerkstatt des Fachbereichs Chemie (TU Dortmund) danke ich besonders sowohl für die Unterstützung bei der Lösung vieler Fragestellungen und die Konstruktion der Messgeometrie. Weiterhin danke ich Herrn Günther Senftleben und Herrn Markus Weste für die Hilfe bei der Lösung vieler auftretender Probleme sowie beim Aufbau von Apparaturen im Laufe meiner Arbeit.

Bei Herrn Klaus Langner von der Mechanikwerkstatt der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen (TU Dortmund) bedanke ich mich herzlich für die Hilfe bei der Konstruktion und dem mechanischen Aufbau der Zylinder-Geometrie.

Der Rechnergruppe der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen (TU Dortmund) und Herrn Evgeni Ivanov gilt mein besonderer Dank für die Unterstützung bei der Lizenzerteilung der LabVIEW Software und der Erstellung des Programms.

Frau Dr. Evelin Schmitte, Frau Dipl. Chem. Emilia Hiltz und Herr MSc. Zhao Chen danke ich herzlich für die vielen Tipps beim Korrekturlesen sowie für die gute Zusammenarbeit.

Bei Frau Christine Webrink bedanke ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre und Unterstützung bei vielen Messungen. Herrn Jens Beneken bin ich für die Hilfe bei zahlreichen technischen Problemen und beim Apparaturaufbau sehr dankbar. Allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei Frau B. Sc. Sarah Demand und Frau B. Sc. Monika Pella bedanke ich mich für die gemeinsame Bearbeitung einiger Aspekte dieser Arbeit.

Herrn Dipl.-Lab. Chem. Gerhard Schaldach vom Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen (TU Dortmund) bin ich besonders dankbar für die gemeinsame Durchführung der Laserbeugungsmessungen.

Frau Monika Meuris (ZEMM, TU Dortmund) gilt mein besonderer Dank für die Durchführung der TEM-Messungen. Bei Frau Kathrin Kissing vom Lehrstuhl für Fluidmechanik (TU Dortmund) bedanke ich mich für die Wasserkonzentrationsbestimmung mittels Karl-Fisher-Titration.

Ein großes Dankeschön geht an meinen Freund, der wichtigste Mensch in meinem Leben, der mich ständig durch seine Liebe unterstützt (обичам те мое Съкровище).

Zuletzt bedanke ich mich sehr herzlich bei allen meinen Freunden, meinen Eltern und meiner Schwester, die trotz der großen Entfernungen mir immer mir viel Mut und Kraft gegeben haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Theoretische Grundlagen.....	3
2.1	Zweidimensionale Vernetzung.....	3
2.2	Ultradünne Modellmembranen.....	4
2.2.1	Polysiloxan-Modellmembranen.....	5
2.2.2	Mechanismus der Grenzflächenpolymerisation von OTS	5
2.2.2.1	Struktur der zweidimensionalen Filme	7
2.2.2.2	Einfluss unterschiedlicher Faktoren	9
2.2.3	Protein-Modellmembranen	11
2.2.3.1	Ovalbumin (OVA) und Rinder-Serum-Albumin (BSA).....	11
2.2.3.2	Vernetzung an der Wasser/Öl-Grenzfläche	11
2.3	Mikrokapseln	12
2.3.1	Verwendung.....	12
2.3.2	Herstellungsmethoden.....	13
2.3.2.1	Methodenüberblick	13
2.3.3	Freisetzungsmechanismen.....	15
2.4	Rheologie	15
2.4.1	Grundbegriffe der Rheologie	16
2.4.2	Scherrheologische Größen und Modelle	18
2.4.2.1	Scherrheologische Größen	18
2.4.2.2	Rheologische Modelle	19
2.4.3	Scherrheologische Messungen	22
2.4.3.1	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA).....	23
2.5	Deformation von Mikrokapseln	25
2.5.1	Theoretische Modelle	25
2.5.1.1	Deformations- bzw. Orientierungsdynamik im linearen Scherfeld	25
2.5.1.2	Deformation im Zentrifugalfeld	37
3	Experimenteller Teil	40
3.1	Herstellung der Lösungen.....	40
3.1.1	Berechnung der Grenzflächenkonzentration	40
3.1.2	Vorbereitung der Lösungen zur Herstellung von Polysiloxanmembranen	40
3.1.2.1	Ebene Polysiloxannetzwerke	41
3.1.2.2	Polysiloxanmikrokapseln	41
3.1.3	Vorbereitung der Lösungen für die Herstellung von Proteinmembranen	41
3.1.3.1	Ebene Proteinnetzwerke	42
3.1.3.2	Proteinmikrokapseln	42
3.2	Rheologische Messungen und Apparaturen.....	42
3.2.1	Zweidimensionales Scherrheometer	42
3.2.1.1	Polysiloxanmembranen	42
3.2.1.2	Proteinmembranen	43
3.3	Herstellung von Mikrokapseln.....	43

3.3.1	Herstellung von Polysiloxanmikrokapseln	43
3.3.2	Herstellung von Proteinmikrokapseln	44
3.3.3	Die optische Strömungszelle (das Rheoskop).....	45
3.3.3.1	Stabilitätskriterien eines linearen Scherfeldes	45
3.3.3.2	Optimierung des mechanischen Aufbaus	47
3.3.3.3	Berechnung der Scherrate im Spalt	49
3.3.3.4	Steuerung der optischen Strömungszelle	51
3.3.3.5	Auswertungssoftware zur Konturanalyse	51
3.3.3.6	Korrekturen	53
3.3.3.7	Durchführung der Messungen	53
3.3.4	Spinnig-Drop Apparatur	54
3.3.5	Ergänzende Messungen	55
3.3.5.1	Viskositätsmessungen	55
3.3.5.2	Dichtemessungen	56
3.3.5.3	Video-Kontrastverstärkende Mikroskopie (VEC-Mikroskopie)	56
3.3.5.4	Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	56
3.3.5.5	Bestimmung der Größenverteilungen der Polysiloxanmikrokapselsuspensionen	57
3.3.5.6	Wasserbestimmung mittels volumetrischer Karl-Fischer Titration	57
3.3.5.7	Laserbeugung	58
3.3.5.8	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	58
3.3.5.9	Grenzflächenspannungsmessungen	59
4	Ergebnisse und Diskussion	60
4.1	Wahl der Parameter	60
4.2	Mechanische Eigenschaften von ebenen Polysiloxannetzwerken	60
4.2.1	Wahl der wässrigen Phase	60
4.2.2	Einfluss des Lösungsmittels	62
4.2.2.1	Polymerisation in Lösungsmittelgemischen	63
4.2.2.2	Polymerisation in para-Xylol	71
4.2.2.3	Einfluss von öllöslichen Zusätzen	74
4.3	Mechanische Eigenschaften von ebenen Proteinmembranen	83
4.3.1	Ovalbumin (OVA)-Membranen	83
4.3.2	Rinderserum Albumin (BSA)-Membranen	85
4.4	Größenverteilungen der monodispersen Mikrokapselsuspensionen	86
4.4.1	Polysiloxanmikrokapseln	86
4.4.2	Proteinmikrokapseln	90
4.5	Deformation von Mikrokapseln im Scherfeld	91
4.5.1	Deformation von niedrigviskosen Polysiloxanmikrokapseln	91
4.5.1.1	Lösungsmittelwassergehalt $0,0058 \pm 0,0002$ %	91
4.5.1.2	Lösungsmittelwassergehalt $0,0127 \pm 0,0045$ %	111
4.5.1.3	Scherinduzierte Faltenbildung	121
4.5.2	Vergleich des Amplitudenverlaufs unterschiedlicher Mikrokapseln	124
4.5.3	Deformation von hochviskosen Polysiloxanmikrokapseln	126
4.5.3.1	Viskositätsverhältnis $\lambda = 0,13$	126
4.5.3.2	Viskositätsverhältnis $\lambda \approx 1,34$	132

4.5.4	Scherinduzierte Deformation von Proteinmikrokapseln.....	136
4.5.5	Hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen zwei Mikrokapseln	138
4.6	Deformation von Mikrokapseln im Zentrifugalfeld.....	139
4.6.1	Deformation von niederviskosen Mikrokapseln	139
4.6.2	Deformation von hochviskosen Mikrokapseln	144
4.6.2.1	Deformation von Mikrokapseln mit $\lambda = 0,13$	144
5	Zusammenfassung.....	147
6	Summary	149
7	Ausblick.....	151
8	Anhang	152
8.1	Anhang zum experimentellen Teil.....	152
8.2	Anhang zum Ergebnisteil	154
9	Verzeichnis der Variablen.....	161
9.1	Lateinische Buchstaben	161
9.2	Griechische Buchstaben	161
9.3	Verzeichnis der Abkürzungen	162
10	Abbildungsverzeichnis	163
11	Literatur	168

1 Einleitung und Problemstellung

Mikrokapseln mit einer Größe von 1 μm bis 5.000 μm spielen in der Lebensmittelindustrie, Pharmazie und Kosmetikindustrie eine essentielle Rolle ^[1,2]. Weiterhin können Mikrokapseln für wissenschaftliche Zwecke genutzt werden, z. B. zur Modellierung von biologischen Zellen aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften ihrer Membranen ^[3,4]. Die Kapselmembran kann in Abhängigkeit von ihrer Verwendung sowie der verkapselten Substanz variabel aufgebaut und dadurch dicht, permeabel oder semipermeabel gestaltet werden. Daraus ergeben sich viele Möglichkeiten zur Freisetzung der verkapselten Substanzen, z. B. Zerstörung der Hülle oder Permeation ^[5]. Die ersten Technologien zur Mikroverkapselung wurden vor ungefähr 56 Jahren entwickelt und heute sind viele in der Patentliteratur zu finden ^[5]. Die Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. Die erste Gruppe stellen die mechanisch-physikalischen Mikroverkapselungsverfahren wie Sprühtrocknung, Tauch- bzw. Zentrifugenverfahren, Mehrstoffdüsenverfahren, Beschichtung im Wirbelbett, elektrostatische Mikroverkapselung oder die Vakuum-Verkapselung dar ^[5]. Die zweite Gruppe erfasst die chemischen Mikroverkapselungsverfahren wie Grenzflächenpolymerisationsreaktionen, Koazervation oder Komplexkoazervation. Im Gegensatz zu den anderen Methoden bietet die Grenzflächenpolymerisation eine Möglichkeit, sehr dünne Membranen zu synthetisieren, die im Bereich von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern dick sind ^[6-8]. Als Beispiele können die Grenzflächenpolykondensation zur Herstellung von Nylon-Mikrokapseln ^[9,10], die Polymerisation von grenzflächenaktiven Acryl- und Methacrylsäureestern ^[11,12] oder die Grenzflächenpolymerisation von ultradünnen Polysiloxanfilmen ^[8,13] an der Grenzfläche Öl/Wasser aufgezählt werden. Die rheologischen Eigenschaften der Membranen sind vom Aufbau der Netzwerke abhängig. Aus struktureller Sicht kann zwischen drei Klassen von vernetzten Membranen unterschieden werden: temporär-, oder permanent vernetzte Netzwerke sowie eine Kombination aus beiden. Die permanent vernetzten Membranen besitzen durch die chemischen Verknüpfungen eine hohe Stabilität. Temporäre Netzwerke dagegen beruhen auf mechanischen Verhakungen zwischen den Molekülen, die bei geringeren Beanspruchungen als Vernetzungspunkte dienen können und elastische Eigenschaften der Membran verleihen. Bei hohen Beanspruchungen überwiegen durch Auflösung der Verhakungen die viskosen Eigenschaften. Die dritte Klasse stellt die Zusammensetzung aus chemischen Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexbindungen oder Coulomb-Wechselwirkungen ^[14] dar.

Neben der zweidimensionalen Scherrheologie, die Informationen über Filmbildungskinetik, die Struktur der gebildeten Membranen sowie die Grenzen der linearen Viskoelastizität und den Übergang zum Bereich der irreversiblen Deformationen bzw. zum Bruch liefert ^[14-17], sind einige weitere Methoden zur Untersuchung von Mikrokapseln als Kapselkomprimierung ^[7,18-21] („capsule queeasing“), Ansaugen von Membranbereichen ^[22-24] („membrane aspiration“), Untersuchungen der Deformations- bzw. der Orientierungsdynamik von Mikrokapseln im Scherfeld ^[6,7,9,10], Deformation von Mikrokapseln in Kapillarströmungen ^[25] sowie die Deformation von Mikrokapseln im Zentrifugalfeld ^[12,13,26] bekannt.

Trotz der häufigen Verwendung von Mikrokapseln mit ultradünnen Membranen existieren nur wenige experimentelle Untersuchungen ihrer rheologischen Eigenschaften, da nicht alle Methoden zum

Studium von kleinen Mikrokapseln mit nanometerdicken Membranen verwendbar sind. Die für derartige Messungen geeigneten Messapparaturen sind keine kommerziell erhältlichen Geräte, sondern sie müssen gezielt entwickelt und an die Untersuchungsbedingungen angepasst werden. Zur mathematischen Beschreibung der komplexen Experimente werden bis heute zahlreiche verschiedene theoretische Modelle entwickelt, um die Deformationsvorgänge beschreiben zu können. Das Ziel dieser Arbeit setzte als ersten Schritt die Optimierung einer optischen Strömungszelle (Rheoskop) voraus, mit deren Hilfe die Untersuchungen im linearen Scherfeld möglich waren. Die Verbesserung des mechanischen Aufbaus, der Steuerung und der Auswertung erfolgten im Hinblick auf eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit, eine vereinfachte Durchführung und größere Genauigkeit bei der Auswertung der Messungen. Es wurde das Deformations- bzw. das Orientierungsverhalten von Mikrokapseln mit viskoelastischen Membranen in Abhängigkeit von vielen Parametern wie der Struktur der Netzwerke, der Viskosität der dispersen Phase und der elastischen Eigenschaften der Membranen untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse können zum einen zur Aufklärung der komplizierten Bewegungsdynamik sowohl von intakten als auch von beschädigten und funktionsunfähigen biologischen Zellen dienen. Zum anderen sollten für viele industrielle Anwendungen die mechanischen Eigenschaften der ultradünnen Kapselmembranen bekannt sein, um z. B. einen gezielten Kapselbruch zu kontrollieren. Die experimentellen Ergebnisse wurden weiterhin mit einer Reihe von vorhandenen theoretischen^[3,27-31] und numerischen^[29,32-38] Ansätzen in Verbindung gebracht. Als Modellsysteme für die Untersuchungen wurden Polysiloxannetzwerke aufgrund ihrer einfachen Herstellung und viskoelastischen Eigenschaften verwendet. Zu einer möglichst umfangreichen Beschreibung der Membraneigenschaften wurden die aus der zweidimensionalen Rheologie erhaltenen Erkenntnisse mit denen der gekrümmten Membranen aus der Kapseldeformation im Scherfeld sowie im Zentrifugalfeld in Zusammenhang gebracht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zweidimensionale Vernetzung

Die Herstellung von Grenzflächenfilmen mit definierten Eigenschaften setzt Kenntnisse sowohl über die Selbstorganisationsprozesse von grenzflächenaktiven Verbindungen an flüssigen Grenzflächen als auch über die molekulare Struktur der gebildeten Filme voraus. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Phasengrenze werden durch die Organisation und Orientierung von grenzflächenaktiven Substanzen stark beeinflusst. Zu den zwischenmolekularen Kräften, die für diese zweidimensionale Anordnung verantwortlich sind, können z. B. elektrostatische Kräfte oder Van-der-Waals-Kräfte gezählt werden. Aufgrund des amphiphilen Charakters kommt es zu einer Anreicherung von Molekülen an der Grenzfläche^[39]. Die amphiphilen Eigenschaften werden gleichzeitig durch hydrophile und hydrophobe Molekülteile verliehen. Die hydrophoben Teile treten in starke Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, während die hydrophilen Teile stärker mit der wässrigen Grenzfläche agglomerieren. Die meisten makromolekularen Verbindungen zeigen aufgrund ihres hydrophoben Charakters keine amphiphilen Eigenschaften und lassen sich nur mit einer Verknüpfung an polare Gruppen in wasserlösliche Verbindungen umwandeln^[14].

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Grenzfläche ist die Grenzflächenspannung σ . Diese ist als Differentialquotient aus der Gibbschen freien Enthalpie G und der Fläche der Phasengrenze A definiert. Die Grenzflächenspannung gibt die reversible Arbeit wieder, die geleistet werden muss, um die Oberfläche um den Betrag der Einheitsfläche zu vergrößern^[39].

$$\sigma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,p} \quad (2.1)$$

Der Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und der Menge einer adsorbierten Substanz wurde zum ersten Mal von Gibbs hergeleitet. Durch Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesse findet eine Verteilung der Moleküle zwischen der Volumenphase und der Grenzschicht statt. Für Konzentrationen, die kleiner als die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) sind, ist im Gleichgewicht zu jedem Wert der Grenzflächenspannung eine bestimmte Konzentration der grenzflächenaktiven Substanz in Lösung zuzuordnen:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{d\gamma}{d \ln c} \right) \quad (2.2)$$

Die Größe Γ beschreibt die Anreicherung der amphiphilen Moleküle an der Grenzfläche und wird als Grenzflächenkonzentration bezeichnet. Der Grenzflächenüberschuss der Monomere gegenüber der Bulk-Phase kann als Stoffmenge n_i pro Flächeneinheit A definiert werden:

$$\Gamma = \frac{n_i}{A} \quad (2.3)$$

Im Bereich kleiner Monomerkonzentrationen ist Γ ein Maß für die Packungsdichte der Moleküle. Der Flächenbedarf F kann nach der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$F = (\Gamma \cdot N_A)^{-1}, \quad (2.4)$$

mit N_A Avogadro-Zahl.

Bei einer geeigneten Wahl der Randbedingungen ist der mittlere Abstand zwischen den Molekülen in der Lösung sehr groß, während die Moleküle an der Grenzfläche dicht gepackt sind. Auf diese Weise finden Vernetzungsreaktionen ausschließlich an der Grenzschicht statt. Die benachbarte Phase dient als Reservoir der Monomermoleküle. Dadurch werden sehr leicht stabile Grenzflächenfilme hergestellt, die zahlreiche technische Anwendungen z. B. in der Dialyse, Ultrafiltration oder der Umkehrosmose finden.

2.2 Ultradünne Modellmembranen

Die aus den grenzflächenaktiven Verbindungen gebildeten Monoschichten besitzen ähnlich wie die biologischen Membranen viskoelastische Eigenschaften und können deshalb als Modellsysteme verwendet werden. Die viskoelastischen Eigenschaften der Erythrozytmembranen sind durch das Membranskelett bestimmt. Dieses besteht aus einem flächigen Netz aus Spektrin-Filamenten, die durch kurze Aktin-Filamente zusammengehalten werden (Abb. 2-1).

Bezüglich der Viskoelastizität können sowohl Vesikel^[40,41] als auch Mikrokapseln^[3,29,42] zur Modellierung des Verhaltens von biologischen Zellen in Strömung einen Ansatz finden. Der Unterschied zwischen den beiden äußert sich in der messbaren Scherelastizität der Kapselmembranen. Die Scherelastizität der fluiden Doppelschichten ist dagegen sehr klein und kann aufgrund der hohen lateralen Beweglichkeit der Moleküle vernachlässigt werden.

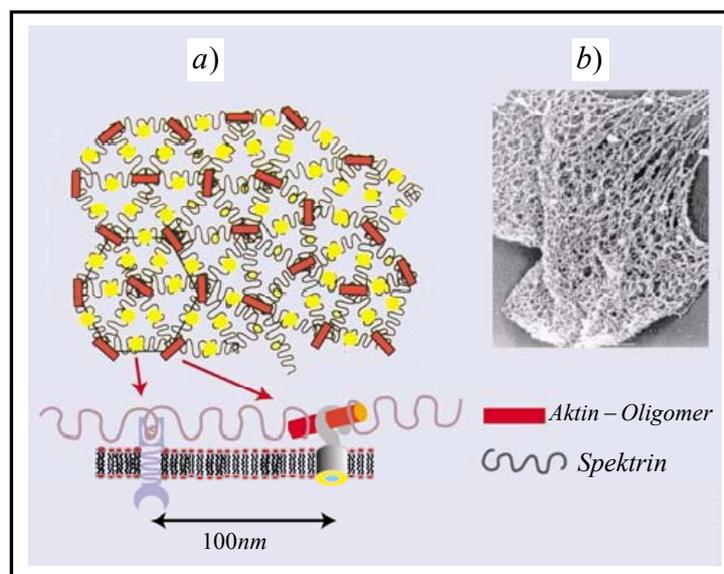


Abb. 2-1: a) Zytoskelett der Erythrozyten bestehend aus Spektrinfilamenten b) Elektronenmikroskopische Aufnahme des Zytoskellts. Das Bild ist entnommen aus [43].

Die große Scherelastizität der Kapselmembranen wird durch eine Vernetzung zwischen den grenzflächenaktiven Molekülen erreicht. So kann die Grenzfläche stabilisiert und der Stoffaustausch zwischen den einzelnen Medien kontrolliert werden.

Da die Grenzflächenpolymerisation nicht nur an ebenen, sondern auch an gekrümmten Grenzflächen stattfinden kann, können Emulsionstropfen durch dünne nanometerdicke Netzwerke stabilisiert werden. Die mechanischen Eigenschaften der gebildeten Membranen bestimmen dann das Deformations- bzw. das Orientierungsverhalten in Strömung ähnlich wie bei den Erythrozyten.

2.2.1 Polysiloxan-Modellmembranen

Die zahlreichen Anwendungen von Polysiloxanen basieren auf ihrer thermischen Stabilität, hohen Oxidationsstabilität und hohen Lebensdauer. Sie sind wasserabweisend, gute elektrische Isolatoren und durchlässig für Flüssigkeiten und Gase^[44].

In der Technik finden sie hauptsächlich als Hochleistungselastomere, Oberflächenmodifikatoren oder Klebstoffe Verwendung, und in der Biomedizin als Materialien für Prothesen oder Kontaktlinsen^[44]. Polysiloxane sind toxikologisch gut untersucht und weisen eine gute Gewebeverträglichkeit auf, was ihren Einsatz in zahlreichen Gebieten der Medizin und Pharmazie begünstigt^[45].

n-Octadecyltrichlorsilan (OTS) bildet leicht stabile Monoschichten auf oxidierten Oberflächen aus^[46,47]. Die selbstorganisierenden, monomolekularen Schichten (SAM, „*self-assembled monolayer*“) bilden sich spontan durch Adsorption entweder aus einer Lösung oder aus der Gasphase. Dieses Konzept kommt auch in der Natur, z. B. bei Zellmembranen aus Lipiden, Faltung von Proteinen und bei der Bildung von DNA-Doppelhelix, vor.

Die hohe Reaktivität des Octadecyltrichlorsilans kann zur Bildung von Polyorganosiloxanfilmen nicht nur an festen Trägern, sondern auch an der Grenzfläche Wasser/Öl genutzt werden^[8,15]. Die spontane Selbstorganisation der amphiphilen Moleküle an den flüssigen Grenzflächen führt zur Bildung von ultradünnen Polysiloxanetzwerken mit viskoelastischen Eigenschaften^[8].

2.2.2 Mechanismus der Grenzflächenpolymerisation von OTS

Die trifunktionalisierten Silane können sehr leicht in Gegenwart von Wasser zu entsprechenden Silanolen hydrolysieren. Mit anschließenden Kondensationsreaktionen zwischen den Monomeren sowie zwischen den geformten Oligomeren an der Grenzfläche bilden sich zweidimensionale Polysiloxanetzwerke. Die Reaktion kann entweder unter neutralen Bedingungen oder säure- bzw. basenkatalysiert ablaufen. Im Folgenden wird lediglich der in Rahmen dieser Arbeit verwendete basenkatalysierte Mechanismus erläutert.

Es wird angenommen, dass sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensationsreaktion über eine basenkatalysierte, bimolekulare, nukleophile Reaktion verlaufen, die S_N2 -Si, S_N2^{**} -Si oder S_N2^+ -Si Übergangsintermediate enthält^[48].

Alle Untersuchungen der dreidimensionalen Hydrolyse- bzw. der Kondensationsreaktionen wurden in wässrigen Lösungen durchgeführt. Ähnliche Mechanismen können auch an der Grenzfläche Luft/Wasser ablaufen^[49].

- Basenkatalysierte Hydrolyse

Der S_N2 -Si Mechanismus der basenkatalysierten Hydrolyse wurde von Iler und Keefer^[50] vorgeschlagen, die eine Ersetzung der Alkoxygruppe OR^- durch die Hydroxylgruppe OH^- unter Inversion postulieren (Abb. 2-2).

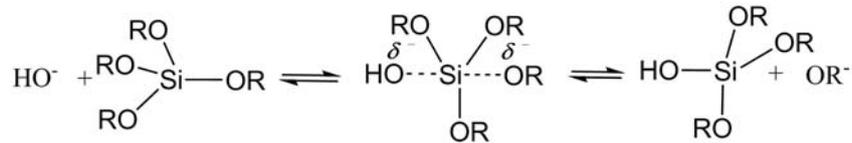


Abb. 2-2: Basenkatalysierte Hydrolyse von Alkylsilanen^[48,51].

Pohl und Ostreholz^[52] schlagen sowohl S_N2^{**} als auch S_N2^* Mechanismen vor, die durch die Bildung eines stabilen, pentakoordinierten Intermediates charakterisiert sind. Dieses Intermediat geht in einen weiteren Übergangszustand mit partieller Ladung der Liganden über.

Die S_N2^{**} und S_N2^* Mechanismen geben das Verhältnis zwischen der Bildung bzw. des Zerfalls der Übergangszustände $ÜZ^{**}$ und $ÜZ^*$ ^[48,52] wieder (Abb. 2-3).

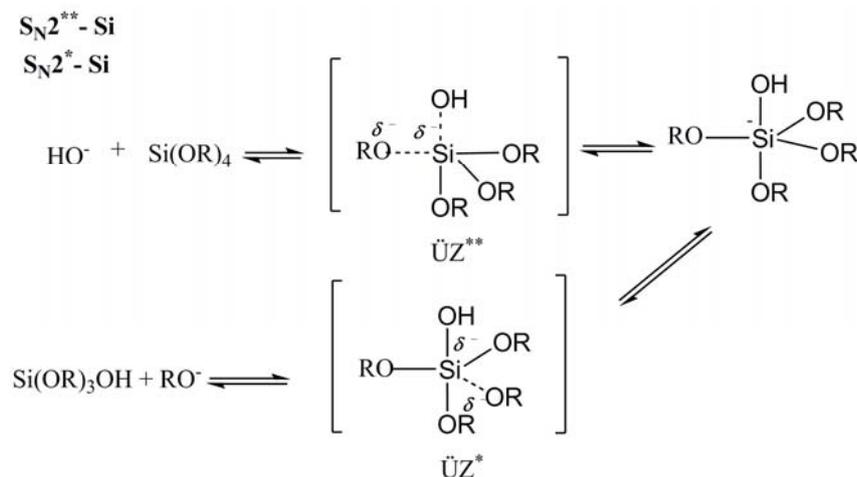
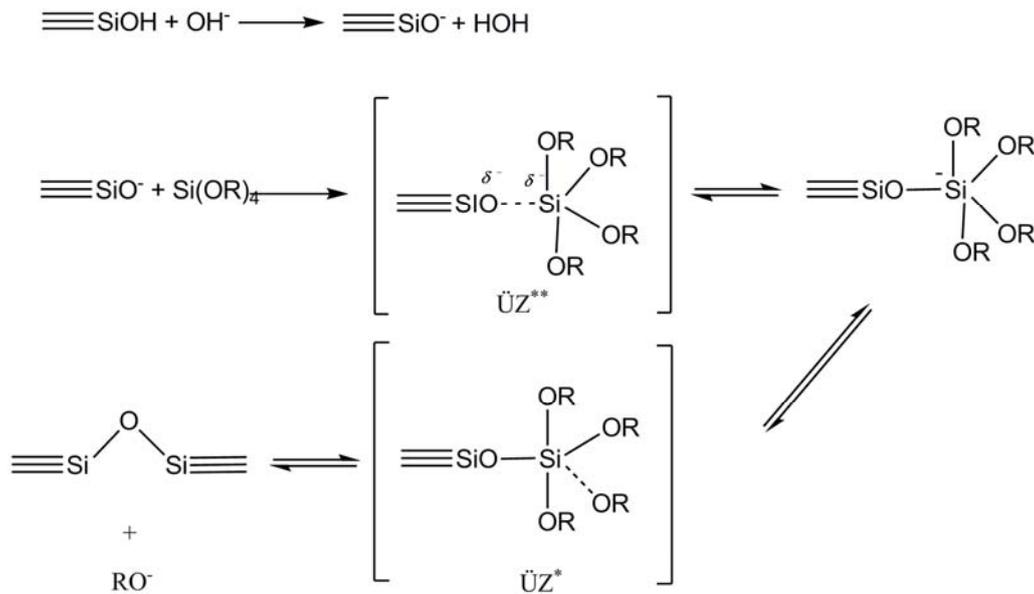


Abb. 2-3: Basenkatalysierte Hydrolyse von Alkoxy silanen^[48].

Die sterischen und die induktiven Faktoren spielen dabei eine sehr große Rolle. Aufgrund der schwachen Ladung von Si im Übergangszustand haben die induktiven Effekte eine größere Bedeutung. Die elektronenziehenden Substituenten stabilisieren diese negative Ladung und erhöhen entsprechend die Hydrolyserate. Gruppen mit Elektronendonator-Wirkung dagegen verringern die Hydrolyserate.

- Basenkatalysierte Polykondensation

Es wird angenommen, dass die basenkatalysierte Polykondensationsreaktion über ein penta- bzw. hexakoordiniertes Intermediat abläuft^[48,53,54]. Laut Iler^[50] erfolgt unter basischen Bedingungen ein nukleophiler Angriff des deprotonierten Silanols am neutralen $Si(OR)_4$. Swain et al.^[53] schlagen die Bildung eines pentakoordinierten Intermediates über den S_N2^{**} oder S_N2^* Mechanismus vor:

Abb. 2-4: Basenkatalysierte Polykondensation von Alkoxy silanen ^[48].

Davis und Burggraf belegen durch Berechnungen die Bildung eines hexakoordinierten Intermediates. Dies wird mit der leichteren Elimination von Wasser bei der Bildung eines pentakoordinierten Intermediates begründet ^[55].

In dreidimensionalen Systemen kann für einen pH-Wert > 7 das Wachstum durch eine Monomer-Cluster Bildung beschrieben werden, die in kompakten nicht fraktalen Strukturen resultiert ^[48].

2.2.2.1 Struktur der zweidimensionalen Filme

Für die Herstellung der Polysiloxangrenzflächenfilme mit viskoelastischen Eigenschaften können unterschiedliche trifunktionalisierte Silane verwendet werden, z. B. Trichlorsilane, Trimethoxy- oder Triethoxysilane ^[8]. *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS) wird aufgrund seiner sehr hohen Reaktivität bevorzugt eingesetzt. Die Bildung der ersten OTS-Monoschicht auf einer Glasoberfläche wurde von Sagiv im Jahr 1980 dokumentiert ^[56]. Die Bildung von selbstorganisierten Schichten auf festen Oberflächen (SiO₂, Au) von *n*-Octadecyltrichlorsilan ist Objekt zahlreicher Untersuchungen seit 1990. Es wurde mittels ellipsometrischer Untersuchungen, AFM-Messungen und Photoelektronenspektroskopie postuliert, dass Monoschichten mit einer Dicke von 25 ± 2 Å gebildet werden, in denen die Kohlenstoffketten eine *trans*-Konformation besitzen und in einem Winkel von ca. 10 - 15° zur Oberfläche orientiert sind ^[57-61]. Die experimentell beobachtete Fläche von 21 - 25 Å² ^[62-65] befindet sich im Einklang mit der theoretisch berechneten Fläche von 20 - 24 Å² für eine hexagonal dicht gepackte OTS-Langmuir-Blodgett-Schicht ^[66,67]. Dies zeigt die große Ähnlichkeit von SAM und Langmuir-Blodgett-Schichten. Die Kohlenstoffketten besitzen in Langmuir-Filmen jedoch nur eine Orientierung von lediglich 8 - 10°, was auf eine bessere Ordnung im Vergleich zu den chemisorbierten Schichten hinweist ^[68]. Baptiste et al. zeigten, dass die Kohlenstoffketten in hohem Maße senkrecht mit einer Fläche pro Molekül von ca. 20 Å² ausgerichtet sind ^[69]. Die idealisierte Struktur der Polysiloxanmonoschichten nach Ulman ^[70] ist in Abb. 2-5 dargestellt.

2. Grundlagen

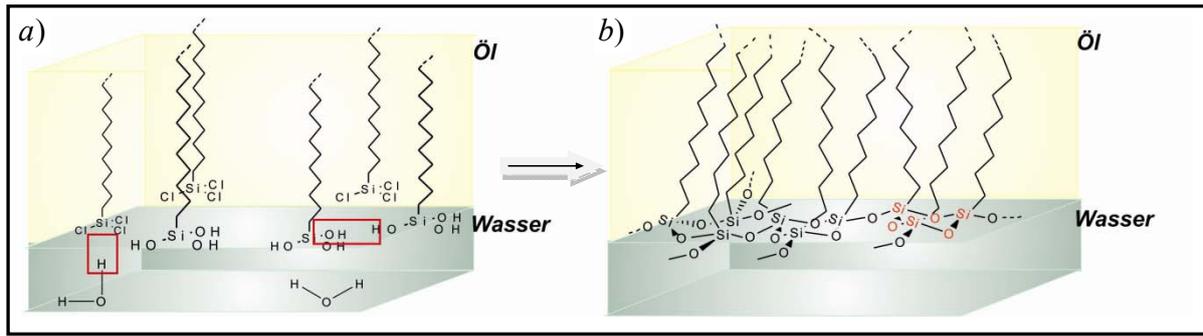


Abb. 2-5: Vorgeschlagene a) Hydrolyse und Polykondensation an der flüssigen Grenzfläche und b) idealisierte Struktur der Polysiloxanmonoschicht nach Ulman ^[70].

Der Mechanismus der Monoschichtbildung und die Konformationsänderungen der Kohlenstoffketten wurden ebenfalls intensiv untersucht. Mit Hilfe der Transmissions-Infrarotspektroskopie (TIRS), ATR-Infrarotspektroskopie und der Summenfrequenzspektroskopie (SFS) wurden Aussagen über die Konformationsänderungen innerhalb des Filmes getroffen ^[60]. Es wurde postuliert, dass die Bildung von OTS-SAM über mehrere Stufen verläuft und mit einer Inselbildung im Anfangsstadium beginnt ^[61]. Dabei erfolgt eine Konformationsänderung der Alkylketten zu einer geordneten *trans*-Konformation. In einer weiteren Stufe folgt die langsame Adsorption unter Ausbildung der vollständigen Monoschicht. Balgar et al. beobachteten zwei Prozesse, die nacheinander verlaufen. Nach einer Oberflächenbedeckung von ca. 75 % durch lineares Wachstum, erfolgt eine langsame Sättigung mit höherer Oberflächenbedeckung ^[71].

Die Untersuchungen der Hydrolyse bzw. der Polykondensationsprozesse an der Grenzfläche Wasser/Luft zeigen den starken Einfluss des pH-Wertes der wässrigen Phase auf die Morphologie der Aggregate ^[49]. Bei pH-Werten zwischen 3 und 7 werden sternförmige Aggregate gebildet (Abb. 2-6: 1), im Bereich von pH = 11,4 hingegen kleine runde Domänen (Abb. 2-6: 2).

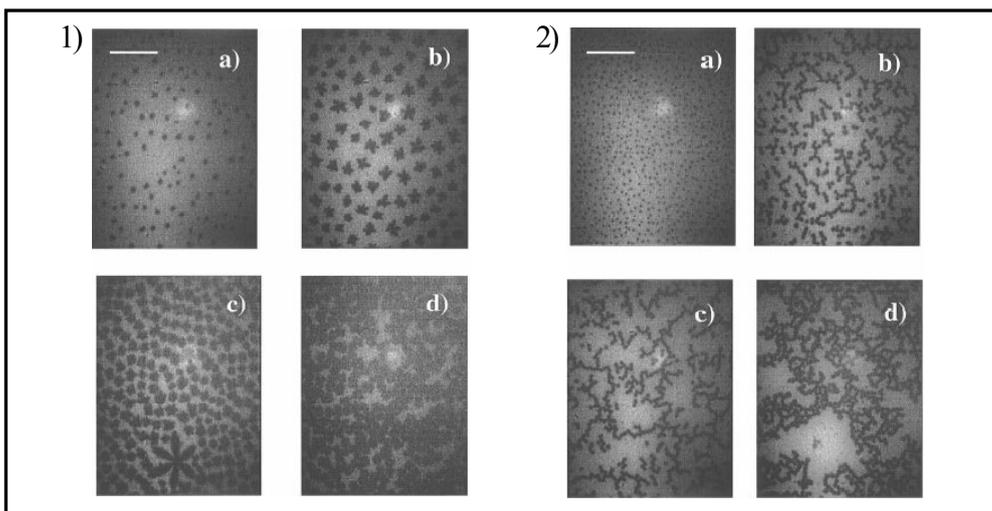


Abb. 2-6: Unterschiedliche Domänenbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert an der Grenzfläche Luft/Wasser für unterschiedliche Zeiten (a - d): 1) pH = 4,1; 2) pH = 11,4; die Skalierung entspricht 100 μm . Das Bild ist entnommen aus ^[49].

Der Mechanismus der Polysiloxanbildung und die Struktur der gebildeten Filme an den flüssigen Grenzflächen werden sowohl von der Art der Öl- als auch der Wasserphase beeinflusst. Die

Polymerisationskinetik und die rheologischen Eigenschaften der gebildeten Netzwerke wurden an der Öl/Wasser Grenzfläche durch zwei-dimensionale scherrheologische Messungen untersucht^[8]. Jedoch ist nicht viel über die Mechanismen der Hydrolyse bzw. die Polykondensation an den flüssigen Grenzflächen bekannt. Die Struktur sowie der Bildungsmechanismus von Mono- bzw. Multischichten sind noch nicht ausführlich untersucht worden.

2.2.2.2 Einfluss unterschiedlicher Faktoren

- Einfluss der Art des Lösungsmittels

Trotz der Polarität des *n*-Octadecyltrichlorsilanes (Dipolmoment 2,764 Debye) wird die Verwendung von wasserfreien, unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Hexan oder Toluol zur Bildung von dicht gepackten Schichten bevorzugt^[72]. Die Kinetik der Polymerisation sowie die Elastizität der gebildeten Netzwerke hängen stark vom verwendeten Lösungsmittel ab^[8,73]. So können z. B. bei der Verwendung von langkettigen Lösungsmittelmolekülen diese zwischen die Silanmoleküle dringen und auf diese Weise die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Ketten reduzieren^[74]. Aromatische Lösungsmittel können signifikante Mengen Wasser vom Substrat extrahieren und liefern dadurch dicht gepackte Filme auf festen Oberflächen. In-Situ Ellipsometriemessungen lieferten Informationen über die Größe der Wachstumsgeschwindigkeiten der Filme in unterschiedlichen Lösungsmitteln^[75]. Die rheologischen Eigenschaften der an der Grenzfläche Wasser/Öl gebildeten OTS-Schichten werden ebenfalls durch das Lösungsmittel beeinflusst. Mit aromatischen Lösungsmitteln wie *para*-Xylol als organische Phase wurden Filme mit höheren Elastizitäten im Vergleich zu Lösungsmitteln wie *n*-Dodekan gebildet^[8,73].

- Einfluss des Wassergehaltes

Der Wassergehalt des Lösungsmittels ist ein entscheidender Parameter für die Polymerisationsgeschwindigkeit^[58-61]. Aufgrund des vorhandenen Wassers im Lösungsmittel kann eine vorzeitige Hydrolyse und Kondensation der Silanmoleküle in der Bulk-Phase stattfinden. Auf diese Weise bilden sich große, flache, präorganisierte Aggregate aus, die im Vergleich zu den Silanmolekülen grenzflächenaktiver sind und schneller an die Grenzfläche adsorbieren können^[60]. Unter diesen Bedingungen können keine gleichmäßigen Monoschichten gebildet werden. Ferner ist eine 3D-Polymerisation in Lösungsmitteln mit hohem Wassergehalt möglich^[76]. Das Alter der Lösung mit hohem Wassergehalt hat ebenfalls einen großen Einfluss, da die Größe der gebildeten Aggregate mit der Zeit stark zunimmt^[58] (Abb. 2-7).

Die Arbeitsgruppe von Vallant et al. haben den Einfluss des Wassergehaltes im Lösungsmittel mittels AFM untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit Zunahme des Wassergehaltes und des Alters der Lösung die Inselbildung stark favorisiert wurde^[59]. Dadurch steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, was jedoch zu einer inhomogenen Struktur der gebildeten Filme führt. Im Gegensatz dazu zeigen die aus den Lösungsmitteln mit einem niedrigen Wassergehalt hergestellten Filme eine hoch geordnete Struktur^[61]. Die Entstehung dieser Inhomogenitäten wurde mit möglichen Reaktionen zwischen den Molekülen an der Grenzfläche und den gebildeten Aggregaten in der Lösung begründet. Die gebildeten Aggregate können aufgrund ihrer Größe die Grenzfläche nicht homogen belegen und ihre

Enden liegen frei in der Lösung. An den Endgruppen könnten weitere Moleküle oder Aggregate binden ^[76].

Ellipsometriemessungen der auf Silizium-Wafern aus Lösungen mit hohem Wassergehalt gebildeten Filme zeigen eine kontinuierliche Zunahme der Filmdicke mit der Zeit und die Ausbildung von rauen Multischichten (14,5 Å) ^[77] (Abb. 2-7).

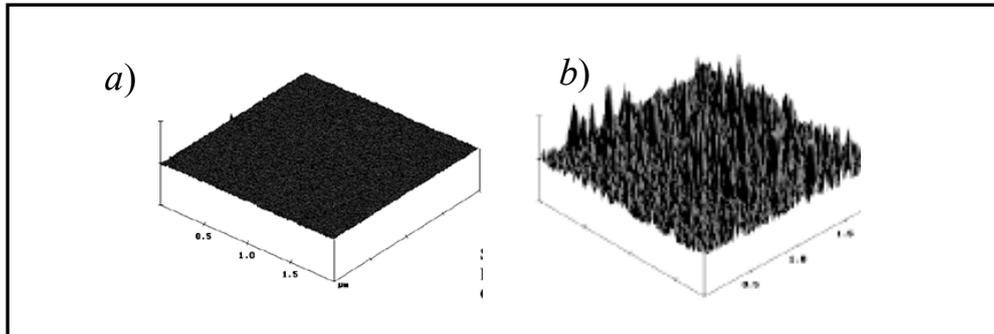


Abb. 2-7: Vergleich der unter wasserfreien Bedingungen gebildeten Octadecyltrichlorosilanfilme, Filmdicke 2,6 nm (a) und bei erhöhtem Wassergehalt des Lösungsmittels, Filmdicke 9,2 nm (b). Das Bild ist entnommen aus ^[77].

- Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung von Polysiloxannetzwerken auf festen Oberflächen ist seit langem Objekt systematischer Untersuchungen ^[78-80]. Es wurden drei unterschiedliche Mechanismen postuliert. Bei niedrigen Temperaturen ($T < 16 \text{ }^\circ\text{C}$) erfolgt die Bildung des Netzwerks vorwiegend über eine Inselbildung. Dagegen findet bei Temperaturen $T > 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ein homogenes Wachstum statt. Bei Temperaturen innerhalb dieses Bereichs erfolgt die Filmbildung über einen gemischten Mechanismus ^[81].

Lee et al. haben den Temperatureinfluss mittels AFM, GIXD (Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall), FTIR und XPS untersucht ^[82]. Sie beobachteten, dass die bei Temperaturen von 5°C bis 30°C gebildeten Polysiloxanfilme über Inselwachstum gebildet wurden und eine kristalline Struktur aufwiesen. Im Gegensatz dazu erfolgt bei $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ die Netzwekbildung über ein zufälliges nukleares Wachstum und die Filme weisen eine amorphe Struktur auf.

Für Monoschichten aus *n*-Alkyltrichlorsilanen existieren unterschiedliche Übergangstemperaturen in Abhängigkeit der Kohlenstoffkette und des Lösungsmittels. Für *n*-Octadecyltrichlorsilan wurde von Parikh, Allara, Azouz und Rondelez mittels Kontaktwinkelmessungen, Ellipsometrie und Infrarot Spektroskopie eine Übergangstemperatur von $T_c \sim 28 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt ^[78]. Unterhalb dieser kritischen Temperatur existiert eine hohe Ordnung und dichte Packung der Kohlenstoffketten. Im Gegensatz dazu liegen die Kohlenstoffketten oberhalb der kritischen Temperatur in ungeordneter Konformation vor. Die kritische Temperatur kann auch durch den Wassergehalt im Lösungsmittel beeinflusst werden. Dabei führt eine Zunahme des Wassergehaltes zur einer Erhöhung der kritischen Temperatur ^[83].

2.2.3 Protein-Modellmembranen

Proteine werden aufgrund ihrer Grenzflächenaktivität, die durch die polaren und unpolaren Strukturteile bedingt ist, als Emulgatoren in der Lebensmittelindustrie vielfach verwendet. Proteine adsorbieren sowohl an festen Oberflächen^[84] als auch an den flüssigen Grenzflächen^[85-87]. Die rheologischen Eigenschaften und die Struktur der gebildeten Grenzflächenschichten bei der Adsorption von z. B. β -Lactoglobulin^[88], Casein^[89], oder Ovalbumin^[90,91] wurden intensiv untersucht. Proteine werden als Modellsysteme sowohl in scherrheologischen Experimenten an der Grenzfläche^[92-94] als auch in dehnheologischen Studien^[92,95,96] eingesetzt. Flüssigkeitstropfen mit adsorbierten Proteinschichten zeigen z. B. eine reduziertere Scherdeformation auf als reine Flüssigkeitstropfen und eine Orientierungsdynamik ähnlich wie bei Vesikeln^[95]. Die Proteinschichten können aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit den Zellmembranen als Modellsysteme für lebende Zellen verwendet oder auch durch eine chemische Vernetzung von Proteinen biologisch abbaubare Mikrokapseln hergestellt werden^[97]. Deshalb ist die Kenntnis des Einflusses der mechanischen Eigenschaften auf die Bewegungsdynamik dieser Proteinmikrokapseln von großer Bedeutung. Die Elastizität von Ovalbumin- und Humanalbumin (HSA)-Alginate-Mikrokapseln wurde bisher anhand von Deformationsexperimenten in Kapillarströmungen^[25] bzw. durch die zwischen zwei Platten erfolgte Krafteinwirkung auf einzelne Kapseln untersucht^[19].

2.2.3.1 Ovalbumin (OVA) und Rinder-Serum-Albumin (BSA)

Albumine gehören zur Gruppe der globularen Proteine. Zu dieser Gruppe gehören auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Rinderserumalbumin (BSA) und Eiklar-Ovalbumin (OVA) Proteine. Ovalbumin ist das am häufigsten vorkommende Protein im Eiklar (bis 54 % der Gesamtmasse) und eines der ersten in reiner Form isolierten Proteine. Es besteht aus 385 Aminosäuren und besitzt eine Molekülmasse von 45.000 Da^[98]. Die Struktur des Ovalbumins wurde als globulare Form mit einem Durchmesser von ca. 50 Å festgelegt. Ovalbumin findet zahlreiche Anwendungen in der Proteinforschung, als Standard für die Untersuchung der Proteinstruktur und der physikalischen Eigenschaften, für die Molmassenbestimmung, als Blockierungsmittel in der Immunhistochemie sowie in der Lebensmittelchemie.

Das Rinder-Serum-Albumin (BSA, Fraktion V) ist das am häufigsten vorkommenden Protein im Blutplasma (52 % - 65 %). Serumalbumin besteht aus 584 Aminosäuren mit einer Molekülmasse von 66.500 Da. Das Albumin ist im Körper an vielen Transportprozessen (von Lipiden, Medikamenten, Metallen, kleinmolekularen Stoffen usw.), der Aufrechterhaltung des Plasmavolumens über den kolloidosmotischen Drucks, der Pufferfunktion usw. beteiligt. BSA wird häufig in Laboruntersuchungen zur Stabilisierung von Enzymen verwendet.

Beide Proteine weisen eine hohe Ähnlichkeit bezüglich ihres Aminosäuregehaltes auf.

2.2.3.2 Vernetzung an der Wasser/Öl-Grenzfläche

Die Proteine können sich an Grenzflächen irreversibel aufgrund der Wechselwirkungen mit der Grenzfläche entfalten. Die Konformation der Proteinmoleküle an einer hydrophoben Grenzfläche ist von vielen Faktoren wie dem pH-Wert der Lösung, der Temperatur, der dielektrischen Konstante sowie der Art der hydrophoben Grenzfläche abhängig. Sowohl die aus reinen Proteinen aufgebauten

Grenzflächen als auch andere komplexe Grenzflächen aus Proteinen und Tensiden oder Polyelektrolyten werden als Modellsysteme genutzt ^[85,86,92].

Proteine werden seit langer Zeit aufgrund ihrer Biokompatibilität auch zur Herstellung von chemisch vernetzten Modellmembranen und zur Verkapselung von lebenden Zellen verwendet ^[19,85,86,99]. Die dabei entstehenden semipermeablen Membranen sind durch ihre kovalente Bindungen besonders stabil. Zu den am häufigsten verwendeten Proteinen zählen: Rinderserumalbumin (BSA), Ovalbumin (OVA), Humanalbumin (HSA), β -Casein und β -Lactoglobulin. Die Proteinnetzwerke können durch Grenzflächenvernetzungsreaktionen mit einem bifunktionalisierten Vernetzer wie Terephthalsäurechlorid sowohl an der ebenen Grenzfläche Öl/Wasser ^[93] als auch in Form von Mikrokapseln hergestellt werden ^[99,100]. In Abb. 2-8 ist der Vernetzungsmechanismus durch Amidbildung dargestellt.

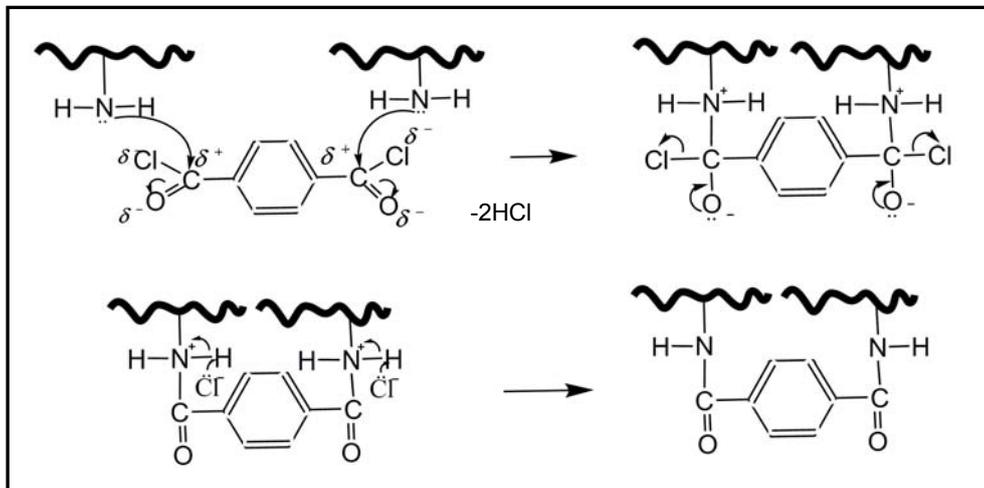


Abb. 2-8: Amidbildung zwischen Protein und Terephthalsäuredichlorid ^[101].

Die Netzwerkbildung bei Proteinen findet nicht nur durch Amidbindungen statt, sondern es entstehen auch Ester- und Anhydridbindungen ^[99]. Durch eine Behandlung mit Hydroxylamin oder Aufbewahrung in einer leicht alkalischen Pufferlösung können die Ester- bzw. Anhydridbindungen gespalten werden. Die Bildung von Estern und Anhydriden ist vom pH-Wert der Lösung bzw. von der Konformation des Proteins an der Grenzfläche abhängig. Die Zahl der freien Aminogruppen wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sowie der Vernetzerkonzentration untersucht ^[99].

Neben der chemischen Vernetzung existieren auch physikalische Wechselwirkungen zwischen den Proteinmolekülen. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften sowohl durch die chemische als auch durch die physikalische Vernetzung beeinflusst.

2.3 Mikrokapseln

2.3.1 Verwendung

Die Mikrokapseln können als kugelförmige Partikel betrachtet werden, deren Größe im Mikrometerbereich liegt ^[5]. Die bedeutendsten Verwendungen der Mikrokapseln sind vor allem in der Pharmazie und vielen technischen Anwendungen zu finden ^[1]. Sie werden für die Immobilisierung von Wirkstoffen, Zellen, Bakterien als so genannte Drug-Release Systeme für eine gleichmäßige

Wirkstoffabgabe verwendet. In Abhängigkeit der Anforderungen werden die Membranen sowohl aus natürlichen als auch aus synthetischen Polymeren hergestellt und können dabei undurchlässig, permeabel oder semipermeabel sein. Die Kapseln mit undurchlässiger Hülle finden beim Schutz vor UV-Licht, Feuchtigkeit oder Verunreinigungen Verwendung. Die verkapselten Stoffe werden normalerweise durch Auflösung der Wand, Druck oder Erhitzen freigesetzt. Kapseln mit semipermeablen Membranen finden ihren Einsatz zur Trennung von Stoffsystemen, z.B. für Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesse oder im biochemischen und medizinischen Bereich als „künstliche Zellen“ zur Einkapselung von Enzymen.

Die Mikrokapseln mit viskoelastischen Membranen können unter anderem auch für wissenschaftliche Zwecke genutzt werden, z. B. bei der Modellierung des komplexen Verhaltens von biologischen Zellen. Die Kenntnis der mechanischen Eigenschaften von Zellen ist wichtig für das Verständnis ihrer Funktionen. Die Untersuchung dieser Systeme ist in der Regel aufgrund ihrer geringen Größe und Empfindlichkeit, sehr aufwendig. Deshalb können diese als viskoelastische Membranen, die mit einer newtonschen Flüssigkeit gefüllt sind, modelliert werden ^[27-29,102].

2.3.2 Herstellungsmethoden

2.3.2.1 Methodenüberblick

Zur Mikroverkapselung werden unterschiedliche mechanisch-physikalische und chemische Verfahren eingesetzt. Zu den mechanisch-physikalischen Methoden zählen die Sprühtrocknung, Tauch- oder Zentrifugenverfahren, Mehrstoffdüsenverfahren, elektrostatische Mikroverkapselung oder Vakuum-Verkapselung ^[5]. Die Kapselgröße variiert bei den unterschiedlichen Methoden zwischen einigen Mikrometern und einigen Millimetern. Zu den chemischen Methoden zählen die Komplexkoazervation (Gelatinekapseln), Wandbildung aus vorgegebenem Polymermaterial (Nitrocellulosekapsel) sowie Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen aus monomeren oder oligomeren Ausgangsstoffen (Polyamidkapseln, Polysiloxankapseln).

Die Herausforderung besteht darin, mit möglichst geringem technischem Aufwand genau definierte Mikrokapseln herzustellen. Hierfür werden unterschiedliche Apparaturen verwendet. Für die Herstellung von Mikrokapseln und Mikrokugeln im Bereich von 50 – 6.000 µm werden unterschiedliche Verfahren wie z. B. das Air-Jet Verfahren, Vibrationsverfahren oder Jett-Cutter Verfahren ^[5,103] angewendet. Partikel mit einer Größe von 1 - 100 µm werden mittels heterogener Polymerisation oder durch Fällungsprozesse hergestellt. Die dadurch erhaltenen Partikel weisen jedoch eine breite Größenverteilung auf. Für die Herstellung von monodispersen Mikroemulsionen oder Mikrokapseln werden vielfach Mikrofluidik-Apparaturen eingesetzt.

- Mikrofluidik Apparaturen

In der Mikrofluidik werden grundsätzlich zwei Techniken unterschieden: Emulgierung einer Flüssigkeit in einer anderen nicht mischbaren Flüssigkeit mit nachfolgender Grenzflächenpolymerisation oder direkte Polymerisation durch Projektionslithographie ^[104]. Der Emulgierungsmechanismus erfolgt durch

Zerfall der flüssigen Phase in Tropfen bei der Scherung durch die äußere Phase. Konstruktionsbedingt sind die Mikrokanalanordnung ^[105-107] und die Kapillaranordnung ^[108-110] zu unterscheiden (Abb. 2-9).

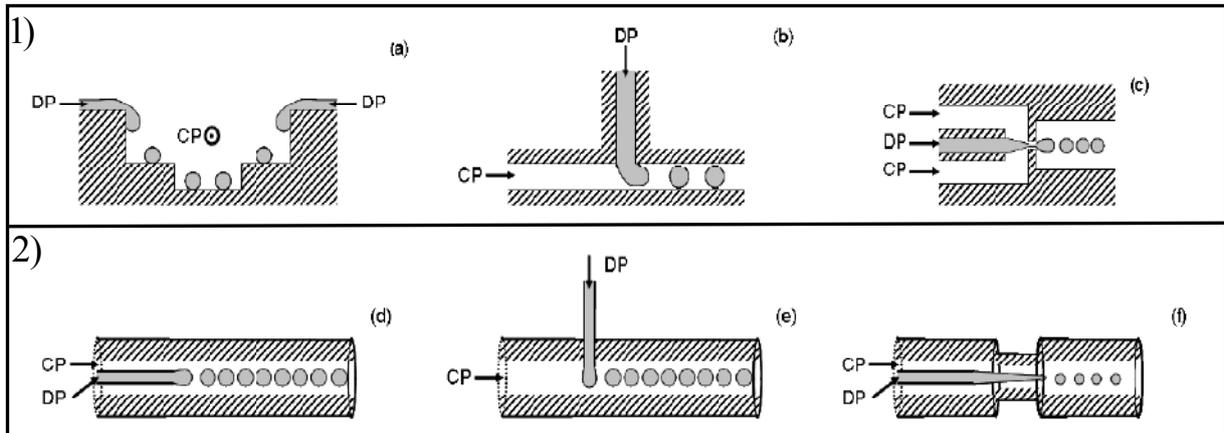


Abb. 2-9: Unterschiedliche Varianten von Mikrofluidikapparaturen. Das Bild ist entnommen aus ^[104].

Mikrokanäle: 1: a) Terrassenförmige Anordnung b) Querfluss (T-förmige) Anordnung c) Strömungs-Fokussierungseinrichtung (FFD);

Kapillaren: 2: d) Strömungsorientierte Anordnung e) Querflussanordnung f) Strömungs-Fokussierungseinrichtung (FFD) (CP - kontinuierliche Phase; DP - disperse Phase).

Bei den ersten drei Varianten (a-c) fließen sowohl die innere als auch die äußere Phase durch Mikrokanäle. Eine weitere Unterteilung kann vorgenommen werden: die Querflussanordnung (T-Kreuzung) (b), die terrassenförmige Anordnung (a) und die Strömungs-Fokussierungseinrichtung (c). Die Kapillar-Apparaturen haben den Vorteil eines kostengünstigen Aufbaus. Bei den drei Varianten fließen sowohl die innere als auch die äußere Phase durch Kapillaren. Die Kapillartypen werden wie folgt klassifiziert:

- strömungsorientierte Anordnung (d), wobei die beiden Phasen in die gleiche Richtung fließen.
- Querflussanordnung (e), wobei die disperse Phase in senkrechter Richtung zur Fließrichtung der äußeren Phase strömt.
- Strömungs-Fokussierungseinrichtung (f), wobei der Strahl der inneren Phase durch eine äußere axialsymmetrische Strömung verlängert wird und aufgrund der Kapillarinstabilitäten in Tropfen zerfällt.

Jedes Mikrofluidik-System weist bestimmte Charakteristiken auf, die die Partikelgröße beeinflussen. Zwei grundlegende Größen beeinflussen dabei die Tropfenverteilung am stärksten:

- Die Reynoldszahl (Re)

$$Re = \frac{\rho V D}{\eta} \quad (2.5)$$

- Die Kapillarzahl (C_a)

$$C_a = \frac{\eta V}{\sigma} \quad (2.6)$$

In diesen Gleichungen sind η und ρ die Viskosität bzw. die Dichte der Flüssigkeiten, V die mittlere Geschwindigkeit, σ die Grenzflächenspannung und D ein geräteabhängiger Parameter, häufig der Kapillardurchmesser.

Für die Untersuchungen von Mikrokapseln sowohl im Scherfeld als auch im Zentrifugalfeld sollten diese eine möglichst enge Größenverteilung aufweisen. Kapseln im Mikrometerbereich können mit Hilfe einer vereinfachten T-förmigen Mikrofluidik Apparatur produziert werden ^[108,109]. Die Größe der Kapseln hängt dabei von der Dimension der gebildeten Emulsionstropfen und diese wiederum von vielen Parametern wie der Reynoldszahl Re , der Kapillanzahl C_a , der Grenzflächenspannung σ , dem Geschwindigkeitsverhältnis V/V_d , dem Verhältnis der Viskositäten η/η_d , der Dichten der beiden Phasen ρ, ρ_d sowie der Nadel- und Schlauchradien r_n und R ab ^[109]:

$$r = f\left(\left(\frac{\rho VR}{\eta}\right)_{Re}, \left(\frac{\eta V}{\sigma}\right)_{C_a}, \frac{V}{V_d}, \frac{\eta}{\eta_d}, \frac{\rho}{\rho_d}, \frac{R}{r_n}\right) \quad (2.7)$$

Eine theoretische Berechnung anhand dieser Gleichung ist sehr komplex, jedoch bei konstant vorgegebenen Geometrieparametern, der Art der beiden Phasen und der Geschwindigkeit der inneren Phase hängt der Partikelradius hauptsächlich von zwei Parametern: der Geschwindigkeit der äußeren Phase und der Grenzflächenspannung.

2.3.3 Freisetzungsmechanismen

Die verkapselten Substanzen können auf unterschiedliche Weise freigesetzt werden. Zum einen erfolgt dies durch mechanisches Zerdrücken oder Scherung der Kapseln, wie z. B. bei Lippenstiften oder Durchschreibepapier, zum anderen kann die Freisetzung durch Erhitzen über den Siedepunkt des Kernmaterials sowie durch Auflösen oder Schmelzen der Membran stattfinden ^[5]. Ferner können die Stoffe durch Diffusion durch die Kapselhülle freigesetzt werden ^[111]. Im Gegensatz zu den anderen Mechanismen hat diese Variante den Vorteil einer kontrollierten und verzögerten Wirkstofffreisetzung.

2.4 Rheologie

Die Rheologie beschreibt das Fließverhalten der Materie unter Einwirkung unterschiedlicher Deformationsarten. Mit Hilfe der Rheologie können die mechanischen Eigenschaften der Stoffe beschrieben werden. Diese sind als Antwort der Probe auf verschiedene äußere Wirkungen zu betrachten. Die Antwort kann sowohl eine Deformation der Körper unter Belastung als auch ein hervorgerufener Spannungszustand bei vorgegebener Deformation sein. Eine Korrelation zwischen diesen beiden Größen bzw. deren Zeitabhängigkeit wird durch rheologische Modelle beschrieben. Wenn ein linear-viskoelastisches Verhalten vorliegt, können die rheologischen Eigenschaften durch lineare Differentialgleichungssysteme beschrieben werden. Nimmt die Antwort eine andere Funktion an, z. B. im Bereich größerer Deformationen, liegt ein nicht-lineares Verhalten vor und das Materialverhalten kann nicht mehr durch einfache Materialkonstanten beschrieben werden ^[112,113].

2.4.1 Grundbegriffe der Rheologie

Unter Spannung wird allgemein die Kraft verstanden, die an einer Fläche angreift. In einem Materialelement treten durch Einwirkung von Deformationen Spannungen auf, die über der Schnittfläche A variieren. Deshalb ist eine Definition der Spannung in einem Punkt erforderlich.

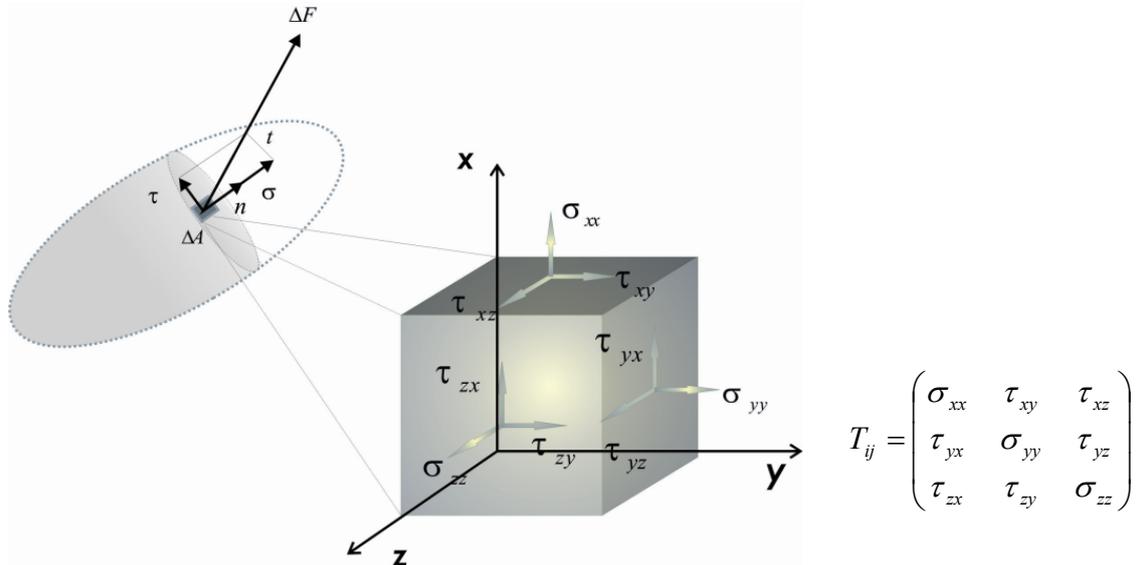


Abb. 2-10: Räumlicher Spannungstensor.

Die mittlere Spannung kann durch den Quotienten aus der Kraft $\Delta \vec{F}$, die auf das Flächenelement ΔA am Ort x wirkt, definiert werden ^[114] (Abb. 2-10):

$$t = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \vec{F}}{\Delta A} = \frac{d\vec{F}}{dA} \quad (2.8)$$

Der Spannungsvektor t ist eine lineare und homogene Funktion abhängig von der Richtung der äußeren Normale und lässt sich durch einen Tensor T darstellen, der als Cauchyscher Spannungstensor bekannt ist:

$$t(n, x) = n \cdot T(x) \quad (2.9)$$

Der Spannungsvektor lässt sich als Summe der tensoriellen Produkte der Basisvektoren des Koordinatensystems mit den zugeordneten Spannungstensoren t_i darstellen ^[114]:

$$t = n \cdot (e_1 t_1 + e_2 t_2 + e_3 t_3) = n \cdot T, \quad (2.10)$$

mit Basisvektoren e_i . Wenn diese in Komponentenform geschrieben werden, folgt:

$$t_{ij} = T_{ij} \cdot e_j \quad (2.11)$$

Dann gilt für T :

$$T = T_{ij} \cdot e_i \cdot e_j \quad (2.12)$$

In Abhängigkeit der Krafrichtung werden zwei Fälle unterschieden. Wenn die Krafrichtung parallel zur Bezugsebenennormale steht, werden diese als Tangential- oder Scherspannungen bezeichnet τ_{ij} . Greift die Kraft senkrecht zu den Bezugsebenennormalen an, wird diese als Normalspannung bezeichnet σ_{ii} . Der linke Index bezeichnet die Fläche, an der die Kraft angreift, und der rechte Index dagegen deren Komponente selbst.

Die Deformation kann auf unterschiedliche Weise hervorgerufen werden, z. B. durch Ziehen, Scheren, Komprimieren, Biegen oder Torsion. Des Weiteren kann sie sowohl reversibel als auch irreversibel verlaufen. Wenn die Deformation reversibel ist, werden die Körper als elastisch bezeichnet. In Fällen der irreversiblen Deformation können plastische Verformungen oder viskoses Fließen auftreten. Die Elastizität kann wiederum durch unterschiedliche Moduln beschrieben werden: der Elastizitätsmodul oder auch bekannt als Young-Modul E_s , der Kompressionsmodul K , und der Schermodul G . Die Abb. 2-11 zeigt die verschiedenen Verformungsarten.

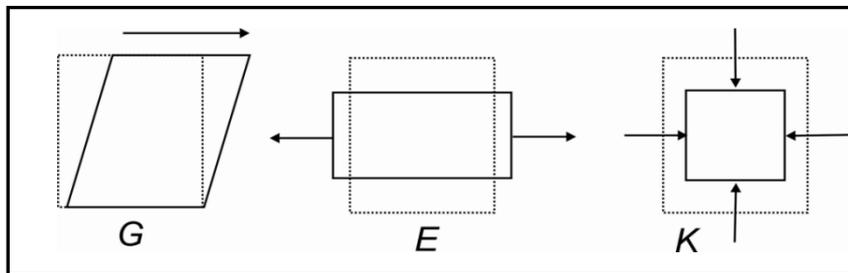


Abb. 2-11: Unterschiedliche Verformungsarten.

Der Schermodul G ist eine Proportionalitätskonstante zwischen der Scherung und der eintretenden Deformation ^[113].

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.13)$$

Der Elastizitätsmodul E lässt sich durch den Quotienten aus der Schubspannung σ und der Dehnungsdeformation ε wiedergeben und ist für elastische Körper durch die folgende Beziehung definiert:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.14)$$

Der Elastizitätsmodul hängt von der Art des Materials, der Temperatur, der Zeit und der Deformationsgeschwindigkeit ab. Er ist ein Maß für die Dehnbarkeit eines Körpers. Experimentell kann eine lineare Beziehung zwischen der Spannung und der Dehnung lediglich für sehr kleine Deformationen beobachtet werden.

Der Kompressionsmodul K beschreibt den Materialwiderstand gegen Volumenänderung bei allseitigem Druck ^[115].

$$p = K \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (2.15)$$

Für dreidimensionale, isotrope, rein elastische Körper existiert der folgende Zusammenhang zwischen den drei Moduln für kleine Deformationen ^[115]:

$$E = 3K \cdot (1 - 2\nu) = 2G \cdot (1 + \nu) \quad (2.16)$$

Die Größe ν ist als dreidimensionale Querkontraktions- oder Poissonzahl bekannt. Bei uniaxialer Dehnung der Probe in Richtung der angelegten Belastung erfolgt eine Kontraktion in zwei dazu senkrecht stehende Richtungen.

$$\nu = -\frac{\Delta d / d}{\Delta l / l} \quad (2.17)$$

In dieser Gleichung beschreiben $\Delta l / l$ die relative Längenänderung und $\Delta d / d$ die relative Dickenänderung. Für inkompressible, isotrope, dreidimensionale Körper kann die Poissonzahl Werte zwischen 0 und 0,5 annehmen. Die obere Grenze entspricht den volumenkonstanten Verformungen. Aus Gleichung (2.16) folgt dann, dass:

$$E = 3 \cdot G \quad (2.18)$$

Die untere Grenze entspricht Verformungen ohne Querkontraktion (z. B. Graphit). Für zweidimensionale Körper kann die Querkontraktionszahl ν_s Werte zwischen $-1 < \nu_s < +1$ annehmen^[116]. Negative Werte der Poissonzahl sind bei den so genannten auxetischen Materialien und bei geknitterten, zwei-dimensionalen Membranen^[13,117] zu finden. In diesem Fall findet eine Ausbreitung senkrecht zur Belastungsrichtung statt. Im Gegensatz zu dreidimensionalen Körpern besitzen inkompressible Membranen ($K_s = \infty$) eine Poissonzahl $\nu_s = +1$ laut der Beziehung^[118]:

$$K_s = \mu_s \cdot \frac{1 + \nu_s}{1 - \nu_s}, \quad (2.19)$$

mit zweidimensionalem Schermodul μ_s .

2.4.2 Scherrheologische Größen und Modelle

2.4.2.1 Scherrheologische Größen

Zur Erklärung der scherrheologischen Grundbegriffe kann das Zwei-Platten Modell herangezogen werden (Abb. 2-12).

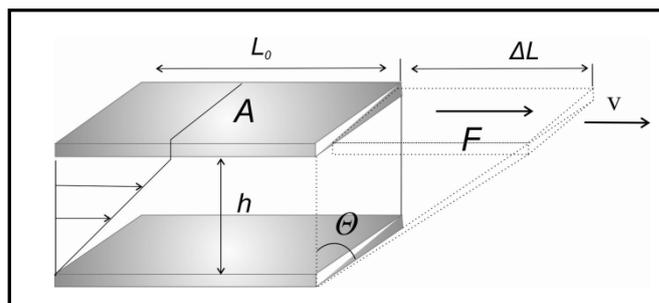


Abb. 2-12: Zwei-Platten Modell^[113].

Eine Substanz befindet sich zwischen zwei Platten, deren Querschnittsfläche A beträgt. Die obere Platte wird mit der Tangentialkraft F geschert, wobei die untere Platte unbewegt bleibt. Falls keine anderen Kräfte wirken, entsteht über die Höhe h eine konstante Schubspannung τ :

$$\tau = F / A \quad (2.20)$$

Diese Schubspannung ist proportional zur Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und bewirkt eine Verformung der Substanz:

$$\tau = \eta \frac{v}{h} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.21)$$

Die Scherung γ wird entsprechend der Abb. 2-12 definiert als:

$$\gamma = \frac{\Delta L}{h} = \tan \Theta \quad (2.22)$$

Für mathematische Beschreibungen der definierten rheologischen Eigenschaften werden idealisierte Körper eingeführt, die ein ideal elastisches, ideal viskoses und ideal plastisches Verhalten beschreiben.

2.4.2.2 Rheologische Modelle

- Ideal elastisches Verhalten

Das rein elastische Verhalten zeichnet sich durch eine Linearität zwischen der Spannung und der Deformation aus. Ideal elastische oder energieelastische Körper verformen sich bei Einwirkung einer Kraft um einen bestimmten Betrag, der unabhängig von der Dauer der Einwirkung ist. Die Energieelastizität begründet sich in der Veränderung der mittleren Bindungsabstände und Valenzwinkel bei Einwirkung mechanischer Beanspruchungen. Die mechanische Arbeit wird in Form potentieller Energie gespeichert, die später wieder zurückgewonnen werden kann. Aus diesem Grund ist das energieelastische Verhalten auf Bereiche kleiner Verformungen beschränkt. Der lineare Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation kann mit dem Hookeschen-Körper (Abb. 2-13) beschrieben werden. In Abhängigkeit der Verformung lassen sich unterschiedliche Module definieren.



Scherung: $\tau = G \cdot \gamma$

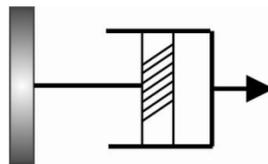
Dehnung: $\sigma = E \cdot \varepsilon$

Abb. 2-13 Feder-Modell (Hookescher Körper).

Die Proportionalitätskonstante zwischen Scherspannung und Deformation wird als Schubmodul G bezeichnet. Alternativ wird die Proportionalitätskonstante zwischen Dehnung und Zugspannung als Elastizitätsmodul E benannt.

- Rein-viskoses Verhalten

Im Gegensatz zum elastischen Verhalten ist das viskose Verhalten durch Irreversibilität gekennzeichnet. Die Verformungen bleiben nach Entlastung erhalten und die aufgewendete Arbeit wird vom Körper dissipiert. Bei den viskosen Körpern findet eine Relativverschiebung benachbarter Einheiten statt. Das Verhalten wird durch das so genannten Dämpfermodell von Newton beschrieben (Abb. 2-14).



$$\text{Scherung: } \tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

$$\text{Dehnung } \sigma = \eta^T \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta^T \cdot \dot{\varepsilon} \text{ (}\eta^T\text{- Troutonsche Viskosität)}$$

Abb. 2-14: Dämpfermodell (Newtonscher Körper).

- Das viskoelastische Verhalten

Das viskoelastische Verhalten zeichnet sich durch eine Zeitabhängigkeit der viskosen und der elastischen Stoffeigenschaften aus. Wenn die Materialeigenschaften nur von der Zeit und nicht von der Höhe der mechanischen Beanspruchungen abhängig sind, so wird das Verhalten als linear-viskoelastisch bezeichnet. Die lineare Viskoelastizität tritt bei sehr kleinen Beanspruchungen auf. Die Grenzen der Gültigkeit liegen z. B. für feste Polymere im Bereich von 1 %. Das linear-viskoelastische Verhalten kann als eine Kombination aus linear-elastischen und linear-viskosen Eigenschaften betrachtet werden. Eine Reihenschaltung von Feder und Dämpfer wird als Maxwell-Modell bezeichnet (Abb. 2-15):



$$\gamma = \gamma_v + \gamma_e$$

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

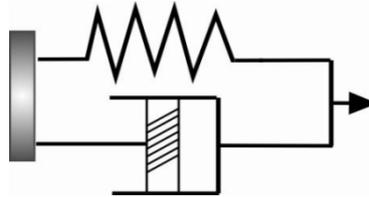
$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G}$$

Abb. 2-15: Maxwell-Modell.

Das Modell beschreibt die Reaktion auf eine sprunghafte Formänderung und wird für die Beschreibung von viskoelastischen Flüssigkeiten genutzt. Unter Einwirkung einer Spannung tritt

aufgrund der Reihenschaltung des Dämpfers unmittelbar eine Verformung ein. Nach Abschalten der Kraft findet eine Relaxation des elastischen Teils in den Ausgangszustand bei bleibender viskoser Deformation statt. Es folgt dadurch eine Addition der elastischen und viskosen Anteile.

Neben dem Maxwell-Modell wird das Kelvin-Voigt Modell (Abb. 2-16) zur Beschreibung der Eigenschaften von viskoelastischen Festkörpern verwendet.



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

$$\gamma = \gamma_v = \gamma_e$$

$$\tau = G \cdot \gamma + \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Abb. 2-16: Kelvin-Voigt-Modell.

Es stellt eine Parallelkombination des Hookeschen und des Newtonschen Körpers dar. Beim Anlegen einer Kraft tritt eine Deformation nicht unmittelbar, sondern durch den Dämpfer verzögert auf. Während die Deformationen von Feder und Dämpfer gleich sind, addieren sich die Schubspannungen der beiden Elemente zu einer Gesamtkraft.

Wenn die Grenze der linearen Viskoelastizität überschritten wird, sind die viskoelastischen Eigenschaften nicht nur von der Zeit und der Temperatur, sondern auch von der Höhe der Beanspruchung beeinflusst. Zur Beschreibung können nicht mehr die linearen Differentialgleichungen herangezogen werden. Die Beschreibung des mechanischen Verhaltens mit Hilfe der nicht-linearen Differentialgleichungen ist mathematisch sehr aufwendig, jedoch unter bestimmten Annahmen möglich. Eine Charakterisierung des nichtlinear-viskoelastischen Verhaltens kann mit Hilfe der fouriertransformierten Rheologie erfolgen.

- Ideal plastisches Verhalten

Das plastische Verhalten setzt sich aus reversiblen und irreversiblen Prozessen zusammen. Diese sind durch eine Fließgrenze getrennt. Unterhalb der Fließgrenze verhält sich der Körper elastisch. Oberhalb der Fließgrenze finden irreversible Fließprozesse statt. Die ideal plastischen Deformationen können durch den St.-Vènnant-Körper representiert werden (Abb. 2-17). Dieses Element beinhaltet ein Reibungselement, das die bleibende Verformung beschreibt. Die Darstellung der elastoplastischen Verformung kann mit Hilfe des Prandtl-Modells oder Bingham-Modells erfolgen ^[113].

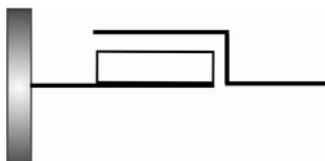


Abb. 2-17: Schematische Darstellung des St-Vènnant-Körpers.

2.4.3 Scherrheologische Messungen

Die Strukturreologie verknüpft das mechanische Verhalten mit dem strukturellen Aufbau der Substanz. Die mechanischen Eigenschaften der Substanzen können durch scherrheologische Messungen ermittelt werden. Für solche Messungen werden Rotationsrheometer verwendet^[112,113,115,119]. Bei der Rotationsbewegung eines Körpers wird die Schergeschwindigkeit vorgegeben und das erzeugte Drehmoment gemessen. Es stehen sowohl stationäre Messungen als auch dynamische (oszillatorische) Messungen zur Verfügung. Die stationären Messungen werden auch als Ein-Punkt Messung bezeichnet, da die gemessenen Eigenschaften der Probe nur für die vorgegebene Schubspannung bzw. Deformation (Kriechtest, Relaxationstest) ausschlaggebend sind. Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften an der Grenzfläche werden bevorzugt dynamische 2D-Messungen eingesetzt.

Für die zweidimensionalen, rheologischen Messungen an der Grenzfläche kommen speziell konstruierte, zweidimensionale Geometriebauarten zum Einsatz^[8,11,12,17,93,113,115] (Abb. 2-18). Der innere Zylinder (b) wird durch einen bikonkaven Stempel ersetzt (a). Für die Umrechnung des gemessenen Drehmomentes M muss die Schubspannungsgleichung normiert werde^[11]:

$$\tau(r) = \frac{M}{2\pi \cdot L \cdot r^2} \quad (2.23)$$

Diese Gleichung gilt unter der Annahme, dass die Länge des Zylinders 1.000 mm beträgt. Es werden die zweidimensionalen Moduln μ_s ermittelt, die die Einheit N/m^{-1} besitzen.

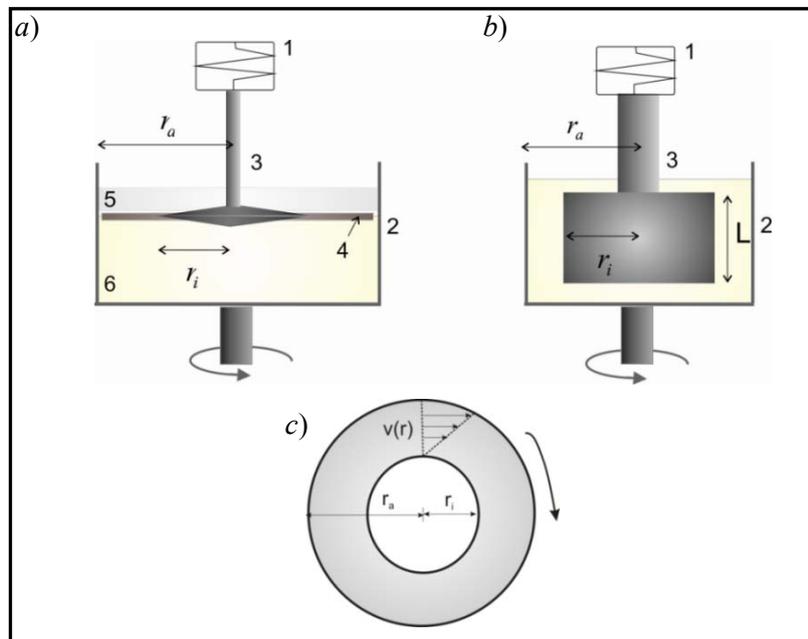


Abb. 2-18: 2D-Geometrie für zwei-dimensionale, rheologische Messungen: 1 - Transducer, 2 - Messbecher, 3 - bikonkaver Stempel, 4 - Polymerfilm, 5 - organische Phase, 6 - wässrige Phase, r_i - Radius des inneren Zylinders bzw. des bikonkaven Stempels, r_a - Radius des äußeren Zylinders, L - Länge des inneren Zylinders), c: Geschwindigkeitsprofile bei Drehung des äußeren Zylinders.

2.4.3.1 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamische Belastung der Materialien durch schwingende Deformationen ist eine häufig angewendete, rheologische Untersuchungsmethode^[112,113,119,120]. Der Grenzflächenfilm wird durch eine sinusförmige Deformation γ mit der Amplitude γ_A und Kreisfrequenz ω belastet:

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t) \tag{2.24}$$

Im Vergleich zur stationären Scherung tritt bei der Oszillationsbeanspruchung mit kleiner Amplitude keine Veränderung der Ruhestrukturen des untersuchten Stoffes auf. Aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften der Grenzflächenfilme sind die Deformation und die Schubspannung phasenverschoben (Abb. 2-19):

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \tag{2.25}$$

Bei der sinusförmigen Änderung der Schergeschwindigkeit entsteht zwischen der Anregung und der Reaktion der Probe der Phasenverschiebungswinkel δ . Ist $\delta = 0$, liegen rein elastische Eigenschaften vor. Rein viskose Eigenschaften besitzt der Film, falls $\delta = \pi/2^\circ$ ist. Phasenverschiebungen zwischen diesen Werten weisen auf ein viskoelastisches Verhalten der Probe hin (Abb. 2-19).

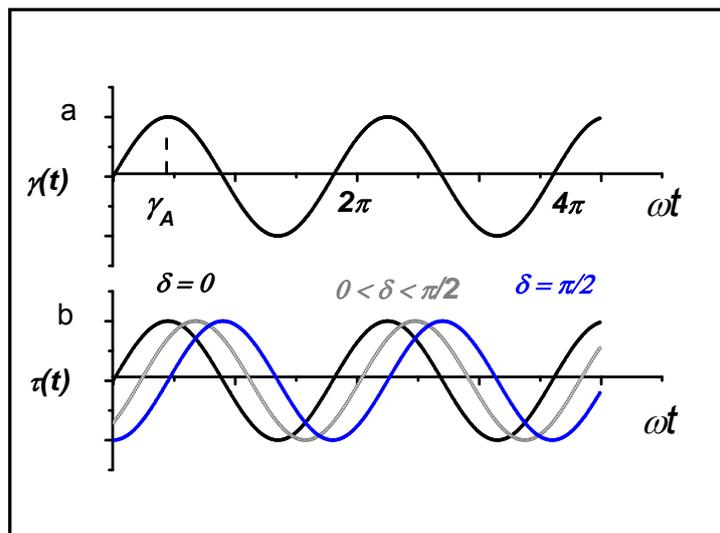


Abb. 2-19: Sinusförmige Vorgabe der Deformation (a) und Antwortfunktionen für ideal viskose (blau), idealelastische (schwarz) und viskoelastische Substanzen (grau).^[113]

Das viskoelastische Verhalten jeder realen Substanz setzt sich aus einem viskosen und einem elastischen Anteil zusammen.

Wird ein Grenzflächennetzwerk deformiert, so treten die elastischen und viskosen Eigenschaften gleichzeitig auf. Man bezeichnet G' bzw. μ' als dreidimensionaler bzw. zweidimensionaler Speichermodul. Er ist ein Maß für die reversibel gespeicherte Deformationsenergie. Die viskosen Eigenschaften werden durch die entsprechenden Verlustmodule G'' bzw. μ'' beschrieben, die die irreversible dissipierte Energie wiedergeben. Der komplexe Modul G^* ist die vektorielle Summe der beiden Komponenten und ist definiert als:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2.26)$$

Das Verhältnis zwischen den viskosen und den elastischen Anteilen ist entsprechend:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.27)$$

Dieses Verhältnis wird Verlustfaktor genannt und über den Phasenverschiebungswinkel ermittelt.

Analog wird die komplexe Viskosität definiert als:

$$\eta^* = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (2.28)$$

Für den Verlustfaktor gilt dann:

$$\tan \delta = \frac{\eta''}{\eta'} \quad (2.29)$$

Die beiden Moduln können aus unterschiedlichen Oszillationsmessungen erhalten werden. Dazu zählen der Oszillationszeittest, der Oszillationsfrequenztest und der Oszillationsamplitudentest.

- Oszillationszeittest (time sweep test)

Mit Hilfe des Oszillationszeittests können die Polymerisationskinetik der Netzwerkbildung und der Gel-Punkt bestimmt werden. Die Deformation bzw. die Schubspannung werden als Sinusfunktion mit konstanter Frequenz und Amplitude vorgegeben. Die Stabilität und die Kinetik des Filmaufbaus werden mit der Zeit in Betracht gezogen. Der Plateauwert des Speichermoduls gibt zusätzlich Informationen über die Steifigkeit des gebildeten Netzwerks.

- Oszillationsamplitudentest (strain sweep test)

Der Oszillationsamplitudentest liefert Informationen über die Grenze des linearviskoelastischen Bereichs (LVE). Bei diesem Test wird die sinusförmige Deformation mit einer konstanten Frequenz vorgegeben und der Speicher- μ' bzw. der Verlustmodul μ'' werden in Abhängigkeit der Deformationsänderung gemessen. Die gleichzeitige Abnahme des Speichers- und des Verlustmoduls kennzeichnet die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs, die ihrerseits die reversible Elastizität wiedergibt. Grundsätzlich muss das zu untersuchende System innerhalb des LVE Bereichs gemessen werden, weil oberhalb der Gesetze der linearen Viskoelastizität die Grundgesetze nicht gültig sind. Außerhalb dieses Bereichs können jedoch irreversible Deformationen in der Struktur auftreten, die mit weiterer Zunahme der Deformation auch eine Netzwerkzerstörung bewirken können.

- Oszillationsfrequenztest (frequency sweep test)

Oszillationsfrequenztest gibt Informationen über die Struktur der gebildeten Netzwerke. Dieser Test wird bei einer konstanten Deformationsamplitude durchgeführt, wobei die Frequenz über einen großen Bereich variiert. Aus dem Verlauf der Moduln lassen sich Informationen über den molekularen Aufbau des zu untersuchenden Systems gewinnen.

- Relaxationstest

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Oszillationstests stellt der Relaxationstest keine Oszillationsmessung dar. Die Relaxation der Probe wird bei Vorgabe der Deformation für eine bestimmte Zeit im statischen Zustand beobachtet. Auf diese Weise können der Relaxationsmodul der Probe ($G(t)$), die Relaxationszeit und durch Fourier Transformation die Speicher- bzw. die Verlustmodule bei sehr kleinen Frequenzen ermittelt werden. Dieser Test kann auch angewendet werden, um den linear-viskoelastischen Bereich zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Korrelation zwischen dem Relaxationstest und dem Oszillationsfrequenztest herangezogen.

2.5 Deformation von Mikrokapseln

Die Kenntnis der mechanischen Eigenschaften der Kapselmembranen und die Voraussage eines möglichen Kapselbruchs spielen eine wichtige Rolle in vielen industriellen und pharmazeutischen Prozessen sowie in der Lebensmittelindustrie. Die Deformations- bzw. die Orientierungsdynamik von Mikrokapseln und Vesikeln in Strömung sind von besonderem Interesse für die Modellierung des Verhaltens von biologischen Zellen^[3,27-29,102,121,122]. Die mechanischen Eigenschaften können aus Messungen des Deformationsverhaltens der Mikrokapseln in Dehn- bzw. Scherströmungen ermittelt werden^[6,7,10]. Es sind unterschiedliche Apparaturen mit Couette^[6,7,10,122], Kegel-Platte- Anordnung^[123] oder Parallelband aus der Literatur bekannt^[124], die für Untersuchungen von Emulsionstropfen, Mikrokapseln sowie von roten Blutkörperchen verwendet werden. Eine andere Möglichkeit zur Untersuchung im linearen Scherfeld mit einem variablen Rotations- und Elongationsanteil bietet die Vier-Roll-Mühle^[125,126]. Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften kann auch aus den Kapseldeformationen in Kapillarströmungen^[25], in Zentrifugalfeldern^[12,13,26] oder durch Kapselkompression zwischen zwei Platten erfolgen^[19,127]. Aufgrund der geringen Kapselgröße, der Membrandicke im Nanometerbereich sowie der Instabilität der Membranen wird eine Verwendung von Mikroapparaturen (z. B. bei der Membranaspiration) vorausgesetzt. Die meisten dieser Apparaturen sind normalerweise nicht kommerziell erhältlich, sondern müssen gezielt für die Untersuchungen angepasst werden^[25,128-130].

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften aus den experimentellen Messungen stehen unterschiedliche analytische und numerische Modelle zur Verfügung. Diese beschreiben das Deformations- bzw. des Orientierungsverhalten der Mikrokapseln in Abhängigkeit von einer Reihe von Parametern, wobei die Kapselform als Grundparameter für eine Gliederung in zwei Gruppen (kugelförmige bzw. nicht-kugelförmige Partikel) ausschlaggebend ist. Für diese zwei Gruppen werden im Folgenden die existierenden theoretischen und numerischen Modelle behandelt.

2.5.1 Theoretische Modelle

2.5.1.1 Deformations- bzw. Orientierungsdynamik im linearen Scherfeld

Grundsätzlich kann eine Kapsel als eine dünne Membran betrachtet werden, die eine Newtonsche Flüssigkeit umschließt. Die Dicke der Membran liegt dabei im Nanometerbereich, so dass die Membran idealisiert als zweidimensionale Schicht angenommen werden kann. Solche Membranen

besitzen in der Regel sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften und können somit einen Widerstand gegen Scherungen, Biegungen und Flächenänderungen aufweisen.

Ein lineares Scherfeld lässt sich z. B. in einer Couette-Apparatur mit zwei konzentrisch angeordneten Zylindern erzeugen^[131]. Die Couette-Strömung besteht aus zwei Anteilen, dem Rotationsanteil und dem Verzerrungsanteil (Elongationsanteil), die die Kapseldeformation bzw. ihre Orientierung bestimmen. Im Fluss wird eine Kapsel durch die mechanische Verformungskräfte durch die äußere Strömung deformiert^[116]. Zur Beschreibung ihrer Deformation werden theoretische und numerische Modelle eingesetzt.

Die Modellierung des Kapselverhaltens stellt ein komplexes Problem der Kontinuumsmechanik dar, weil die viskosen Kräfte mit den festkörperartigen Eigenschaften der Grenzfläche korreliert werden müssen^[27-29,102,116]. Die Membraneigenschaften werden durch verschiedene konstitutive Gesetze beschrieben. Diese sind viel komplexer als das Laplace-Gesetz, das für die Beschreibung der flüssigen Grenzfläche verwendet wird. Die Membran kann unterschiedliche mechanische Eigenschaften wie z. B. Elastizität, Viscoelastizität oder Scherverfestigung aufweisen^[116,118]. Die am häufigsten verwendeten Grundgesetze werden in diesem Abschnitt später erläutert.

Die komplexe Deformations- bzw. die Orientierungsdynamik von Mikrokapseln im Scherfeld hängt von vielen spezifischen Parametern ab:

- die ursprüngliche Kapselform^[3,30,31,35]
- die Kapillarzahl C_a ^[3,32,34,37,38]
- die konstitutiven Gesetze (Membranstoffgesetze)^[3,34,37,38,116,132]
- die Biegesteifigkeit der Membran^[36,133-135]
- das Viskositätsverhältnis (Viskositätskontrast) zwischen der inneren und äußeren Phase $\lambda = \eta_i/\eta_a$ ^[28,34,136,137]
- die Vorspannungen in der Membran^[32,33]

- Deformation von ursprünglich sphärischen Mikrokapseln

Das komplexe Problem zur Beschreibung der Kapseldynamik unter dem Einfluss von hydrodynamischen Kräften wird von D. Barthès-Biesel et al. seit 1980 intensiv studiert^[28].

Hierbei wird theoretisch die Deformations- bzw. die Orientierungsdynamik von kugelförmigen Mikrokapseln mit elastischen oder viskoelastischen Membranen im Bereich kleiner und größerer Deformationen analysiert. Die analytische Beschreibung der Kapseldeformation erfolgt für den Bereich kleiner Deformationen durch eine Methode der Störungstheorie^[42]. Diese analytische Lösung wird bis heute genutzt, um die Deformations- und die Orientierungsdynamik von Mikrokapseln zu beschreiben. In diesem Modell wird die Membran als homogene, isotrope, inkompressible, sehr dünne Schicht angenommen, die eine vernachlässigbare Biegesteifigkeit aufweist. Die innere Flüssigkeit ist eine Newtonsche Flüssigkeit mit Dichte ρ und Viskosität η_i . Die Dichten der inneren und der äußeren Phase werden als gleich angenommen. Unter dem Einfluss von hydrodynamischen Kräften wird eine Kapsel im Scherfeld zu einem Ellipsoid deformiert und orientiert sich dabei unter einem Winkel von 45° (Abb. 2-20).

Die Deformation der Kapsel im linearen Scherfeld wird durch den Taylor-Deformationsparameter D beschrieben ^[138]:

$$D = \frac{L - B}{L + B}, \quad (2.30)$$

wobei L und B die Halbhaupt- bzw. die Halbnebenachse eines Ellipsoids darstellen.

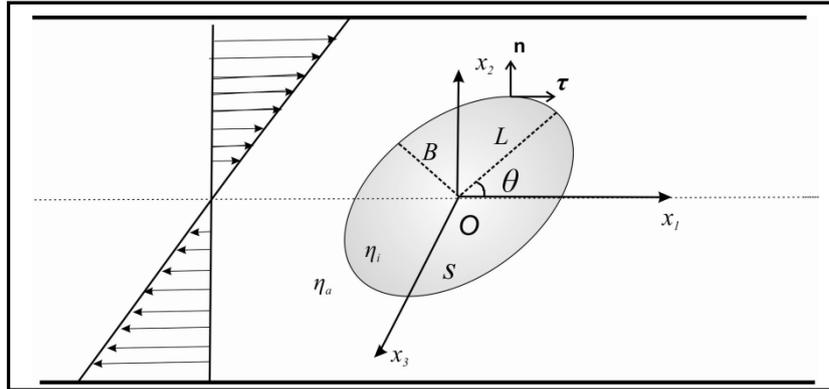


Abb. 2-20: Elliptische Deformation einer ursprünglich sphärischen Mikrokapsel im Scherfeld ^[116].

Des Weiteren wird angenommen, dass die Reynolds Zahl R_e , die das Verhältnis zwischen den Trägheits- und den Reibungskräften beschreibt, in der Regel viel kleiner als 1 ist ($R_e \ll 1$). Dies erlaubt die Verwendung der Stokes-Gleichungen zur Beschreibung der Bewegung der inneren und der äußeren Flüssigkeit. Nach D. Barthès-Biesel und J. M. Rallison ist die resultierende Belastung an der Grenzfläche eines Tropfens bzw. einer Kapsel durch die hydrodynamischen Kräfte, die aus der Einwirkung der beiden Flüssigkeiten resultieren, gegeben als ^[42,116]:

$$[\sigma_{out}(x) - \sigma_{in}(x)] \cdot n = q \quad (2.31)$$

In dieser Gleichung bezeichnen $\sigma_{out}(x)$ und $\sigma_{in}(x)$ die Spannungstensoren der äußeren und der inneren Flüssigkeit im bekannten Punkt x , n den äußeren Einheitsnormalvektor auf der deformierten Membranfläche und q die resultierende Belastung pro Fläche.

Für eine Membran mit vernachlässigbarer Biegesteifigkeit verknüpft die Membrangleichgewichtsgleichung die Änderung des elastischen Spannungstensors T durch die Membran mit q ^[3,29]:

$$\nabla_s \cdot T + [\sigma_{out}(x) - \sigma_{in}(x)] \cdot n = 0 \quad (2.32)$$

∇_s stellt den Gradienten entlang der Membranfläche (S) dar.

Für kleine Viskositäten der inneren Phase $\eta \ll 1$ ist $\sigma_{in}(x)$ sehr klein und die Deformation resultiert nur aus dem Einfluss der äußeren Flüssigkeit ^[137]. Auf diese Weise wird die Deformation hauptsächlich von der Kapillarzahl C_a beeinflusst.

Die Form eines reinen Flüssigkeitstropfens resultiert aus dem Verhältnis zwischen den viskosen Kräften der beiden Flüssigkeiten und der Grenzflächenspannungskräfte, die entgegen-gesetzt wirken. Die externe Tangentialspannung wird vollständig in die innere Phase weitergeleitet und kann diese in Bewegung setzen ^[116]. Die Tropfendeformation ist nur vom Viskositätsverhältnis λ , der Kapillarzahl C_a und der Grenzflächenspannung abhängig. Die dimensionslose Kapillarzahl C_a wird als das Verhältnis zwischen den tropfendeformierenden Kräften und tropfenerhaltenden Grenzflächenkräften definiert:

$$C_{a(\text{Tropfen})} = \frac{\eta_a \cdot r \cdot \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (2.33)$$

In Gleichung (2.33) stellt η_a die Viskosität der äußeren Phase, r den Tropfenradius, $\dot{\gamma}$ die Scherrate und σ die Grenzflächenspannung dar.

Für eine Mikrokapsel ist die Kapseldeformation eine Funktion des Viskositätsverhältnisses λ zwischen den beiden Flüssigkeiten, der Kapillarzahl (C_a), die das Verhältnis der deformierenden Kräfte und dem elastischen Widerstand der Membran beschreibt, und des Stoffgesetzes der Membran. Die Kapillarzahl wird analog zu den Tropfen mit der folgenden Gleichung beschrieben:

$$C_{a(\text{Kapsel})} = \frac{\eta_a \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{E_s} \quad (2.34)$$

In dieser Gleichung stellt E_s den zweidimensionalen Elastizitätsmodul der Membran dar, der auch Young-Modul genannt wird. Im Fall einer Kapsel wirkt die Membran als eine Abschirmung und verhindert die Übertragung der tangentialen Spannungen an die innere Flüssigkeit ^[116].

Die Deformation der Membran führt zum Auftreten von elastischen Spannungen. Dadurch, dass die Membran als sehr dünne, isotrope, zweidimensionale Schicht mit vernachlässigbarer Biegesteifigkeit angenommen wird, können die transversalen Spannungen quer durch die Membran vernachlässigt werden ^[27]. Dies erlaubt es, die dreidimensionalen Spannungen mit den zweidimensionalen Spannungen T (Kräfte per Einheitslänge der deformierten Membran) zu ersetzen. Diese sind unter der Voraussetzung, dass die Richtungen der Spannungen und die Deformation kollinear sind ^[27], in zwei Hauptdehnungsspannungen T_{11} und T_{22} zerlegbar.

Zur Beschreibung der Deformation wurden zwei Hauptdehnungsverhältnisse eingeführt. Abb. 2-21 zeigt ein Membranelement im Ruhezustand und beim Anlegen einer Spannung. Die Hauptdehnungsverhältnisse sind folgendermaßen definiert: $\lambda_1 = dx_1/dX_1$ und $\lambda_2 = dx_2/dX_2$.

In diesen Gleichungen repräsentiert dX bzw. dx die Längen des Membranelements vor bzw. nach der Deformation.

Der elastische Spannungstensor ist mit der Deformation bzw. den Dehnungsverhältnissen mittels der Formänderungsenergiedichte ω verknüpft ^[42]:

$$T_i = \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2} \cdot \lambda_i \frac{\partial \omega}{\partial \lambda_i} \quad (2.35)$$

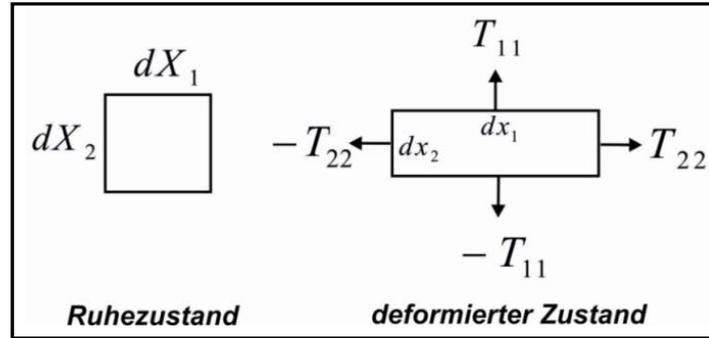


Abb. 2-21: Deformation eines Membranelements ^[27].

Im Folgenden werden die drei grundlegenden Gesetze zur Beschreibung der Membraneigenschaften erläutert ^[3,27,29,118]. Diese sind im Bereich der kleinen sowie der großen Deformationen gültig und dienen zur Beschreibung von elastischen Membranen. Es wird im Weiteren nur die Hauptspannung T_{11} als Funktion der Hauptdehnungen λ dargestellt. Der entsprechende Ausdruck für T_{22} resultiert aus dem Austauschen der Indices ^[3,27,118].

Zur Beschreibung der Kautschukelastizität können zwei Gesetze verwendet werden: das *Mooney-Rivlin Gesetz* (MR) und das *Neo-Hooksche Gesetz* (NH):

$$T_{11} = \frac{E_s}{3\lambda_1\lambda_2} \left\{ \Psi \left[\lambda_1^2 - \frac{1}{(\lambda_1\lambda_2)^2} \right] \right\} \quad (2.36)$$

$$T_{11} = \frac{E_s}{3\lambda_1\lambda_2} \left\{ \Psi \left[\lambda_1^2 - \frac{1}{(\lambda_1\lambda_2)^2} \right] + \Psi' \left[(\lambda_1\lambda_2)^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right] \right\} \quad (2.37)$$

Das *Mooney-Rivlin-Gesetz* (MR) beschreibt die Kautschukelastizität im Vergleich zu dem *Neo-Hookschen-Gesetz* (NH) besser und wird deshalb häufiger verwendet ^[120]. Beide Gesetze unterscheiden sich durch den Koeffizient Ψ' . Im Bereich der kleinen Deformationen können die Koeffizienten Ψ und Ψ' vernachlässigt und die Deformation kann durch den Parameter E_s beschrieben werden. Die mathematische Lösung ergibt den einfachen mathematischen Zusammenhang ^[27]:

$$D = \frac{25}{4} C_a = \frac{25}{4} \cdot \frac{\eta \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{E_s} \quad (2.38)$$

E_s stellt den zwei-dimensionale Elastizitätsmodul der Membran dar und wird durch die folgende Gleichung definiert:

$$E_s = E \cdot d \quad (2.39)$$

In dieser Gleichung repräsentiert d die Membrandicke. Aus der Steigung der linearen Abhängigkeit zwischen der Deformation und der Scherrate kann den Young Modul E_s berechnet werden. Die Membranen werden als sehr dünne, drei-dimensionale, homogene, isotrope Schichten mit einer

Poissonzahl von $\nu_s = 1/2$ betrachtet. Die positive Poissonzahl weist auf eine Stauchung in transversaler Richtung bei longitudinaler Dehnung hin. Das Mooney-Rivlin Gesetz kann sowohl für kleine (bis 10 - 15 %) als auch für große Deformationen (bis 100 %) angewendet werden.

Das *Hooksche Gesetz* (H) wird normalerweise zur Beschreibung von Membranen mit kovalenten Bindungen und für kleine Deformationen angewendet. Die Membran wird als zwei-dimensionale, volumeninkompressible ($\nu_s = 1/2$) oder als oberflächeninkompressible Schicht ($\nu_s = 1$) mit vernachlässigbarer Biegesteifigkeit angenommen ^[3,27].

$$T_{11} = \frac{E_s}{2(1-\nu_s^2)} [\lambda_1^2 - 1 + \nu_s (\lambda_2^2 - 1)] \quad (2.40)$$

Die Beziehung zwischen der Deformation und der dimensionslosen Kapillarzahl kann folgendermaßen formuliert werden ^[9]:

$$D = \frac{5(2 + \nu_s)}{2} \cdot \frac{\eta \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{E_s} \quad (2.41)$$

Der Young-Modul E_s kann aus der Steigung des linearen Teils der Abhängigkeit zwischen der Deformation und der Scherrate berechnet werden. Im Gegensatz zu dem Mooney-Rivlin Gesetz stehen hier zwei Parameter zur Verfügung: der Young Modul E_s und die Poissonzahl ν_s . Die Poissonzahl und E_s können dann bei bekanntem Schermodul μ' anhand der folgenden Beziehung berechnet werden ^[112]:

$$E_s = 2\mu_s(1 + \nu_s) \quad (2.42)$$

Die Poissonzahl kann für zwei-dimensionale Systeme Werte im Bereich von -1 bis +1 annehmen ^[118]. Negative Werte sind für geknitterte, ultradünne Polymermembranen zu finden und bedeuten eine Ausbreitung sowohl in transversaler als auch in longitudinaler Richtung ^[117]. Negative Poissonzahlen sowie $\nu_s = 0$ wurden auch experimentell für Polysiloxannetzwerke und Aminomethacrylat - Membranen gefunden ^[12,13].

Das *Skalak Gesetz* (SK) berücksichtigt die Scherfähigkeit und die Resistenz gegenüber Oberflächenänderungen und kann zur Beschreibung der inkompressiblen Membranen für große und kleine Deformationen verwendet werden ^[3].

$$T_{11} = E_s \left[\frac{1}{2\lambda_1^2 \lambda_2^2} (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) + A_s (\lambda_1 \lambda_2 - 1) \right] \quad (2.43)$$

Die Lösung der obigen Gleichung führt zu folgendem Zusammenhang zwischen der Deformation und der dimensionslosen Kapillarzahl ^[9]:

$$D = \frac{5}{4} \left(\frac{3 \frac{A_s}{E_s^{SK}} + 2}{\frac{A_s}{E_s^{SK}} + \frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{\eta \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{E_s} \quad (2.44)$$

In dieser Gleichung stellt E_s die zweidimensionale Elastizität der Membran dar, der Parameter A_s beschreibt die Flächenänderungen und kann Werte annehmen, für die das Verhältnis $A_s/E_s \gg 1$ erfüllt ist ($A_s \approx 10^5 E_s$). Allerdings ist dieses Modell sehr vereinfacht und kann auch zur Beschreibung von anderen Membranarten genutzt werden.

Im Bereich kleiner Deformationen (bis 10 % - 15 %) sind alle drei Gesetze asymptotisch gleich ^[3].

Die Viskoelastizität der Membranen wird durch Addieren eines zusätzlichen viskosen Beitrags T_v zu dem jeweiligen Gesetz beschrieben ^[27]:

$$T_{11}^V = 2\mu_s \cdot \frac{\partial \lambda_1 / \partial t}{\lambda_1}, \quad (2.45)$$

wobei μ_s die Viskosität der Membran und $\partial \lambda_1 / \partial t$ die zeitliche Ableitung vom Dehnungsverhältnis beschreibt.

Die Lösungen ((2.38), (2.41) und (2.44)) stellen ein komplexes Problem dar, da außer der Korrelation zwischen der Fluss- bzw. Festkörpermechanik auch die Theorie von großen Deformationen von Membranen berücksichtigt werden muss ^[27]. Für sphärische Mikrokapseln und kleine Deformationen wurden diese durch die Störungstheorie und für große Deformationen durch numerische Modelle gelöst ^[29,42].

Abhängig von den Membraneigenschaften wird ein unterschiedlicher Orientierungswinkel im Scherfeld berechnet. Die Kapseln mit rein elastischen Membranen zeigen eine stationäre Orientierung von 45° , die unabhängig von der Scherrate ist. Kapseln mit viskoelastischen Membranen weisen eine Abnahme des Anstellwinkels von 45° auf 0° auf. Bei den Kapseln mit rein viskosen Membranen wird keine stationäre Orientierung erreicht und der Anstellwinkel ändert sich ständig von -45° bis $+45^\circ$. Dabei schwellt die Kapseloberfläche kontinuierlich ^[132] (Abb. 2-22). Ein ähnliches Orientierungsverhalten ist bei Vesikeln zu beobachten und theoretisch beschrieben worden ^[121]. Es wird in der Literatur als „vacillating-breathing“ oder „trembling“ gekennzeichnet.

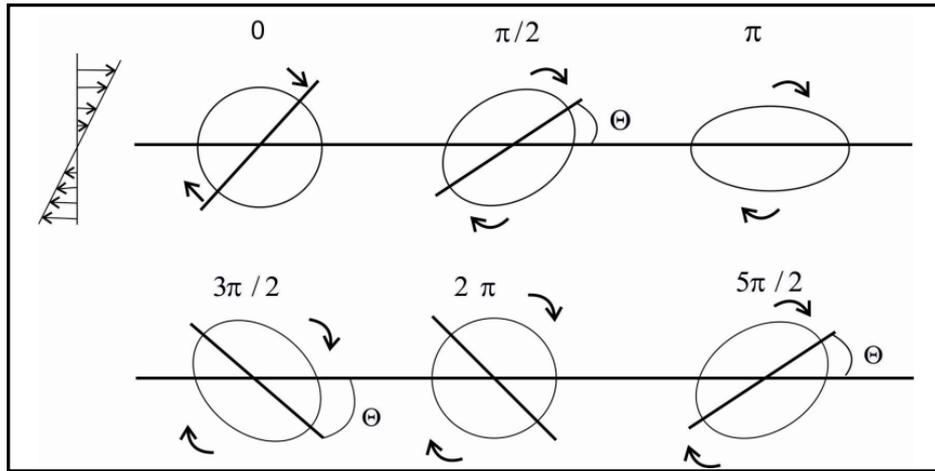


Abb. 2-22: Deformations- und Orientierungsverhalten einer Mikrokapsel mit rein viskoser Membran ^[132].

Im Gegensatz dazu zeigen die Emulsionstropfen eine konstante Orientierung von $\Theta = \pi/4$ in Strömung auf. Untersuchungen der Deformation von einzelnen Emulsionstropfen im Scherfeld wurden schon in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführt ^[138]. Es sind sowohl theoretische als auch experimentelle Studien bekannt ^[139]. Die ersten Arbeiten zum Deformationsverhalten und Tropfenaufbruch in laminarer Scherströmung als auch in der einfachen Dehnströmung wurden von G. I. Taylor ^[138,140] publiziert. Laut Taylor wirken die Grenzflächenspannungskräfte den Deformationskräften bei der Deformation eines Newtonschen Tropfens, der in einer Newtonschen Flüssigkeit mit beliebiger Strömung dispergiert ist, entgegen. Seine Theorie beschreibt kleine Deformationen bei Viskositätsverhältniss zwischen der äußeren und der inneren Phase von $\lambda = 1$. Ferner wird angenommen, dass die an der Grenzfläche angreifenden Schubspannungen vollständig ins Tropfeninnere übertragen werden und die vorherrschenden Normalspannungen mit der Gleichung nach Laplace für den Kapillardruck berechnet werden können. Die Strömungen ins Tropfeninnere wurden nicht berücksichtigt und die theoretische Tropfendeformation D ist dann definiert als:

$$D = C_a \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \quad (2.46)$$

Im Gegensatz zu G. I. Taylor berücksichtigte R. G. Cox in seinen Berechnungen die elliptische Deformation der Tropfen ^[141]. Die Deformationsparameter D definierte er durch die Gleichung:

$$D = C_a \frac{19\lambda + 16}{(16\lambda + 16) \cdot \sqrt{1 + (19\lambda C_a / 20)^2}} \quad (2.47)$$

Laut Cox liegt der Anstellwinkel Θ bei einer stationären Orientierung zwischen 45° und 90° und kann anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\Theta = \frac{\pi}{4} - \arctan\left(\frac{19\lambda C_a}{20}\right) \quad (2.48)$$

F. D. Rumscheid und S. G. Mason untersuchten die Tropfendynamik im Bereich großer Deformationen und den Tropfenaufbruch in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses λ ^[142]. Es

werden vier unterschiedliche Deformationstypen in Abhängigkeit des Deformations- und Aufbruchmechanismus unabhängig von der Tropfengröße unterschieden (Abb. 2-23). Für sehr kleine Viskositätsverhältnisse (a) tritt keine ellipsenförmige Deformation auf, sondern der Tropfen bekommt eine sigmoidale Form. Begleitend wird eine Exzentrizität der Bahnlinien der Zirkularströmung mit steigender Tropfendeformation beobachtet^[143]. Von den Enden des deformierten Tropfens reißen kleine Tropfen bis zum Erreichen einer neuen stabilen ellipsoidal Form ab.

Für „mittlere“ Viskositätsverhältnisse sind zwei Varianten des Tropfenaufbruchs zu finden. Bei der ersten Variante wird eine Einschnürung in der Tropfenmitte gebildet (b). Der Tropfen zerreißt in diesem Bereich unter Ausbildung zweier identischer Tropfen und drei kleinerer Satellitentropfen. Bei der zweiten Variante (c) wird der Tropfen lang gezogen bis zum Aufbruch in viele kleine Tropfen. Für noch höhere Viskositätsverhältnisse (d) kann kein Tropfenaufbruch erzielt werden, sondern die Deformation nähert sich asymptotisch einem konstanten Wert an. Der Orientierungswinkel ist aufgrund der steigenden Deformation kleiner als $\pi/4$.

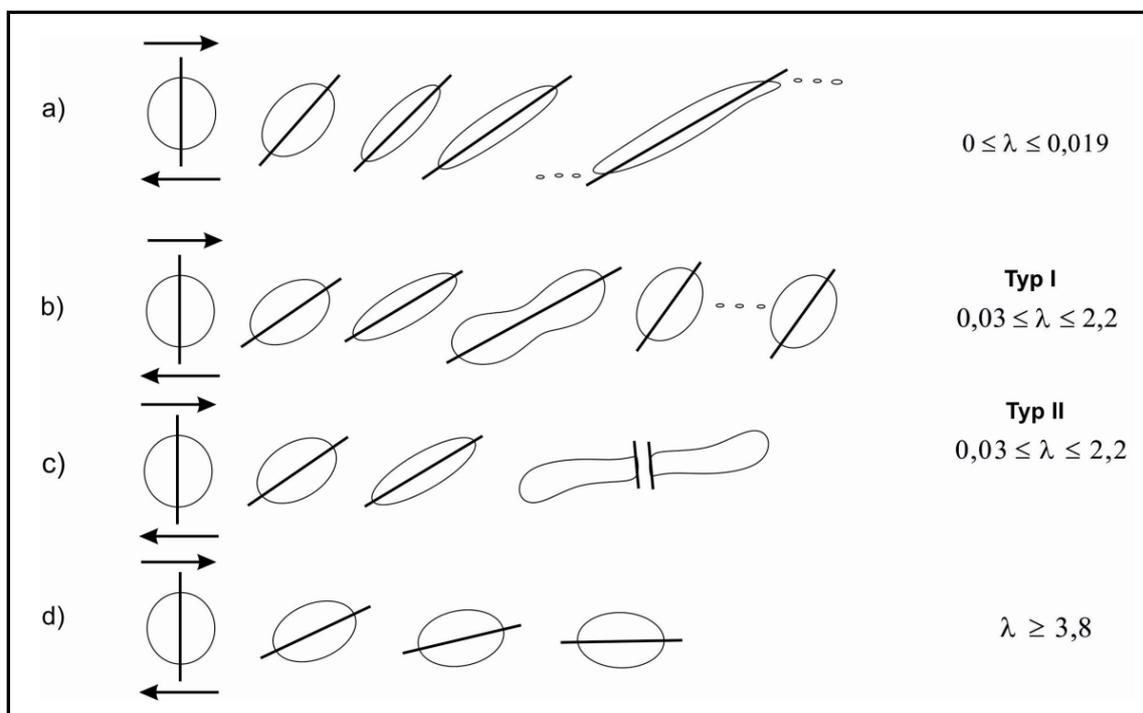


Abb. 2-23: Deformationsverhalten für unterschiedliche Viskositätsverhältnisse von Flüssigkeitstropfen im Scherfeld^[143].

Für eine Kapsel werden in Abhängigkeit von der Höhe der Scherkräfte bzw. der Kapillarzahl C_a drei unterschiedliche Bereiche in der Kapseldynamik unterschieden^[3] (Abb. 2-24). Für Kapillarzahlen kleiner als ein kritischer Wert C_{aL} ($C_a < C_{aL}$) wird ein instabiler deformierter Zustand erreicht. Er äußert sich für Membranen mit einer geringen Biegesteifigkeit im Auftreten von Falteninstabilitäten im Bereich des Kapseläquators (Abb. 2-24: a). Die Faltenbildung ist ein Prozess, der in der Natur häufig auftritt^[144]. Das Phänomen „scherinduzierter Membranfaltung“ von Kapselmembranen im linearen Scherfeld wurde experimentell zum ersten Mal von A. Walter sowohl bei Polyamidkapseln als auch bei Polysiloxanmikrokapseln untersucht^[9]. Die beiden Arten von Mikrokapseln zeigen allerdings unterschiedliche Faltenbildungsmechanismen. Für die Polysiloxanmikrokapseln tritt zuerst eine

Faltenbildung auf der gesamten Oberfläche bei sehr kleinen Scherraten auf. Mit Erhöhung der Scherkräfte ist keine Zunahme der Faltenzahl, sondern ist lediglich eine Verengung der Falten zu sehen ^[9]. Die Polyamidmembranen dagegen zeichnen sich mit einer geringeren Zahl der Falten.

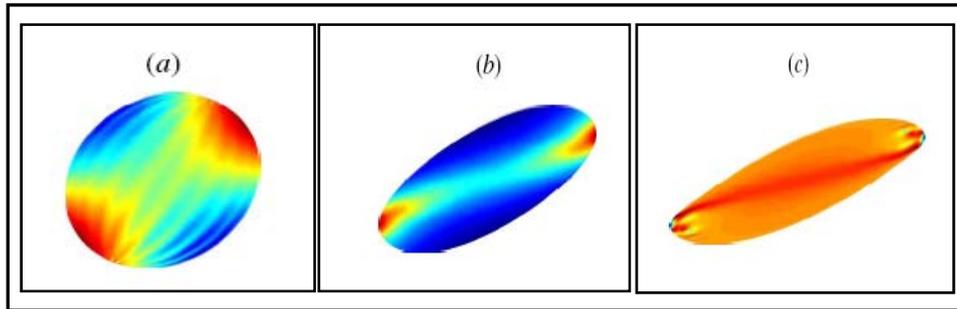


Abb. 2-24: Dreidimensionale Darstellung der Kapseldeformation in unterschiedlichen Bereichen a) $C_a < C_{aL}$; b) $C_a > C_{aL}$; c) $C_a > C_{aH}$. Die blauen Farben zeigen die Bereiche mit der größten Kompression. Das Bild ist entnommen aus [29].

Für kleine Deformationen und unter Berücksichtigung, dass der Kapselradius viel größer als die typische Längenskala der Falten ist, wurde von R. Finken und U. Seifert eine analytische Beschreibung vorgeschlagen ^[145]. Die Bildung von Falten tritt bei geringen Scherraten erst im Bereich des Kapseläquators auf (Abb. 2-25: a)). Eine weitere Erhöhung der Scherkräfte bewirkt eine Ausbreitung des Faltenregion auf die ganze Kapseloberfläche (Abb. 2-25: b)).

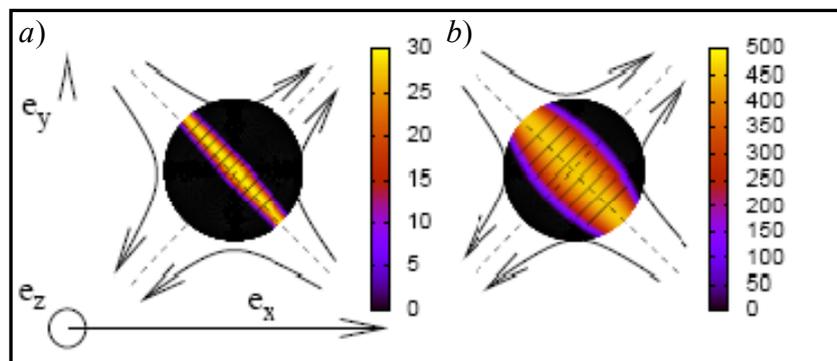


Abb. 2-25: Bildung der scherinduzierten Falteninstabilitäten. Die dunkleren Farben zeigen die gegen eine Faltenbildung stabilen Bereiche. Das Bild ist entnommen aus ^[145].

Mit Hilfe dieses theoretischen Ansatzes kann die sonst schwer zugängliche Biegesteifigkeit der Membran aus den experimentellen Werten der kritischen Schergeschwindigkeit und der kritischen Wellenzahl berechnet werden.

E. Lac und D. Barthès-Biesel postulierten eine Abhängigkeit der Faltenbildung von den Vorspannungen in der Membran. Die Kapseln, die eine positive Druckdifferenz zwischen der inneren und der äußeren Phase aufweisen, können aufgrund des induzierten Effekts der Scherverfestigung nur geringfügig deformiert werden ^[33]. Die Faltenbildung wird dann aufgrund einer Verringerung der auftretenden negativen Spannungen aufgehoben. Eine Erhöhung der Biegesteifigkeit der Membran kann zusätzlich das Auftreten von Falteninstabilitäten verhindern.

Mit der weiteren Zunahme der Scherkräfte wird die kritische Kapillarzahl überschritten, $C_a > C_{aL}$, die Kapsel wird stark deformiert und erreicht eine stationäre Orientierung im Scherfeld (Abb. 2-24: b)). Bei dieser stationären Orientierung tritt eine Membranrotation auf, die als „*tank-treading*“ Bewegung (TT) postuliert wurde^[28]. Die Membranrotation wurde sowohl für Kapseln^[10] als auch für Erythrozyten^[123] experimentell beobachtet.

Im Bereich noch größerer Scherkräfte, $C_a > C_{aH}$, nimmt die Kapseldeformation unter dem Einfluss der größeren hydrodynamischen Kräfte zu und es kann keine stationäre Deformation erreicht werden^[32]. Für diesen Bereich wird eine kontinuierliche Kapseldeformation bis zum Kapselbruch beobachtet. Es kommt zu einer Bildung von abgebogenen Spitzen direkt vor dem Kapselbruch, die eine andere Krümmungsrichtung als die Dehnungsrichtung haben (Abb. 2-24: c)). Experimentell konnte nur eine Arbeitsgruppe den Kapselbruch von Polyamidmikrokapseln bei Viskositätsverhältnis kleiner als 1 im Scherfeld beobachten^[7]. Als Gründe können entweder die große Resistenz der Membran oder unzureichend große Scherkräfte aufgezählt werden. Die Nylon-Kapseln zeigten eine Bildung von ähnlichen Spitzen vor dem Kapselbruch.

Die Untersuchung der hydrodynamischen Wechselwirkungen in verdünnten Kapselsuspensionen stellt auch ein weiteres Feld der Forschung dar. Bis jetzt sind keine experimentellen Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen zwei Kapseln bekannt. Die Bewegungsdynamik und hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen mehreren Partikeln spielen eine große Rolle für konzentrierte Kapselsuspensionen sowie bei der Bewegung von biologischen Zellen. Die ersten numerischen Simulationen über die Bewegung mehrerer Partikel im Scherfeld werden von G. Breyannis und C. Pozrikidis vorgestellt^[146]. Lac et al. untersuchten die Wechselwirkungen zwischen zwei identischen Partikeln^[29]. Die numerischen Berechnungen zeigten, dass durch hydrodynamische Wechselwirkungen fast doppelt so hohe elastische Spannungen in der Membran erzeugt werden können, welche eine Zerstörung der Membran verursachen können.

- Deformation von nicht sphärischen Mikrokapseln

Die hergestellten Polymermikrokapseln sind in der Regel keine idealen Kugeln, sondern zeigen geringfügige Abweichungen von der Kugelform. Diese Abweichungen sind der Grund für das unterschiedliche Verhalten im Scherfeld. Die Kapseln erreichen keine stationäre Orientierung. Stattdessen werden überlagerte Schwingungen der Deformation und des Anstellwinkels beobachtet^[7,10]. Diese Oszillationen beruhen auf einer Zusammensetzung der kleinen Abweichungen von der Kugelform, dem „*shape memory*“ Effekt und der begleitenden Membranrotation^[10,147]. Der „*shape memory*“ Effekt ist zum ersten Mal bei Erythrozyten^[148] beobachtet worden und beruht auf Unterschieden zwischen den Membranpunkten einer nichtkugelförmigen Kapsel. Durch die Membranrotation wird das Element periodisch gespannt, was sowohl Oszillationen der Kapselform als auch des Anstellwinkels verursacht^[35,147]. Als Folge wird keine stationäre Orientierung erreicht, sondern es wird eine periodische „*Schwingung*“ (*swinging motion, SW*) um einen positiven Wert beobachtet.

Für nicht-kugelförmigen Mikrokapseln wurden drei unterschiedliche Bereiche in ihrer Deformations- bzw. Orientierungsdynamik in Abhängigkeit der Abweichungen von der Kugelform, der Biegesteifigkeit der Membran, des Viskositätsverhältnisses der beiden Phasen und der Höhe der Schergradienten-

postuliert^[30,31,34-37]. Für sehr kleine Scherkräfte können die Kapseln lediglich geringfügig deformiert werden und drehen sich wie feste Partikel. Ähnliche Bewegungen bei sehr kleinen Kräften zeigen nicht-kugelförmige, feste, elastische Partikel. Diese Bewegung wurde als „*Taumeln*“ (*tumbling, TU*) bezeichnet. In diesem Bereich findet keine Membranrotation statt. R. Skalak und S. R. Keller haben das Deformations- bzw. Orientierungsverhalten von ellipsoidalen elastischen Partikeln im Scherfeld theoretisch beschrieben^[31]. Laut ihrer Theorie taumeln im Bereich der kleinen Deformationen die Kapseln mit einer Orientierung zwischen -90° und $+90^\circ$. Durch Zunahme der Scherkräfte wird die stationäre Orientierung mit begleitender Membranrotation erreicht. Die Kapsel nimmt dabei eine Orientierung zwischen 0° und 45° ein. Der Übergang von „*Taumeln*“ zum Bereich der konstanten Orientierung erfolgt direkt ohne Übergangsphase. Allerdings berücksichtigt die Theorie nicht den „*shape memory*“ Effekt der Membran. Eine Erweiterung diesbezüglich liefert die Theorie von J. M. Skotheim und T. W. Secomb^[30]. Ihre Theorie beschreibt die Bewegungsdynamik der roten Blutkörperchen und anderer nicht sphärischer Mikrokapseln in Abhängigkeit von der Viskosität, der Membranelastizität, der Kapselgeometrie und der Scherrate. Elastische Mikrokapseln zeigen für kleine Scherraten wieder eine Taumelbewegung. Für große Scherraten wird aber eine Schwingungsbewegung mit periodischen Oszillationen der Kapselform und des Anstellwinkels postuliert.

Die zwei Modi sind in Abb. 2-26 dargestellt. Für den Übergang zwischen den beiden Bereichen wurde eine Region mit alternierenden „*Taumel-*“ und „*Schwingungsbewegungen*“ vorgeschlagen.

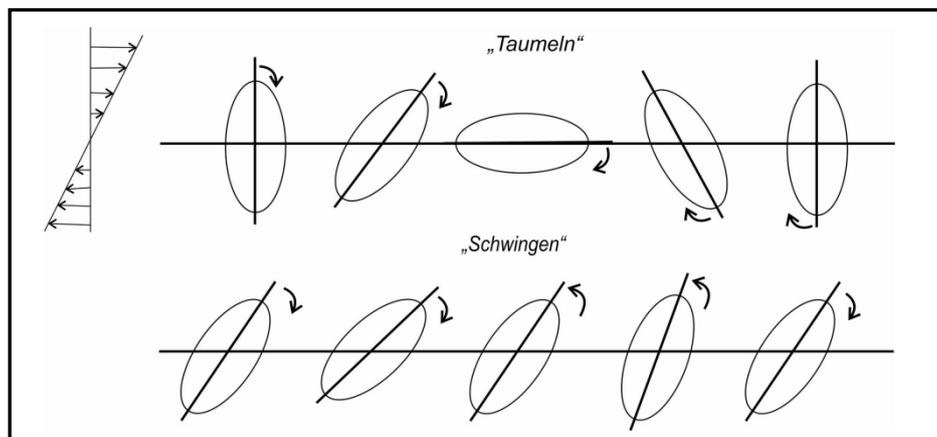


Abb. 2-26: „*Taumeln*“ und „*Schwingen*“: Bewegungsdynamik für ellipsoidale Mikrokapseln im Scherfeld^[35].

Neben den analytischen Ansätzen sind auch Studien in der Literatur zu finden, die die Bewegungsdynamik von Kapseln mit einer ellipsoidalen oder einer bikonkaven Form in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses, der Scherrate, der Biegesteifigkeit der Membran und des Achsenverhältnisses simulieren^[34-38].

Ähnlich wie in den analytischen Ansätzen werden bei kleinen Scherraten „*Taumelbewegungen*“ und bei höheren Scherraten „*Schwingungsbewegungen*“ mit periodischer Oszillation der Deformation und des Anstellwinkels berechnet. Im Bereich der Taumelbewegungen findet gleichzeitig eine geringfügige Formdeformation statt^[34,37]. Jedoch fehlen experimentelle Untersuchungen, die die Existenz eines Übergangsbereichs bestätigen. Sui et al. entdeckten bei ihren Untersuchungen eine Region, die dem

in der Theorie von Skotheim - Secomb beschriebenen Übergangsbereich („intermittent“, IN) viel ähnlicher ist^[37]. In diesem Bereich wurden ähnliche alternierende Taumel- und Schwingungsbewegungen berechnet, die allerdings aufgrund der wenigen Ergebnisse nicht eindeutig einen solchen Bereich bestätigen können.

Bagchi et al. ermittelten in ihren Berechnungen eine neue Orientierungsart, in der die Anstellwinkel zwischen ca. -32° und $+54^\circ$ variieren. Diese Orientierungsdynamik wurde für ein Viskositätsverhältnis von $\lambda = 7$ gefunden^[34]. Es wird anhand einer Korrelation zwischen den Form- und Anstellwinkeloszillationen belegt, dass bei dieser Orientierung die größten Formfluktuationen auftreten und teilweise eine nahezu sphärische Form erreicht wird.

Eine ähnliche Bewegungsdynamik wurde in der Theorie von C. Misbah für Vesikel beschrieben^[121]. Die Vesikel zeigen zwei Bereiche bei ihrer Orientierung: „*Taumeln*“ mit begleitender Formoszillation und eine neue nicht stationäre Bewegungsart, das so genannte „*vacillating-breathing*“ oder auch bekannt als „*trembling*“ Bewegung.

2.5.1.2 Deformation im Zentrifugalfeld

Das theoretische Modell für kleine Deformation einer kugelförmigen Kapsel im Zentrifugalfeld wird von D. Barthès-Biesel vorgeschlagen^[12]. Es gelten die Annahmen für eine ursprünglich sphärische Kapselform und eine Newtonsche disperse Phase mit Dichte ρ_i und Viskosität η . Die Kapsel wird in eine mit Newtonscher, inkompressibler Flüssigkeit größerer Dichte befüllte Kapillare suspendiert. Um Randeffekte zu vermeiden, muss der Kapillarradius r_k viel größer als der Kapselradius r_{sph} . Es wurde angenommen, dass die Gravitationskräfte viel kleiner als die Zentrifugalkräfte sind und die Kapsel zu einem Ellipsoid deformiert wird. Die ellipsoide Kapseldeformation ist dann durch den Taylor-Parameter D (Gleichung (2.30)) gegeben (Abb. 2-27).

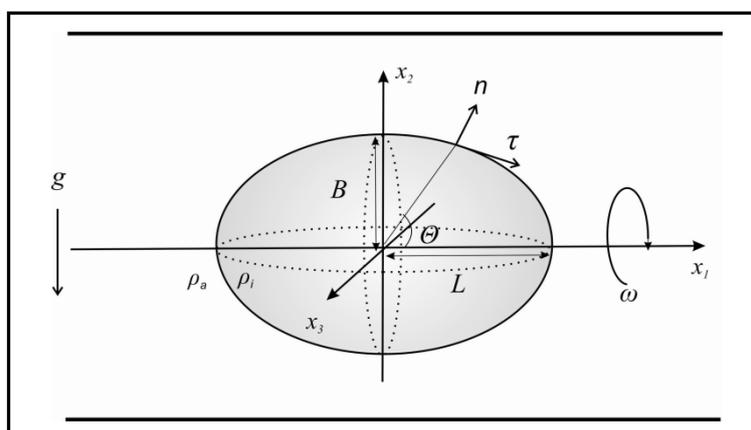


Abb. 2-27: Deformation einer ursprünglich sphärischen, elastischen Kapsel im Zentrifugalfeld^[8].

Die Kapseldeformation erfolgt durch die Rotation der Kapillare um ihre Achse mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit. Im Bereich kleiner Deformationen wird die lineare Membrantheorie für elastische Drehschalen nach Flügge verwendet^[149].

Die Kapseldeformation wird durch die Verwendung eines sphärischen Koordinationssystems beschrieben. In der analytischen Beschreibung wird die Membran als sehr dünne zwei dimensionale, elastische Schicht betrachtet, die dem Hookeschen Gesetz folgt.

Die Belastung q , die auf die Membran ausgeübt wird, resultiert aus der Druckdifferenz P zwischen der äußeren und der inneren Phase und wird durch den folgenden Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz P , der Dichtedifferenz $\Delta\rho = \rho_i - \rho_a$, der Winkelgeschwindigkeit ω und dem Radius der Kapsel r_{sph} beschrieben ^[12]:

$$q = \left(P + \frac{1}{2} \Delta\rho \omega^2 r_{sph}^2 \sin^2 \Theta \right) n \quad (2.49)$$

n stellt die Richtung der äußeren Normale (bzw. τ des äußeren Einheitstangentialvektors) auf der deformierten Membranfläche dar.

Bei der Membrandeformation treten elastischen Spannungen auf. Aufgrund der vernachlässigbaren Dicke der Membran können ähnlich wie bei dem Modell im Scherfeld die dreidimensionalen Spannungen über die Membrandicke integriert und mit den in Meridian- und azimutale Richtung wirkenden zweidimensionalen Spannungen T_ϕ und T_Θ ersetzt werden. Die normale Komponente der Belastung wird durch die folgende Gleichung gegeben ^[12]:

$$q \cdot n = \frac{T_\phi}{R_1} + \frac{T_\Theta}{R_2} \quad (2.50)$$

R_1 und R_2 stellen die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche dar. Durch Verknüpfung der Gleichungen (2.49) und (2.50) und nachfolgende Integration werden die folgenden Lösungen erhalten ^[12]:

$$T_\phi = r_{sph} P / 2 + \Delta\rho \omega^2 r_{sph}^3 \sin^2 \Theta / 8 \quad (2.51)$$

$$T_\Theta = r_{sph} P / 2 + 3\Delta\rho \omega^2 r_{sph}^3 \sin^2 \Theta / 8 \quad (2.52)$$

Unter der Annahme, dass die Deformation der Membran dem linearen Gesetz von Hook folgt, kann der lineare Zusammenhang zwischen den Hauptdeformationskomponenten und den Hauptspannungen durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden ^[12]:

$$\varepsilon_\phi = (T_\phi - \nu_s T_\Theta) / E_s \quad (2.53)$$

$$\varepsilon_\Theta = (T_\Theta - \nu_s T_\phi) / E_s \quad (2.54)$$

Das Verhältnis zwischen den Zentrifugalkräften und den elastischen Spannungen kann folgendermaßen definiert werden ^[12]:

$$\alpha = - \frac{\Delta\rho \omega^2 r_{sph}^3}{E_s} \quad (2.55)$$

Unter der Voraussetzung, dass sich das Kapselvolumen nicht ändert, kann der innere Druck an der Kapselspitze laut D. Barthès-Biesel definiert werden als ^[8]:

$$P = \frac{\alpha E_s}{3r_{sph}} \quad (2.56)$$

Die Deformation des Partikels, die aus den Spannungen aufgrund der Zentrifugalkräfte resultiert, ist im Bereich der kleinen Deformationen linear und kann mit dem Hookeschen Gesetz beschrieben werden ^[12]:

$$D = \frac{L - B}{L + B} = -\frac{\Delta\rho\omega^2 r_{sph}^3}{16E_s} (5 + \nu_s) \quad (2.57)$$

Dabei beschreibt $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz zwischen der äußeren und der inneren Phase, ω die Winkelgeschwindigkeit der Kapillare, r_{sph} den Radius der ursprünglich sphärischen Kapsel und E_s den Young-Modul. Aus der Steigung des linearen Teils kann der Term $(5 + \nu_s) / E_s$ berechnet werden. Wenn die Werte des zwei-dimensionalen Schermoduls μ' aus den zwei-dimensionalen Messungen bekannt sind, können aus diesem Term mit Hilfe der Gleichung (2.42) E_s und ν_s berechnet werden. Die Werte des Young-Moduls sind jedoch nicht stark durch die Werte der Poissonzahl beeinflusst, da diese nur Werte zwischen -1 und +1 annehmen kann ^[13].

3 Experimenteller Teil

3.1 Herstellung der Lösungen

3.1.1 Berechnung der Grenzflächenkonzentration

Für die Herstellung von Mikrokapseln mit vergleichbaren rheologischen Eigenschaften wie die ebenen Polysiloxannetzwerke kann als grobe Näherung die Grenzflächenkonzentration Γ verwendet werden^[8]. Die Grenzflächenkonzentration ist ein Maß für die Zahl der Moleküle, die sich an der Grenzfläche aufhalten. Ihre Verwendung setzt eine Belegung der Grenzfläche durch alle in der Lösung vorhandenen Moleküle voraus. Für die Herstellung der Mikrokapseln werden die Monomere in der dispersen Phase vorgelegt. Da die hergestellten Mikrokapseln damit ein anderes Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis als die ebenen Membranen aufweisen, wird zum besseren Vergleich die Grenzflächenkonzentration verwendet. Ihre Berechnung erfolgt nach Gleichung (2.3).

Für die Berechnung der Grenzflächenkonzentration bei der Herstellung von ebenen Filmen wird eine Fläche zwischen dem inneren Becherrand und dem Stempel von $0,00137 \text{ m}^2$ genommen (Abb. 2-18: c)). Die Konzentration zur Herstellung der unterschiedlich großen Mikroapseln wird anhand ihrer Oberfläche berechnet. Da sphärische Partikel mit Achsenverhältnissen von $a = 0,97 - 0,99$ hergestellt werden (vgl. Kapitel 4), können zur Berechnung die Parameter einer Kugel angewendet werden. Aufgrund der relativ engen Größenverteilungen können für die zwei hergestellten Mikrokapselgrößen ($d \approx 300 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $d \approx 1000 \text{ }\mu\text{m}$) die mittleren Durchmesser für die Berechnungen eingesetzt werden.

3.1.2 Vorbereitung der Lösungen zur Herstellung von Polysiloxanmembranen

- Vorbereitung der Gemische

n-Octadecyltrichlorsilan sowie alle wasserfreien Lösungsmittelgemische werden in einer Glovebox unter Argon und minimaler Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Alle OTS-Stammlösungen werden unter Argonatmosphäre hergestellt. Die niederviskosen Lösungsmittelgemische mit unterschiedlichen Dichten (G 1,0, G 1,1, G 1,2, G 1,24) bestehen aus wasserfreiem *para*-Xylol (> 99 %) und wasserfreiem 1,2,4-Trichlorbenzol (> 99 %). Die Bestimmung der genauen Wasserkonzentration aller verwendeten Lösungen und Gemische wird, wie im Kapitel 3.3.5.6 beschrieben, durchgeführt. Eine exakte Bestimmung der Dichten erfolgt nach dem in Kapitel 3.3.5.2 aufgezeigten Prinzip.

Die Herstellung der hochviskosen Zuckerlösungen wird durch Lösen der entsprechenden Mengen Saccharose Acetat Isobutirat (SAIB) und Saccharose Benzoat (SB) in wasserfreien Lösungsmittelgemischen aus *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt. Die genaue Bestimmung der Dichten der hochviskosen Lösungen erfolgt durch die in Kapitel 3.3.5.2 beschriebenen Messungen. Eine Messung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird anhand der in Kapitel 3.3.5.1 aufgeführten Messungen durchgeführt.

Die wassergesättigten Lösungsmittelgemische werden durch Zugabe von Wasser zu den wasserfreien Gemischen hergestellt. Nach 12 Stunden Rühren wird das restliche Wasser durch

Dekantieren entfernt. Zur Bestimmung der Wasserkonzentration des Lösungsmittel wird die Karl-Fisher Titration herangezogen.

- Herstellung der OTS-Lösungen

Ausgehend von einer wasserfreien OTS-Stammlösung ($c_{\text{OTS}} = 1 \text{ mM}$) werden alle weiteren Konzentrationen durch Verdünnung erhalten. Die Herstellung von wassergesättigten Lösungen erfolgt zum einen durch Verdünnen einer 1 mM Stammlösung, zum anderen durch eine separate Herstellung der entsprechenden Konzentrationen. Aufgrund des Einflusses des Lösungsalters auf die OTS-Polymerisation werden alle niederviskosen, organischen Lösungen innerhalb von 30 min verwendet. Die hochviskosen Lösungen wurden in Abhängigkeit der Viskosität zunächst 15 - 30 min gerührt und anschließend innerhalb von 30 min eingesetzt.

3.1.2.1 Ebene Polysiloxannetzwerke

Die ebenen Polysiloxanmembranen wurden direkt in der 2D-Geometrie des Scherrheometers hergestellt. Es wurden Polysiloxanmembranen mit folgenden Zusammensetzungen untersucht:

- Organische Phase: Lösung aus *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorobenzol (G 1,1 mit Dichte $\rho = 1,105 \text{ g/cm}^3$ und wässriger Phase WF 0,5 (89,55 Gew.% Glycerin, 9,95 Gew.% Wasser und 0,16 mM NaOH, $\rho = 1,232 \text{ g/cm}^3$; $\eta_{25^\circ\text{C}} = 0,520 \text{ mPas}$).
- Organische Phase: Gemisch SAIB 50 (50 Gew.% SAIB in Gemisch aus *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorobenzol, Dichte der gesamten Lösung $\rho = 1,095 \text{ g/cm}^3$) und wässriger Phase WF 0,5).
- Organische Phase: Gemisch SB 50 (50 Gew.% SB in Gemisch aus *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorobenzol, Dichte der gesamten Lösung $\rho = 1,102 \text{ g/cm}^3$) oder SB 60 (60 Gew.% SB; $\rho = 1,098 \text{ g/cm}^3$) und wässriger Phase WF 0,5.

Es wurden jeweils 30 ml wässrige Phase und 10 ml OTS-Lösungen verwendet.

3.1.2.2 Polysiloxanmikrokapseln

Zur Herstellung von Polysiloxanmikrokapseln mit $d \approx 300 \mu\text{m}$ werden die organischen Lösungen (G 1,24, SB 50 ($\rho = 1,245 \text{ g/cm}^3$), SB 60 ($\rho = 1,236 \text{ g/cm}^3$) und WF 0,5 eingesetzt. Die Kapseln mit $d \approx 1000 \mu\text{m}$ werden aufgrund des benötigten Dichteunterschiedes für die Messungen mit *para*-Xylol ($\rho = 0,86 \text{ g/cm}^3$), SB 50 ($\rho = 0,957 \text{ g/cm}^3$) und SB 60 ($\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$) als organische Phasen und wässrige Lösung WF 0,5 hergestellt.

3.1.3 Vorbereitung der Lösungen für die Herstellung von Proteinmembranen

Die 10 mg/ml BSA-Lösungen (pH = 7) wurden von Sigma-Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Zur Herstellung der Ovalbumin - Stammlösungen wurden 10 mg/ml Proteinlösung ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, pH = 6,86) gelöst. Alle weiteren Konzentrationen wurden durch Verdünnen dieser Stammlösung erhalten. Das Terephtalsäuredichlorid (TC) wurde in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen gelöst. Die Gemische aus *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorobenzol mit unterschiedlichen Dichten werden nach dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Prinzip vorbereitet. Die organischen Zuckerlösungen (SB 50) sowie die Silikonöllösungen (SO 70)

werden durch Lösen der entsprechenden Mengen von SB (50 Gew.%) bzw. Silikonöl mit $\eta_{25^\circ\text{C}} = 1000 \text{ mPas}$ (70 Gew.%) in G 1,0 bzw. G 1,24 hergestellt.

3.1.3.1 Ebene Proteinnetzwerke

Die ebenen Proteinmembranen werden direkt in der 2D-Geometrie des Scherrheometers hergestellt. Es werden 30 ml der organischen Phase, bestehend aus unterschiedlichen Konzentrationen von Terephthallsäuredichlorid in SB 50 und SO 70 (70 Gew.% Silikonöl) mit der Dichte $\rho = 1,10 \text{ g/cm}^3$ in den Messbecher vorgelegt und mit 10 ml Proteinlösung (pH = 6,86) mit unterschiedlichen Konzentrationen überschichtet.

3.1.3.2 Proteinmikrokapseln

Für die Herstellung von Ovalbuminmikrokapseln (OVA) und BSA-Mikrokapseln mit $d \approx 300 \mu\text{m}$ werden als organische Lösungen SB 50 ($\rho = 0,95 \text{ g/cm}^3$) oder SO 70 ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$) und wässrige Proteinlösungen (pH = 6,86) unterschiedlicher Konzentrationen eingesetzt.

3.2 Rheologische Messungen und Apparaturen

3.2.1 Zweidimensionales Scherrheometer

Zur Durchführung der zwei-dimensionalen scherrheologischen Untersuchungen wurde das Rotationsrheometer ARES (TA Instruments) und eine modifizierte 2D-Couette-Geometrie eingesetzt (Abb. 2-18). Sie besteht aus einem Becher und einem Messstempel (Doppelkegel), der am Beispiel des Torsionspendels konstruiert worden ist^[150].

Die Oszillationsmessungen erfolgen mit einer periodischen Vorgabe der Deformation bzw. der Frequenz. Mittels der verwendeten Software Orchestrator (TA Instruments) erhält man direkt den Speicher μ' bzw. den Verlustmodul μ'' .

3.2.1.1 Polysiloxanmembranen

Zur Herstellung von ebenen Polysiloxanmembranen wird zuerst die wässrige Phase WF 0,5 in den Messbecher gefüllt. Der Messstempel wurde vorsichtig an der Grenzfläche positioniert. Die wässrige Phase wird mit der organischen Phase, die aus OTS-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen und Viskosität besteht, überschichtet und die entsprechenden Messungen unmittelbar gestartet. Anhand eines Oszillationszeittests (*time sweep*) mit $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,2 \%$ wird die Membranbildung verfolgt. Abhängig von der Silankonzentration und der Art des Lösungsmittels dauert die Polymerisation von 2 bis 24 Stunden. Anschließend wird mit Hilfe eines Frequenztests (*frequency sweep*) die Struktur des Netzwerks untersucht. Das Verhalten der Polysiloxannetzwerke wird dabei über einen breiten Frequenzbereich von 10^{-3} bis 10^2 rad/s und bei einer Deformation von $\gamma = 0,2 \%$ ermittelt. Am Ende wird mittels eines Oszillationsamplitudentests (*strain sweep*) bei konstanter Frequenz von $\omega = 1 \text{ rad/s}$ die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs über einen Deformationsbereich zwischen 0,001 % und 138 % studiert.

Der Relaxationstest begann nach der Membranbildung, die durch einen Oszillationszeittest bestätigt wurde. Für einen besseren Vergleich mit den Werten aus den Amplitudentests werden die Deformationen in einem ähnlichen Bereich variiert.

3.2.1.2 Proteinmembranen

Für die Herstellung von Proteinmembranen wurde die organische Phase in den Messbecher gefüllt und mit der wässrigen Proteinlösung überschichtet. Es wurden jeweils Zeit-, Frequenz- und Deformationstests durchgeführt. Die Zeittests wurden mit $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,05 \%$ ausgeführt. Abhängig von der Proteinart und der Konzentration wurde ein Plateau des Speichermoduls zwischen 4 und 17 Stunden erreicht. Die Module wurden bei dem Frequenztest im Bereich zwischen 10^{-3} bis 10^2 rad/s gemessen. Zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs wurde eine Frequenz von 1 rad/s eingesetzt.

3.3 Herstellung von Mikrokapseln

3.3.1 Herstellung von Polysiloxanmikrokapseln

Die nahezu gleich großen Polysiloxanmikrokapseln ($d \approx 300 \mu\text{m}$ und $d \approx 1000 \mu\text{m}$) werden mit Hilfe einer Mikrofluidik-Apparatur nach dem Prinzip der T-förmigen Querströmung hergestellt ^[108]. Die Apparatur besteht aus zwei automatischen Dosierpumpen und einem PVC-Schlauch mit dem Innendurchmesser von $d_{in} = 2 \text{ mm}$ (Abb. 3-1). Die viskose äußere Phase (WF 0,5) wird mittels einer Dosierpumpe Injectomat 2000 (Fresenius) pulsationsfrei mit einer konstanten Geschwindigkeit in den Schlauch geleitet. Die innere organische Phase besteht aus unterschiedlich viskosen Silanlösungen, die mit Hilfe einer Dosierpumpe (KDS 100 CE (KD Scientific)) durch eine Präzisionsnadel ($d_{in} = 80 \mu\text{m}$) in die äußere Phase eingebracht werden. Aufgrund der Abhängigkeit des Kapselradius von einer großen Reihe von Parametern (Gleichung (2.7)) sollen die Geschwindigkeiten experimentell bestimmt werden. Deshalb wird für die Herstellung von niederviskosen Mikrokapseln mit $d \approx 300 \mu\text{m}$ eine konstante Volumengeschwindigkeit der inneren Phase von $v_i = 0,3 \text{ ml/h}$ gewählt, wobei die Volumengeschwindigkeit der äußeren Phase v_a zwischen $70 - 300 \text{ ml/h}$ variiert wird.

Der kleine Dichteunterschied zwischen den beiden Phasen und die hohe Viskosität der äußeren Phase ergeben eine Sedimentationsgeschwindigkeit von 3 mm/h für Partikel mit $d \approx 300 \mu\text{m}$. Die hergestellten Kapselemulsionen werden in einem Behälter gesammelt und für unterschiedliche Zeiten polymerisiert (Abb. 3-1).

Bei Verwendung von hochviskosen organischen Phasen (SB 50 und SB 60) wird die disperse Phase mit einer kleineren konstanten Volumengeschwindigkeit von $v_i = 0,1 \text{ ml/h}$ eingeleitet, dabei wird v_a im Bereich von $40 - 60 \text{ ml/h}$ variiert. Die kleinen Volumengeschwindigkeiten sind erforderlich zur Bildung einheitlich großer Mikrokapseln durch Tropfenabriss von der Nadelspitze. Bei größeren Geschwindigkeiten wird die Tropfenbildung durch Zerfall am Ende eines Tropfenstrahls beobachtet. Dabei werden unterschiedlich große Tropfen sowie Satellitentropfen in Abhängigkeit des Durchmessers des Strahls gebildet. Zur Herstellung von niederviskosen Polysiloxanmikrokapseln mit $d \approx 1.000 \mu\text{m}$ wird $v_i = 0,1 \text{ ml/h}$ bzw. $v_a = 10 \text{ ml/h}$ gewählt.

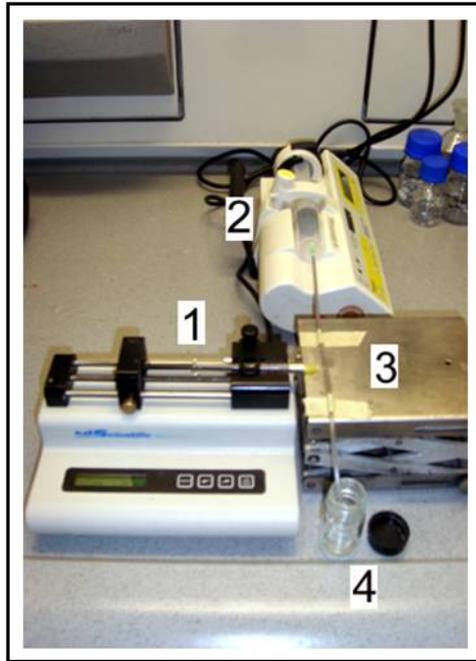


Abb. 3-1: Aufbau der verwendeten Mikrofluidik-Apparatur (1 - Dosierpumpe für die disperse, organische Phase, 2 - Dosierpumpe für die kontinuierliche, wässrige Phase, 3-PVC-T-Kreuzung, 4 - Behälter für die Kapselsuspension).

Zur Herstellung von hochviskosen Mikrokapselfen mit einem Durchmesser von 1.000 μm betrug die Volumengeschwindigkeit der dispersen Phase 0,1 ml/h bzw. 0,6 ml/h bei gleicher Volumengeschwindigkeit der äußeren Phase (SB 50 bzw. SB 60) von 10 ml/h.

3.3.2 Herstellung von Proteinmikrokapselfen

Als disperse Phase zur Herstellung von Proteinmikrokapselfen dienen OVA- bzw. BSA-Lösungen (pH = 6,86) unterschiedlicher Konzentration. Als kontinuierliche Phase werden hochviskose Terephthalsäuredichloridlösungen mit SB 50 und SO 70 verwendet. Für die Herstellung von OVA-Mikrokapselfen ($d \approx 300 \mu\text{m}$) mit SB 50 als kontinuierliche Phase wird experimentell eine Volumengeschwindigkeit der inneren Phase von 0,2 ml/h gewählt und v_a für die unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen zwischen 180 - 280 ml/h variiert. Für die Präparation von Proteinmikrokapselfen mit SO 70 wird abhängig von der Proteinart sowie von der Terephthalsäuredichloridkonzentration v_i auf 0,4 ml/h erhöht und v_a zwischen 250 - 410 ml/h variiert. Nach unterschiedlichen Vernetzungszeiten werden die Kapselfen in SB 50 dreimal mit *para*-Xylol gewaschen um die Reaktion abubrechen und Saccharose-Benzoat-Reste zu entfernen. Anschließend wird mit 2 Vol.% Tween 85-Lösung in 95 % Ethanol, reinem Ethanol und Wasser gewaschen. Am Ende werden die erhaltenen Kapselfen in Wasser bei einer Temperatur von $T = 4 - 8^\circ \text{C}$ aufbewahrt^[151]. Die auf diese Weise hergestellten Kapselfen sind mehrere Monate haltbar.

Die mit SO 70 hergestellten Proteinmikrokapselfen werden nach unterschiedlichen Vernetzungszeiten aus der Lösung für Untersuchungen im Scherfeld entnommen.

3.3.3 Die optische Strömungszelle (das Rheoskop)

Zur Untersuchung der Deformations- bzw. der Orientierungsdynamik von Mikrokapseln im Scherfeld wird eine optische Strömungszelle verwendet, die nach Leonhard ^[130] konstruiert wurde. Die Zelle besteht aus einem coaxialen Zylindersystem MS (*concentric cylinder measuring System*, CC-MS), an das ein inverses Mikroskop Typ *IMT-2* angebaut ist. Im Spalt zwischen den konzentrisch angeordneten Zylindern wird ein lineares Scherfeld erzeugt. Es wurde eine Optimierung des Rheoskops vorgenommen, die in den folgenden Abschnitten ausführlich beschrieben wird.

3.3.3.1 Stabilitätskriterien eines linearen Scherfeldes

Zuerst soll überprüft werden, ob die vorhandene Geometrie, die Bedingungen zur Erzeugung eines linearen Scherfeldes für die verwendeten Flüssigkeiten erfüllt. Bei Zylindergeometrien mit einem engen Spalt ist die Geschwindigkeit konstant für alle Stellen im Spalt ^[113]. Im laminaren Fluss bewegt sich jedes Element der Flüssigkeit mit einer konstanten Schergeschwindigkeit. Wenn die Scherrate einen kritischen Wert erreicht, können sekundäre Strömungen auftreten ^[119]. Bei einem konzentrischen Zylindersystem äußern sich diese sekundären Strömungen in einer Rotation um die Hauptströmungslinien, die die Ausbildung von rollenden, ringförmigen Wirbeln verursachen können. Es werden zwei grundlegende Parameter zur Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit und zum Auftreten von Instabilitäten betrachtet: die Taylor-Zahl (Ta) und die Reynolds-Zahl (Re).

- Die Taylor-Zahl (Ta)

Die Größe der Taylor-Zahl charakterisiert den Übergang vom laminaren zum turbulenten Fließverhalten. Aufgrund der Zentrifugalkräfte und Massenträgheitseffekte versuchen die innenliegenden Flüssigkeitsschichten im Spalt eines konzentrischen Zylindersystems zwischen einem rotierenden inneren und einem stillstehenden äußeren Zylinder (Searl-Typ), senkrecht zur Strömungsrichtung nach außen zu fließen und es treten so genannte sekundäre Strömungen auf. Ab einer kritischen Scherrate bilden sich sowohl links- als auch rechtsdrehende Wirbel mit Achsen parallel zur Scherströmung ^[119] mit einem Durchmesser, der in etwa der Breite des Spaltes (Abb. 3-2) entspricht. In der Literatur sind verschiedene Definitionen der Taylor-Zahl zu finden. Hier wird die Definition nach S. Körfer genutzt. Die Ta -Zahl hängt von der Winkelgeschwindigkeit ω , dem Radius des äußeren Zylinders, der Dichte ρ und der Viskosität η ab:

$$Ta = \frac{\omega \rho}{\eta} \cdot R_i^2 \left[\frac{R_a}{R_i} - 1 \right]^2 \geq 41,3 \quad (3.1)$$

Anhand dieser Zahl lassen sich drei Bereiche unterscheiden:

- $Ta < 41,3$ laminare Searl-Strömung
- $41,4 < Ta < 400$ laminare Strömung mit Taylor-Wirbeln
- $Ta > 400$ vollständig turbulente Strömung

Entsprechend kann die kritische Winkelgeschwindigkeit ω_c laut der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\omega_{a,c} = 41,3 \cdot \frac{\eta}{\rho \cdot R_i^2 \cdot (R_a - R_i)^{3/2}} \quad (3.2)$$

Für die verwendete Viskosität (0,85 Pas) beträgt die kritische Winkelgeschwindigkeit $2.688,06 \text{ s}^{-1}$. Bei der Verwendung von Flüssigkeiten mit kleinerer Viskosität, z.B. Wasser, reduziert sich der Wert der kritischen Winkelgeschwindigkeit auf $3,89 \text{ s}^{-1}$. Diese Winkelgeschwindigkeit liegt über der maximal erreichbaren Zylinderdrehgeschwindigkeit von $1,79 \text{ s}^{-1}$.

In Abb. 3-2 sind die Couette Strömung und die Entstehung der Taylor-Wirbel verdeutlicht.

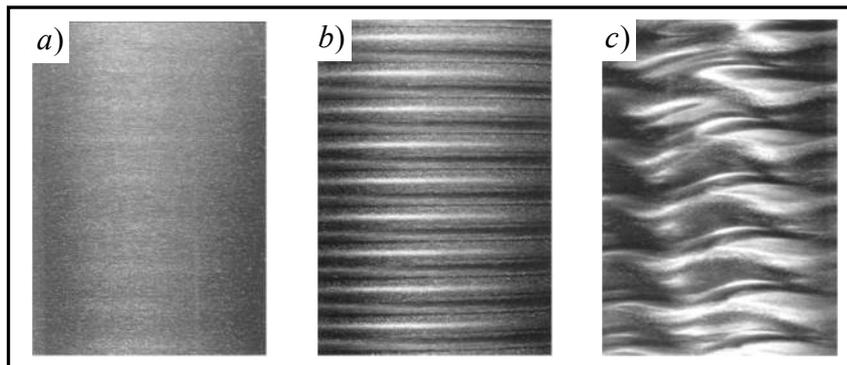


Abb. 3-2: Taylor Wirbel: a) Couette-Strömung knapp unterhalb der kritischen Geschwindigkeit; b) oberhalb der kritischen Geschwindigkeit; c) bei noch höherer Rotationsrate; nach Mullin ^[152].

- Reynolds-Zahl (Re)

Die Reynolds-Zahl ist ein Maß für das Auftreten von turbulentem Fließverhalten in koaxialen Zylindersystemen sowohl vom Searl- als auch vom Couette-Typ (rotierender innerer Zylinder und stillstehender äußerer Zylinder). Bei höheren Scherraten bilden die oben beschriebenen, sekundären Scherströmungen Turbulenzen ^[119] aus. Dies erfolgt bei Überwindung der Trägheitskräfte durch die viskosen Kräfte und wird durch das folgende Verhältnis beschrieben:

$$Re = \frac{\omega \cdot \rho \cdot (R_a - R_i) \cdot (R_a + R_i)}{2\eta} \quad (3.3)$$

Mit ω der Winkelgeschwindigkeit, ρ der Dichte, R_i dem Radius des inneren Zylinders und η der Viskosität.

Es sollen zwei kritische Reynolds-Zahlen betrachtet werden ^[113]:

1. Für $Re_{c1} > 1$ treten Fließinstabilitäten an den Kanten am oberen und unteren Ende des Ringspaltes auf.
2. Für $Re_{c2} > 1.000$ treten Turbulenzen im gesamten Ringspalt auf.

Die ersten Effekte einer instabilen Strömung beginnen beim Erreichen der Re_{c1} , was einem Tausendstel vom Wert der kritischen Reynoldszahl Re_{c2} entspricht. Beim Erreichen der Re_{c2} treten

Turbulenzen im ganzen Spalt auf. Für die eingesetzte Viskosität beträgt die Reynoldszahl 0,129 bei einer maximal erreichbaren Winkelgeschwindigkeit von $1,79 \text{ s}^{-1}$.

3.3.3.2 Optimierung des mechanischen Aufbaus

Das koaxiale Zylindersystem besteht aus zwei konzentrischen Zylindern mit Radien $R_a = 42,38 \text{ mm}$ und $R_i = 40,98 \text{ mm}$. Zwischen den Zylindern entsteht ein Spalt von $d_{\text{Spalt}} = 1,4 \text{ mm}$. Die Abmessungen der beiden Zylinder wurden nach DIN EN ISO 3219 (DIN 53019) gewählt und haben ein Radienverhältnis von $\delta_{ss} = \frac{R_a}{R_i} = 1,034$ ^[130]. Dieses Verhältnis liegt unter dem maximal zugelassenen

Radienverhältnis von 1,087 [DIN 53019] ^[113]. Dadurch wird ein möglichst linearer Geschwindigkeitsgradient gewährleistet. Das Verhältnis der effektiven Spalthöhe zur effektiven Spaltbreite von 14 garantiert die Entstehung eines homogenen Scherfeldes sowie eine optimale Auflösung im Spalt von $2 \mu\text{m}$ ^[130]. Für die Messungen wird ein Normalobjektiv (4-fach, n. A. = 1,12) eingesetzt.

Die Zylinder sind aus vergütetem Stahl und die verwendete Gleitlagerung aus verschleißfester Legierung GZ - CuSn 7Pb mit einer hohen chemischen Resistenz angefertigt. Für die Drehachse wurde ebenfalls diese Legierung verwendet, um eine schwingungsfreie gegenseitige Rotation zu ermöglichen. Diese vorhandene mechanische Anordnung musste aus mehreren Gründen optimiert werden. Wegen der kleineren Höhe des inneren Randes (Abb. 3-3) ist die Verwendung von wässrigen Flüssigkeiten im Spalt begrenzt. Bei höheren Schergeschwindigkeiten tritt die wässrige Flüssigkeit in die Gleitlagerung ein. Dies beeinträchtigt stark die optimale Flüssigkeitsreibung. Zum anderen erfolgt anhand der seitlichen Anordnung der beiden Motoren, die durch gespannte Keilriemen mit den Zylindern verbunden sind (Abb. 3-3: b)), eine radiale Belastung der Drehachse. Diese bewirkt nach einem bestimmten Zeitraum eine Exzentrizität der Anordnung. Hierdurch werden zunehmende Zylinderschwingungen beobachtet. Es wurde ein neues koaxiales Zylindersystem mit einer eingebauten Nadellagerung konstruiert (Abb. 3-3: a)) (Feinmechanikwerkstatt, Fakultät Chemie, TU Dortmund). Die Nadellagerung wurde aufgrund ihrer geringen Einbaugröße und hohen radialen Tragfähigkeit gewählt. Drei Einstell-Nadellager wurden in den inneren und eines in den äußeren Zylinder eingebaut, um die Radial-Belastung und die Schwingungen zu minimieren. Die Abmessungen der Zylinder wurden dabei beibehalten. Die Höhe des inneren Randes des äußeren Zylinders (Abb. 3-3: a)) wurde verdoppelt, um das Eindringen von Flüssigkeit zu verhindern. Zusätzlich wird als Dichtung ein Teflonring eingesetzt.

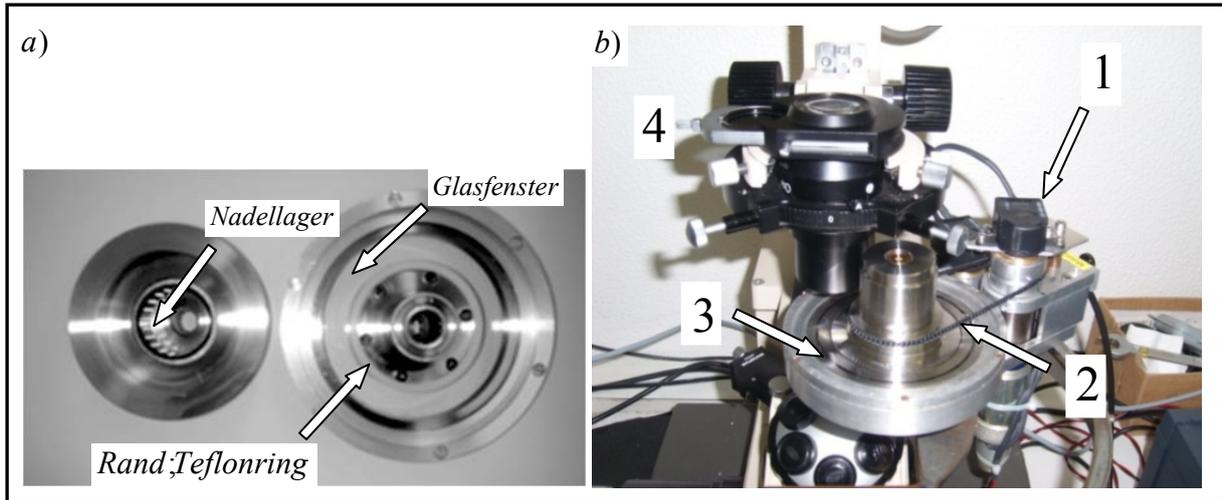


Abb. 3-3: Das koaxiale Zylindersystem (a) und ihr Einbau im Mikroskop (b) 1-Drehgeber; 2-Keilriemen; 3-Spalt; 4-Beleuchtung).

Der innere Zylinder und die innere Wand des äußeren Zylinders werden aus Stahl aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit angefertigt. Für das Glasfenster des äußeren Zylinders (Abb. 3-3) wurde eine planare Glasscheibe aus optischem Glas N-BK7 mit dem Brechungsindex $n_d = 1,51$ (Schott AG, Schweiz) verwendet. Die Glasscheibe wurde im Vergleich zur alten Geometrie abnehmbar konstruiert, so dass der äußere Zylinder auseinander-genommen werden kann.

Die beiden Zylinder sind mittels Polyurethan Keilriemen ME 307 (Firma Reiff) mit den DC-Motoren verbunden. Es werden zwei DC-Kleinstmotoren Serie 3557 12CR (Firma Faulhaber, maximale Spannung 12 V) mit Planetengetrieben Serie 30/1 246:1 (Firma Faulhaber) verwendet. Die Motoren werden mittels eines linearen Servoverstärkers LC 3002 (Faulhaber) mit einer Spannung von maximal 10 V angetrieben. Der Servoverstärker kann sowohl durch eine Spannungsvorgabe per Hand (extern) als auch per Computer (intern) geteuert werden (Elektronikwerkstatt, Fakultät Chemie, TU Dortmund) (Abb. 3-4).

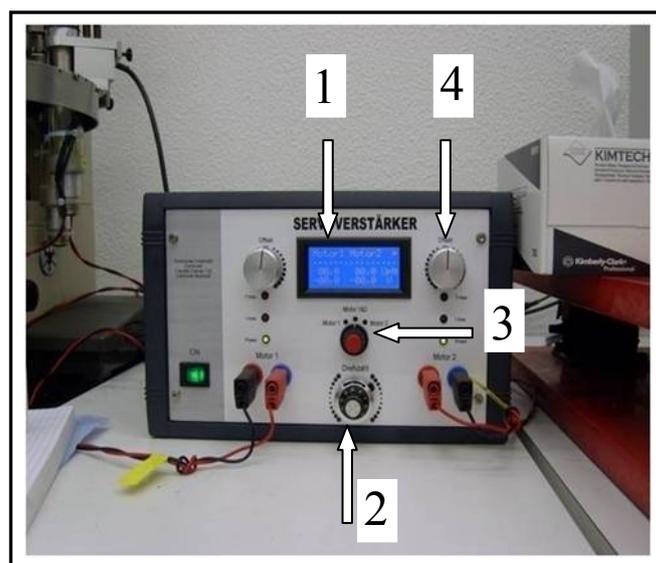


Abb. 3-4: Servoverstärker (1 - Display, 2 - Spannungsvorgabe (beide Richtungen), 3 - Motorenauswahl (gleichzeitige oder separate Steuerung), 4 - Feinregelung der Spannungen).

Die beiden Zylinder können sowohl rechtsdrehend als auch linksdrehend gesteuert werden. Am Display werden die aktuellen Spannungswerte und die Motorumdrehungen (U/min) angezeigt. Die Umdrehungszähler HEDS - 5500/5600 werden konstruktionsbedingt auf die beiden Motoren montiert. Die lineare Abhängigkeit zwischen der an den Motoren vorgegebenen Spannung und der Umdrehungszahl der Zylinder (mit der Übertragungszahl 1,45) wurde zusätzlich überprüft (Abb. 3-5).

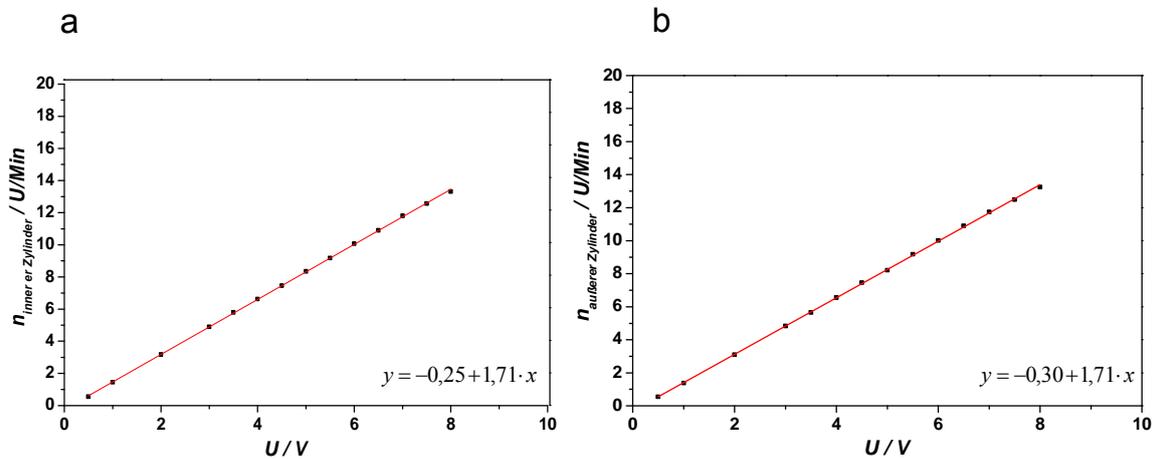


Abb. 3-5: Lineare Kraftübertragung zwischen den vorgegebenen Spannungen und den Zylinderumdrehungen.

Es wurde eine weitere, koaxiale Geometrie konstruiert (Feinmechanikwerkstatt, Fakultät Chemie, TU Dortmund), in der die Keilriemen durch Zahnriemen ersetzt wurden (Abb. 8-1, Anhang), so dass eine noch bessere, schlupffreie, lineare Kraftübertragung gewährleistet wird. Die Geometrie erlaubt eine zusätzliche Temperaturmessung und -regelung durch den im inneren Zylinder eingebauten Temperatursensor (Elektronikwerkstatt, Fakultät Chemie, TU Dortmund). Temperaturerfassung und -kontrolle konnten allerdings nicht im Rahmen dieser Arbeit getestet werden.

3.3.3.3 Berechnung der Scherrate im Spalt

Zur Beschreibung der Strömung einer Newtonschen Flüssigkeit zwischen zwei koaxialen, unendlich langen rotierenden Zylindern, die sich mit konstanten entgegengesetzten Winkelgeschwindigkeiten ω_1 und ω_2 um eine gemeinsame Achse drehen, wird ein Zylinderkoordinatensystem (r, φ, z) mit der Zylinderachse als z-Achse für eine analytische Berechnung verwendet ^[131].

Bei geringen Rotationsraten bewegen sich die Flüssigkeitspartikel auf konzentrischen Kreisen um die z-Achse.

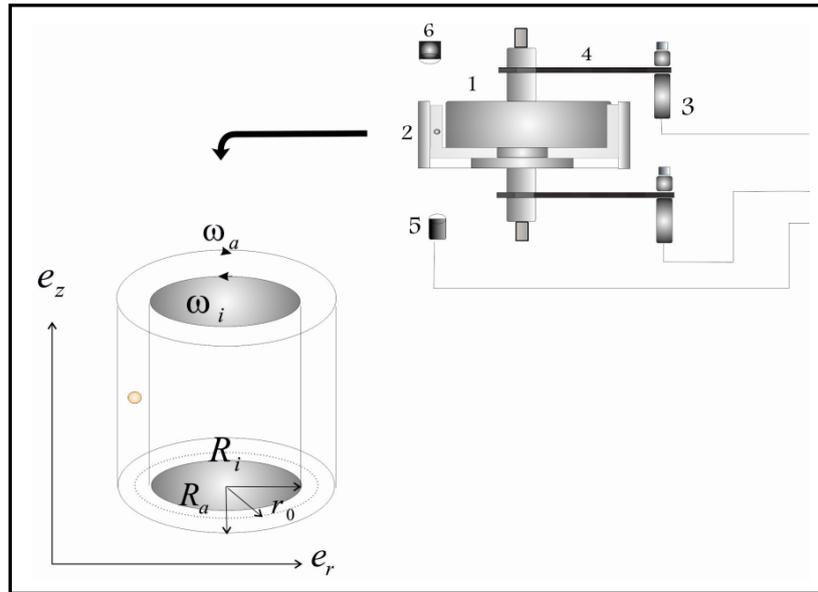


Abb. 3-6: Couette-Strömung zwischen zwei gegenseitig rotierenden, konzentrisch angeordneten Zylindern (1 - innerer Zylinder, 2 - äußerer Zylinder, 3 - Motoren, 4 - Keilriemen, 5 - Mikroskopobjektiv, 6 - Beleuchtung, ω_i - Winkelgeschwindigkeit des inneren Zylinders, ω_a - Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders, R_i - Radius des inneren Zylinders, R_a - Radius des äußeren Zylinders, r_0 - Radius des Spaltes mit Nullgeschwindigkeit).

Unter der Bedingung, dass die Geschwindigkeiten in Richtung e_r und e_z Null betragen (Abb. 3-6), erhält man ^[131]:

$$V_r = V_z = 0 \quad (3.4)$$

$$V_\varphi = V(r) \quad (3.5)$$

Die inkompressiblen Navier-Stokes Gleichungen vereinfachen sich zur gewöhnlichen Differentialgleichung ^[131]:

$$\frac{d}{dr} \cdot \left(\frac{d}{dr} + \frac{1}{r} \right) V(r) = 0 \quad (3.6)$$

mit r der radialen Komponente und $V(r)$ der azimuthalen Komponente des Geschwindigkeitsvektors.

Diese Gleichung beschreibt die stationäre Diffusion des azimuthalen Impulses in radialer Richtung ^[129,131]:

$$V(r) = \left(Ar + \frac{B}{r} \right) = \frac{R_a^2 \omega_a - R_i^2 \omega_i}{R_a^2 - R_i^2} r - \frac{R_i^2 R_a^2 (\omega_a - \omega_i)}{(R_a^2 - R_i^2) \cdot r} \quad (3.7)$$

Zwischen den beiden gegenseitig rotierenden Zylindern bildet sich ein Spalt mit dem Radius r_0 , in dem die Geschwindigkeit Null beträgt ^[129]:

$$r_0 = \sqrt{\frac{R_i^2 R_a^2 (\omega_a - \omega_i)}{R_a^2 \omega_a - R_i^2 \omega_i}} \quad (3.8)$$

Anhand der folgenden Gleichung wird die Schergeschwindigkeit im Spalt berechnet ^[129]:

$$\dot{\gamma} = r \left. \frac{\partial \omega}{\partial r} \right|_{r_0} = 2 \frac{R_a^2 \omega_a - R_i^2 \omega_i}{R_a^2 - R_i^2} \quad (3.9)$$

Die Winkelgeschwindigkeiten der Zylinder werden mit Hilfe folgender Formel bestimmt.

$$\omega_{i,a} = ((U \cdot m + a) \cdot \pi \cdot 2) / 60 \quad (3.10)$$

Mit U der Spannung, m der Steigung (Abb. 3-5) und a dem Achsenabschnitt.

Mit Hilfe des Programms Lab-VIEW werden die Motorenumdrehungen von den Drehgebern erfasst und die Schergeschwindigkeit mittels der Gleichung (3.9) berechnet (siehe Kapitel 3.3.3.4).

3.3.3.4 Steuerung der optischen Strömungszelle

Die Steuerung des Rheoskops wurde komplett erneuert (Elektronikwerkstatt, Fakultät Chemie, TU Dortmund). Es wurde sowohl eine Steuerung per Hand als auch eine Möglichkeit zur Computersteuerung eingebaut. Da eine gleichzeitige Fokussierung der Kapsel im Beobachtungsfeld (Breite ca. 600 μm) und eine Regelung der Spannungen der Motoren bzw. Zylinder gewährleistet werden muss, erwies sich die Regelung per Hand als schwierig. Es wurde hierfür eine Computersteuerung entwickelt, bei der eine I/O Karte Modell KUSB 3201 (Firma Keythley Instruments) mit USB Schnittstelle eingesetzt wird. Die Karte hat zwei analoge Ausgänge mit je 12 Bit Auflösung und Abtastraten bis 100 kS/s sowie zwei Zählereingänge. Durch Vorgabe der Spannungen durch den Computer können die Umdrehungsgeschwindigkeiten bzw. die gewünschte Scherrate eingestellt werden.

Die Steuerung des Geräts erfolgte zuerst durch eine Angabe der Spannungen mittels der Software Test-Point. Für die Beibehaltung („dynamische Fixierung“) der Kapsel im Beobachtungsfeld wurden die Zylindergeschwindigkeiten mittels Computertatstatur nachgeregelt. Jedoch kann die Kapsel durch kleine Störungen, wie z.B. leichte Schwingungen der beiden Zylinder und daraus resultierende Instabilitäten, sehr leicht das Beobachtungsfeld verlassen. Aus diesem Grund war es vorteilhaft, die Geschwindigkeiten der beiden Zylinder automatisch zu regeln. Mit Hilfe einer Lab-VIEW-Software (Campus Lizenz, Rechnerbetriebsgruppe, TU Dortmund, Fakultät Chemie- und Bioingenieurwesen) wurde eine automatische Kapselerkennung und Fixierung im Beobachtungsfeld durch Regelung der Motoren erreicht (Abb. 8-2, Anhang).

3.3.3.5 Auswertungssoftware zur Konturanalyse

Die während der Messung aufgenommenen Filme der Kapseldeformation und -orientierung werden mit Hilfe des Programms *ImageJ* (V.1.40g) ^[153] ausgewertet. Zuerst werden Bildsequenzen aus den gespeicherten Filmen erstellt. Es folgen zwei Phasen der Bildbearbeitung: die Bildvorbereitungsphase

und die Segmentierungsphase. Die erste Phase beinhaltet die Helligkeits- bzw. die Kontrastverstärkung^[154]. Für die Konturdetektion bzw. -extraktion wurde der Canny-Deriche-Filter ausgewählt^[155,156]. Dieser setzt sich aus mehreren Schritten zusammen. Zunächst erfolgen eine Glättung zur Minimierung des Rauschens mit Hilfe eines Gauß-Filters, Bildfaltung durch Sobel-Operatoren, Berechnung der Gradienten und anschließend eine Konturextraktion durch Konturverfolgungsalgorithmen. Die Vorteile gegenüber den anderen Filtern zur Konturextraktion liegen in der Verwendung von gerichteten Filtern auf mehreren Auflösungsebenen, was die Anzahl der falschen Kanten minimiert, möglichst gut die Kanten lokalisiert und anschließend eine Markierung pro Kante liefert. Der Filter bietet eine Möglichkeit, den Filterradius einzustellen, was eine Kantendetektionsverbesserung gegenüber den anderen Operatoren ermöglicht^[157]. Diese mathematisch aufwendigen Schritte werden in einem kostenlosen Plugin von Thomas Boudier für *ImageJ* zusammengefasst und können im Programm verwendet werden^[158]. Nach der Konturerkennung wird an der extrahierten Kontur eine Ellipsen-Anpassung durchgeführt. Diese Funktion ist in *ImageJ* integriert. Die obengenannten Schritte werden in einem Makro zusammengefasst, damit sie automatisch nacheinander ablaufen können. Als Ergebnis resultieren nach der Anpassung die Haupt- und Nebenachse, die Abweichungen von der Kugelform und der Winkel zwischen der Hauptachse sowie die Linie parallel zur X-Achse der Kapsel erhalten (Abb. 3-7). Die Werte können anschließend als Textdatei gespeichert werden. Die Achsenlängen werden standardmäßig in Pixel angegeben^[153]. Durch die Verwendung einer Mikroskopieskala konnte das Pixel/Mikrometerverhältnis ermittelt werden.

Ein Nachteil der Verwendung des Programms *ImageJ* war lediglich die begrenzte Zahl der importierten Bilder (gleichzeitig maximal 80). Dadurch nimmt die Filmauswertung viel Zeit in Anspruch und führt zu einer Behandlung von nur ausgewählten Messpunkten. Basierend auf den mit *ImageJ* gewonnenen Erkenntnissen der Bildauswertung wurde eine Software mit Lab-VIEW entwickelt, die die vollautomatische Bearbeitung von mehreren Filmen nacheinander ermöglicht (Abb. 8-3, Anhang).

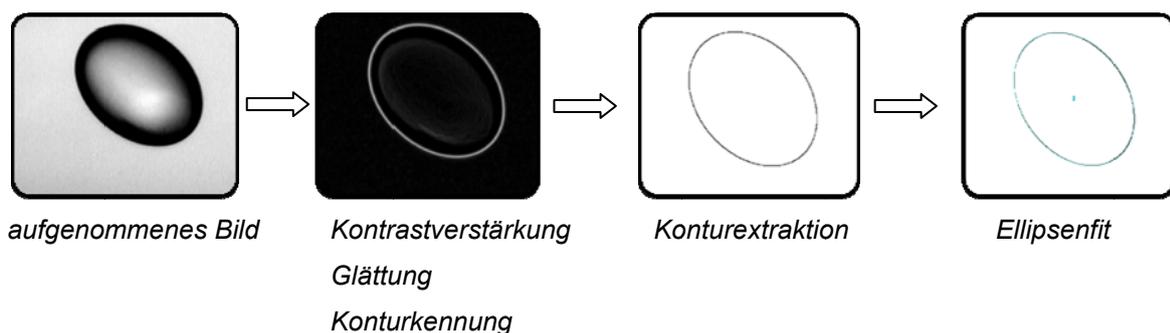


Abb. 3-7: Schematische Darstellung der Bearbeitungsschritte für die Konturextraktion und die Ellipsen-Anpassung zur Bestimmung der Kapseldimensionen und des Anstellwinkels.

Nach der Auswertung wird eine Textdatei mit allen für eine weitere Analyse benötigten Parametern erstellt. Die eingestellte Skalierung ist nur für eine 4-fache Vergrößerung gültig. Bei der Verwendung von anderen Vergrößerungen muss ein neues Pixel-Mikrometerverhältnis berechnet werden. Für die Deformationberechnung spielt allerdings die Kapselgröße keine Rolle, weil die Deformation als Verhältnis definiert wird (siehe Kapitel 2.5) und deswegen eine dimensionslose Größe ist. Durch

Übernahme und Anpassung der gleichen Auswertungsschritte und Parameter des *ImageJ* Programms in *Lab-VIEW* existieren keine Unterschiede bei den Kapselkonturberechnungen aus den verschiedenen Phasen dieser Arbeit.

3.3.3.6 Korrekturen

Vor der Untersuchungen der Kapseldeformation wurde die neue Geometrie auf ihre mechanische und optische Funktion durch Messungen von Emulsionstropfen überprüft. Aufgrund der sehr ähnlichen Brechungsindices der äußeren Phase und des Glasfensters treten keine Verzerrungen in der Tropfenform auf. Jedoch weist die verwendete Kamera keine quadratischen Pixel auf und eine zusätzliche Korrektur der Bildseitenverhältnisse muss vorgenommen werden. Die Überprüfung der Bildverhältnisse und die Korrekturen zur Berechnung erfolgen mittels Abmessung unterschiedlicher Flüssigkeitstropfen.

3.3.3.7 Durchführung der Messungen

Die koaxiale Geometrie wird vor der Messung vorsichtig gereinigt und zusammengebaut. Mit einer Pipette wird den Spalt mit reinem Glycerin aufgefüllt. Dabei soll auf die Bildung von Luftblasen geachtet werden. Ob solche in der Flüssigkeit vorhanden sind, kann unter dem Objektiv des Mikroskops überprüft werden (Abb. 3-8). Nach den gewählten Polymerisationszeiten werden einzelne Mikrokapseln unter dem Lichtmikroskop (Olympus BX 50) mit Hilfe einer Spritze aufgenommen. Das Mikroskop bietet zusätzlich die Möglichkeit einer Größenbestimmung und dadurch eine Auswahl geeigneter Kapseln für die Messung. Die mit der Spritze aufgenommene Mikrokapsel wird vorsichtig unter mikroskopischer Beobachtung in der Mitte des Spaltes positioniert (7). Für die Untersuchungen ist wichtig, dass sich im Spalt nur eine Kapsel befindet, andernfalls würde die Kapselbewegung durch die anderen Kapseln bei höheren Geschwindigkeiten beeinflusst. Als Nächstes wird das Programm gestartet und ein lineares Scherfeld durch eine gegenseitige Rotation der beiden Zylinder erzeugt. Am Anfang der Messung ist eine genaue Kapselpositionierung in der Mitte des Spaltes bei einer niedrigen konstanten Geschwindigkeit notwendig. Gleichzeitig wird die Kapselkontur fokussiert und die Licht- bzw. die Kontrasteinstellungen werden vorgenommen. Letztere sollen für ein System aufgrund ihrer Einflüsse auf die Konturextraktion nicht geändert werden. Nachdem sich die Kapsel in der Mitte des Spaltes aufhält, wird die Messung neu gestartet. Durch die automatische Erkennungsfunktion bleibt die Kapsel im Beobachtungsfeld behalten und die Schergeschwindigkeit automatisch nachgeregelt. Die Erhöhung der Scherrate erfolgt automatisch und kann für unterschiedliche Zeitspannen festgelegt werden. Diese Erhöhung soll aufgrund einer notwendigen Zeit zur Einstellung des dynamischen Gleichgewichts nicht zu schnell erfolgen, so dass die minimale Messungsdauer auf 15 Minuten begrenzt wird^[130]. Die Kapseldynamik wird mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera mit 25 Bilder/s (Kodak SR Motion Analyser) aufgenommen. Es ist möglich, zusätzlich zwischen einer zunehmenden, einer konstanten und einer abnehmenden Geschwindigkeit zu wählen.

Die Filme werden mit Hilfe einer Kontur-Extraktions-Software (Kapitel 3.3.3.5) ausgewertet und die Deformation, der Anstellwinkel, die Kapseldimensionen, die Scherrate und das Residuum des Ellipsenfit werden als eine Textdatei ausgegeben.

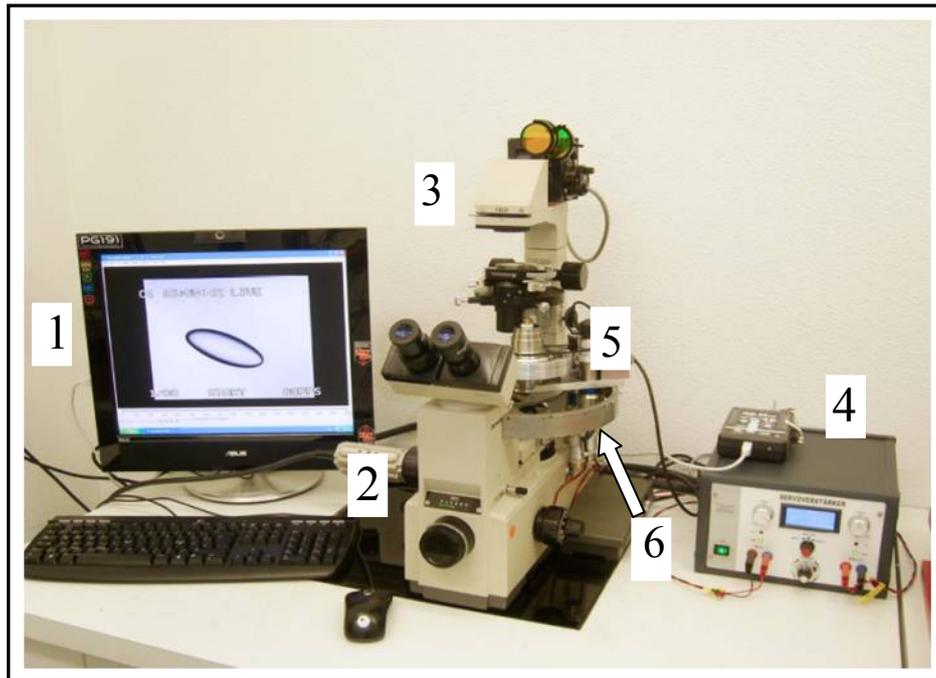


Abb. 3-8: Bild der optischen Strömungszelle (1 - Computersteuerung, 2 - Kamera, 3 - Beleuchtung, 4 - Servoverstärker und I/O Karte, 5 - koaxiales Zylindersystem, 6 - DC-Motoren).

3.3.4 Spinnig-Drop Apparatur

Für die Untersuchungen der Deformation im Zentrifugalfeld wurde ein Gerät SV 20 der Firma Dataphysics verwendet (Abb. 3-9). Das Gerät besteht aus einer Kapillare, die in eine temperierbare Kammer eingebracht wird. Die Kapillare kann mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten rotieren. Mit Hilfe der Mikrofluidik-Apparatur hergestellten gleich große Öl-Emulsionstropfen ($d \approx 1000 \mu\text{m}$) werden einzeln in die zur Hälfte mit der wässrigen Phase (WF 0,5) aufgefüllte Kapillare mit Hilfe einer langen Nadel ($d_{in} = 2 \text{ mm}$) übertragen. Aufgrund der auftretenden Wandeffekte bei größeren Durchmessern wird als optimale Größe der Kapseln $1.000 \mu\text{m}$ gewählt. Jedoch können Kapseln mit Durchmessern kleiner als $1.000 \mu\text{m}$ wegen des nicht ausreichenden Auflösungsvermögens der Kamera und der schlechten Konturerkennung nicht untersucht werden. Beim Übertragen durch die Nadel werden in der Regel 2 bis 3 Tropfen gleichzeitig in die Kapillare übertragen. Ferner bewegen sich die Tropfen wegen des großen Dichteunterschiedes ($0,372 \text{ g/cm}^3$) zur oberen Schlauchwand und zerfallen beim Austritt aus der Nadel. Die überschüssigen Kapseln und Kapselteile werden vor der Messung entfernt. Die Kapillare wird danach vorsichtig mit WF 0,5-Lösung nachgefüllt und in die Temperiereinheit eingesetzt. Die Kapseln werden durch Grenzflächenpolymerisation bei einer niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeit (500 U/min) für unterschiedliche Polymerisationszeiten, OTS-Konzentrationen und Viskositäten der inneren Phase hergestellt. Nach Ablauf dieser Zeiten wird die Kapseldeformation durch Zunahme der Umdrehungsgeschwindigkeit provoziert. Die Kapselform wird mittels einer CCD-Kamera aufgenommen und der „online“ Kapselkonturextraktion mit Hilfe der integrierten Software ausgewertet. Alle Verzerrungseffekte aufgrund der Unterschiede in den Brechungsindices der Phasen werden automatisch durch die Software korrigiert.

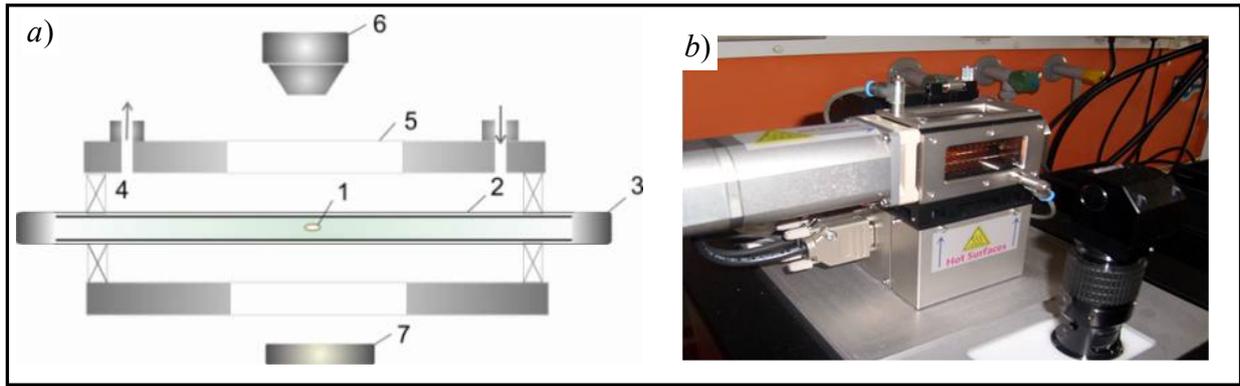


Abb. 3-9: Schematische Darstellung der Spinning Drop Apparatur (a: 1 - Mikrokapsel; 2 - Glas-Kapillare; 3 - Septum; 4 - Temperierkammer; 5 - Glasfenster; 6 – Kamera-Objektiv; 7 - Beleuchtung; b): Bild der Spinning-Drop Apparatur).

3.3.5 Ergänzende Messungen

3.3.5.1 Viskositätsmessungen

- Vibro-Viskosimeter SV-10 ^[159]

Zur Messung der Viskositäten bei unterschiedlichen Temperaturen wurde das Gerät SV-10 (Firma Malvern) verwendet. Das Viskosimeter kann für einen breiten Messbereich zwischen 0,3 und 10.000 mPas verwendet werden. Es besteht aus zwei goldbeschichteten Sensorplatten ($d = 12$ mm), die mit einer konstanten Frequenz vibrieren (30 Hz). Die Viskosität wird anhand des elektrischen Stroms berechnet werden, der zur Erzeugung einer Schwingung der beiden Sensorplatten mit einer konstanten Frequenz und Amplitude von weniger als 1 mm benötigt wird. Das Gerät erlaubt eine Messung in einem breiten Temperaturbereich ($0^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$) nach der anerkannten Messmethode JSCC (Japan Calibration Service Systems) mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$. Die gemessenen Werte sind dichteabhängig und ein Vergleich der Ergebnisse mit den dynamischen Viskositäten aus Rotationsmessungen setzt die Kenntnis der Dichte der Lösungen voraus.

Für die Messung der Viskositäten von unterschiedlichen Saccharose-Benzoesäure Lösungen bei verschiedenen Temperaturen wurden je 10 ml von unterschiedlichen Lösungen in ein Quarzglasgefäß eingefüllt und gemessen.

- Rheometrics Fluid Spektrometer RFS II

Das Rheometer RFS II (Firma Rheometrics Scientific) ist ein deformationsgesteuertes Rotationsrheometer. Die Messungen dienen zur Überprüfung des Newtonschen Verhaltens der eingesetzten Zuckerlösungen in einem breiten Scherratenbereich. Diese werden mit einer Kegel-Platte Geometrie mit einem Radius $R = 50$ mm und einem Winkel von 2° durchgeführt. Einige Milliliter der entsprechenden Probe werden auf die untere Platte gegeben. Nach vorsichtiger Verteilung der Probe und in Abwesenheit von Luftblasen wird den Kegel-Platte-Abstand auf $50\ \mu\text{m}$ eingestellt. Die Viskosität wird danach für einen Scherratenbereich zwischen $0\ \text{s}^{-1}$ und $700\ \text{s}^{-1}$ gemessen und von der Software direkt berechnet und ausgegeben.

3.3.5.2 Dichtemessungen

Für die Dichtemessungen aller hergestellten Lösungen wird das Prozesstensiometer K 12 der Firma Krüss verwendet. Die Messung basiert auf der Reduzierung der gemessenen Gewichtskraft eines Glaskörpers im Vergleich zur Luft ^[160]. Auf diese Weise entspricht die Masse des vom Körper verdrängten Flüssigkeitsvolumens genau der Gewichts Differenz. Mit der bekannten Dichte des Messkörpers kann die Dichte der Flüssigkeit durch eine Differenzwägung ermittelt werden:

$$\rho_L = \rho_{MK} \cdot \frac{G_{MKA} - G_{MKL}}{G_{MKA}}, \quad (3.11)$$

wobei ρ_L die Dichte der Flüssigkeit ist, ρ_{MK} die Dichte des Messkörpers, G_{MKA} die Gewichtskraft des Messkörpers in der Luft und G_{MKL} die Gewichtskraft des Messkörpers in der Flüssigkeit.

3.3.5.3 Video-Kontrastverstärkende Mikroskopie (VEC-Mikroskopie)

Zur Bestimmung der Gestalt und der Größenverteilungen der hergestellten Kapselsuspensionen wurde die Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie (VEC) angewendet. Im Gegensatz zur normalen Lichtmikroskopie lassen sich mit der VEC-Mikroskopie Objekte kleiner als ein Viertel der verwendeten Wellenlänge beobachten ^[161]. Für die VEC-Mikroskopie wurden ein Hellfeldmikroskop, als Stativ das Modell BX 50 (Firma Olympus) und eine hochauflösende Schwarz-Weiß Videokamera verwendet. Das Bildsignal wurde mittels eines Videokontrastverstärkers Argus-10 (Hamamatsu Photonics) bearbeitet. Die Synchronisation erfolgt mit einer Abtastrate entsprechend der europäischen Norm CCIR bei 15.625 kHz bei effektiven 509 Linien ^[130]. Vor der Digitalisierung der Bilder kann die Helligkeit bzw. der Kontrast eingestellt werden. Die mit einer 4-fachen Vergrößerung aufgenommenen Filme von der Kapselsuspensionen wurden mit Hilfe einer TV-Karte zu weiterer Bearbeitung digital gespeichert.

3.3.5.4 Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Es wurde ein Mikroskop vom Modell FEI CM 200 (Philips; ZEMM, TU Dortmund) verwendet. Das Prinzip des Mikroskops besteht in einer direkten Abbildung der Objekte durch Elektronenstrahlen. Bei TEM werden ein Elektronenstrahl und elektromagnetische Linsen eingesetzt, wobei die Auflösungsgrenze bei 0,3 nm liegt. Die Unterschiede zum Lichtmikroskop äußern sich in einer hohen Auflösung und einer 10^6 fachen Vergrößerung. Der Elektronenstrahl (Wolframheizkathode) wird mittels der elektromagnetischen Linsen auf die Ebene der Probe gebündelt. Die Elektronen, die die Probe durchdringen, werden durch Objektiv und Projektlinsen fokussiert und dabei ein Bild erzeugt. Die Messungen erfolgen im Vakuum.

Die Proben für diese Untersuchungen müssen sehr aufwendig präpariert werden. Es kann zwischen einer chemischen oder einer Fixierung durch Einfrieren der Probe gewählt werden. Die Kryo-Fixierung erlaubt eine Untersuchung der Probe ohne strukturelle Veränderungen durch Entfernung der Flüssigkeit. Das Einfrieren der Probe kann unter normalem Druck sowie unter Hochdruck und bei Zugabe von Gefrierschutzmitteln (hohe Konzentrationen von Zucker oder Glycerin) erfolgen.

- Probenvorbereitung

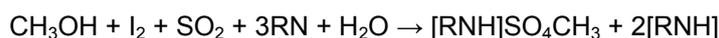
Unter mikroskopischer Beobachtung werden mit einer Spritze mehrere Polysiloxanmikrokapseln ($d \approx 300 \mu\text{m}$) aus der Lösung entnommen und vorsichtig in kleine Schlauch-Stücke überführt ($d_{in} = 1 \text{ mm}$). Danach werden diese in flüssigem Stickstoff eingefroren. Die auf diese Weise vorbereiteten Schlauchstücke werden mit Hilfe eines Mikrotoms in ca. 100 nm dünne Schnitte geteilt. Aufgrund der höheren Glycerinkonzentration in der äußeren Phase (90 Gew.%) konnten keine stabilen Schnitte erhalten werden. Deshalb sollen die Kapseln nach der Polymerisationszeit von 1 Std. in eine 60 Gew.% Zuckerlösung überführt werden. Die Schnitte werden dann auf kohlenstoffbeschichteten Kupfer-Grids aufgetragen und untersucht.

3.3.5.5 Bestimmung der Größenverteilungen der Polysiloxankapselsuspensionen

Bei den gespeicherten Bildern der Polysiloxanmikrokapseln wird mit Hilfe des *ImageJ* Programms zusätzlich eine Kontrastverstärkung, Glättung und eine Konturextraktion unter Zuhilfenahme des *Canny-Deriche Filters* (Kapitel 3.3.3.5) vorgenommen. Es wurde der mittlere Partikelradius von ca. 150 Mikrokapseln bestimmt. Das notwendige Pixel/Mikrometer-Verhältnis für die Größenberechnungen wird anhand einer Mikroskopieskala ermittelt und in *ImageJ* eingetragen.

3.3.5.6 Wasserbestimmung mittels volumetrischer Karl-Fischer Titration

Die volumetrische Karl-Fischer Titration (KF) wird zur Bestimmung des Wassergehaltes sowohl in wasserfreien als auch in den wassergesättigten Lösungsmittelgemischen verwendet. Für größere Wasserkonzentrationen ist die volumetrische KF-Titration besser geeignet als die viel empfindlichere coulometrische Titration, die für sehr kleine Wasserspuren zu verwenden ist. Die Methode der volumetrischen Wasserbestimmung beruht auf der Reaktion zwischen Jod, Schwefeloxid und einer Base in Gegenwart von Wasser nach der folgenden Gleichung^[162]:



Die zu prüfende Substanz darf neben Wasser keine Verbindungen enthalten, die mit Jod, Jodid oder Schwefeloxid reagieren können.

Für die Messungen wird ein Gerät vom Typ V-30 der Firma Metler Toledo verwendet (Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik, Arbeitskreis Prof. Dr.- Ing. A. Górak, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund). Als Reagenz wurde pyridinfreies Hydranal[®] Composite 5 Reagenz für Einkomponenten-Titrationen und als Lösungsmittel Hydranal-Methanol Dry eingesetzt. Im Titriergefäß wird Methanol vorgelegt und mit Hydranal - Composite bis zu einem Endpunkt (biamperometrische Endpunktbestimmung) titriert. Dadurch werden die Zelle und das Methanol zunächst entwässert. Danach wird die organische Probe (*para*-Xylol, 1,2,4-Trichlorobenzol, G 1,100; G 1,245) zugegeben und auf den gleichen Endpunkt titriert.

3.3.5.7 Laserbeugung

Die Laserbeugung stellt eine Methode dar, die die Partikelgrößenbestimmung in einem großen Bereich durch die Beugung, Brechung, Reflektion und Absorption von Laserlicht an Partikeln erlaubt. Wenn die Partikel viel größer als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes sind, d. h. für Partikel im Mikrometerbereich, spielt die Beugung eine große Rolle. Das Licht wird in einem kleinen Winkel gestreut und ist als Fraunhofer-Beugung bekannt. Kleine Partikel dagegen streuen das Licht in großen Winkeln und der Beitrag von Brechung und Absorption steigt mit abnehmender Partikelgröße an. Hier wird die Mie-Theorie verwendet, die die optischen Eigenschaften der Partikel berücksichtigt.

Zur Bestimmung der Größenverteilung der hergestellten Polysiloxanmikrokapselsuspensionen wird das Gerät Spraytec der Firma Malvern verwendet^[163]. Es erlaubt eine Tropfengrößenverteilungsmessung zwischen 0,1 µm und 2.500 µm sowohl in kontinuierlichen als auch in gepulsten Sprays. Als Lichtquelle werden ein He-Ne Laser ($\lambda = 632,8$ nm, 5 mW) und zwei unterschiedliche Linsen (750 mm und 300 mm) verwendet. Die Auflösungszeit beträgt 100 Mikrosekunden pro Messung und ermöglicht dadurch eine sehr genaue Analyse. Für die Berechnung der Größenverteilungen werden die Mie-Theorie und die Fraunhofer-Näherung mit patentierter Korrektur (Malvern) zur Mehrfachstreuung eingesetzt. Durch den Einbau einer Messzelle sind Untersuchungen von Suspensionen bzw. Emulsionen möglich (Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik Prof. Dr. Tech. P. Walzel, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, TU Dortmund).

- Probenvorbereitung

Für die Messungen wurden zuerst die Polysiloxanmikrokapselsuspensionen mit Hilfe der Mikrofluidik-Apparatur direkt in Plastikspritzen (50 ml) bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten der äußeren Phase hergestellt und ihre Größe mit Hilfe der mikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Eine Herstellung und Polymerisation direkt in den Plastikspritzen sollte Vordeformationen sowie die Zerstörung der sehr dünnen Membranen bei einer späteren Übertragung vermeiden. Nach einer Polymerisationszeit von 1 Stunde werden 10 ml bis 20 ml der hergestellten Mikrokapselsuspensionen vorsichtig in die Messzelle überführt. Die Spritze wird über einen Schlauch mit der Messzelle verbunden und erlaubt dadurch eine kontinuierliche Zugabe von weiteren Mengen für nacheinander folgende Untersuchungen. Die Übertragung erfolgt aufgrund der Deformierbarkeit der Kapseln mit einer sehr geringen Geschwindigkeit. Die volumengewichteten Größenverteilungen werden mit Hilfe der Software von Spraytec Version 3.1 (Malvern) berechnet.

3.3.5.8 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamische Lichtstreuung (auch Photonenkorrelationsspektroskopie, PCS, genannt) ist eine Methode zur Größenbestimmung im Submikron-Bereich (1 nm – 1.000 nm). Die Größe wird über die Diffusionsgeschwindigkeiten der Partikel aufgrund der Brownschen Molekularbewegung ermittelt. Die Diffusionsgeschwindigkeiten D sind laut der Stokes-Einstein Beziehung umgekehrt proportional zum hydrodynamischen Durchmesser der Partikel d_h ^[39]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta d_h} \quad (3.12)$$

mit k_B der Boltzman-Konstante. Die Temperatur T sowie die Viskosität η der Lösung beeinflussen die Messungen und sollten bekannt sein. Die aufgrund der Brownschen Molekularbewegung resultierenden Frequenzverschiebungen werden als Intensitätsschwankungen an einem hochempfindlichen Detektor aufgezeichnet. Diese Streuintensitäten werden an einen Autokorrelator weitergeleitet. Mit Hilfe unterschiedlicher Algorithmen können die Größenverteilungen berechnet werden. Die Kumulantenmethode wird bei geringen Polydispersitäten verwendet. Bei der Contin-Methode werden dagegen mittels einer inversen Laplace-Transformation Informationen über den mittleren Diffusionskoeffizienten sowie die Polydispersität geliefert.

- Probenvorbereitung

Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung wurden zur Größenbestimmung und Verteilung der gebildeten OTS-Aggregate sowohl in wassergesättigten als auch in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurde das Gerät Zeta Sizer SZ (Firma Malvern) mit einem He-Ne Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$, 4 mW) als Lichtquelle eingesetzt. Einige Milliliter der vorbereiteten Lösungen (Kapitel 3.1.2) wurden in eine Glasküvette gefüllt. Die intensitätsgewichteten Größenverteilungen wurden mit Hilfe der Software Dispersion Technology 5.0 (Malvern) bei $T = 25 \text{ °C}$ gemessen.

3.3.5.9 Grenzflächenspannungsmessungen

Die Grenzflächenspannung zwischen den wässrigen (WF 0,5) und den organischen Phasen (G 1,0, SB 50, SB 60) wurde mittels des Profile Analysis Tensiometers PAT 1 (Firma Sinterface) und OCA 20 der Firma Dataphysics gemessen. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung erfolgt für beide Methoden aus der Tropfenkontur eines axialsymmetrischen Tropfens nach der Laplace Gleichung ^[39]:

$$\sigma \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) = \Delta\rho \cdot g \cdot h \quad (3.13)$$

mit k_1, k_2 den Hauptkrümmungsradien, σ der Grenzflächenspannung und $\Delta\rho$ der Dichtedifferenz der beiden Flüssigkeiten. Die Grenzflächenspannungen werden von der entsprechenden Software berechnet und direkt ausgegeben. Abhängig von den Dichteverhältnissen der zu untersuchenden Phasen wurde die Tropfenkontur sowohl der hängenden als auch der aufsteigenden Tropfen gemessen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Wahl der Parameter

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden erfordern unterschiedliche Untersuchungsbedingungen. Die Herstellung der ebenen Filme sowie die Untersuchungen im Zentrifugalfeld setzten einen Dichteunterschied zwischen der organischen und der wässrigen Phase voraus. Bei Untersuchungen im Scherfeld sollte dagegen die Bewegung der Partikel während der Messungen nur in Richtung des Feldes erfolgen und Sedimentationsvorgänge vermieden werden. Für die Herstellung von kugelförmigen Mikrokapseln wird eine höhere Viskosität der wässrigen kontinuierlichen Phase benötigt. Die höhere Viskosität kann wiederum die Polymerisation stark verlangsamen, so dass der Einsatz von Katalysatoren notwendig wird. Für die entsprechenden Methoden sollten zuerst die optimalen organischen und wässrigen Phasen zur Herstellung der Netzwerke mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften bestimmt werden.

Der Polymerisationsmechanismus von OTS in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln wurde intensiv untersucht. Für eine Grenzflächenpolymerisation erweisen sich sowohl aliphatische Kohlenwasserstoffe (*n*-Dodecan, Hexan) als auch aromatische Kohlenwasserstoffe (*para*-Xylol, Toluol oder Benzol) als geeignet^[8,73]. Bedingt durch die für unterschiedliche Messungen erforderlichen Dichteeinstellungen sollte ein Lösungsmittelgemisch gewählt werden, in dem die variablen Verhältnisse der einzelnen Komponenten die Polymerisation die rheologischen Eigenschaften der gebildeten Netzwerke nicht signifikant beeinflussen. Aufgrund des Einflusses der Lösungsmittelstruktur auf die Elastizität der Octadecyltrichlorsilanfilme werden für die Untersuchungen Gemische unterschiedlicher Verhältnisse der aromatischen Lösungsmittel *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol gewählt. Ein großer Nachteil der organischen Lösungsmittel mit einer höheren Dichte wie die chlorierten Kohlenwasserstoffen ist ihre kanzerogene Wirkung.

4.2 Mechanische Eigenschaften von ebenen Polysiloxannetzwerken

Für die Herstellung geeigneter Mikrokapseln für die Untersuchungen im Scherfeld und im Zentrifugalfeld sollten die Elastizitäten, der chemische Aufbau der Membranen, die Grenze der linearen Viscoelastizität sowie die maximale Deformation zum Netzwerkbruch mit Hilfe der 2D-Scherrheologie studiert werden. Diese Eigenschaften sind sowohl von der Art der wässrigen als auch der organischen Phase stark abhängig.

4.2.1 Wahl der wässrigen Phase

- Einfluss von Glycerin

Für die Wahl der wässrigen Phase sind mehrere Faktoren von Bedeutung. Aufgrund der speziellen Anforderungen zur Kapselherstellung (Kapitel 3.3.1) sollte die wässrige Phase hochviskos sein. Des Weiteren sollte für die Messungen im Scherfeld als kontinuierliche Phase eine viskose Newtonsche Flüssigkeit verwendet werden, wie z. B. wässrige Glycerin-Lösungen sowie reines Glycerin. Da die Kapseln direkt nach der Herstellung ohne weitere Aufreinigungsprozeduren verwendet werden

müssen, ist eine Ähnlichkeit der kontinuierlichen Phasen im Herstellungsprozess und für die Untersuchungen im Scherfeld wichtig. Diese wurde durch Verwendung von wässrigen, hochviskosen Glycerinlösungen mit Konzentration über 50 Gew.% für die scherrheologischen Untersuchungen erreicht. Eine Glycerinkonzentration unter 50 Gew.% ist nicht zur Herstellung von 300 µm großen Mikrokapseln mit Hilfe der Mikrofluidik-Apparatur ausreichend. Abb. 4-1 zeigt die Plateauwerte der Speichermodul der bei unterschiedlichen Glycerinkonzentrationen hergestellten Polysiloxanmembranen. Mit Erhöhung der Glycerinkonzentration wird ein geringfügiger Anstieg der Speichermodule μ' von 0,28 N/m auf 0,4 N/m beobachtet. Dieser Anstieg liegt im Bereich der Standardabweichungen der scherrheologischen Messungen und ist deshalb nicht signifikant.

Eine Vernetzung in Abwesenheit von Wasser (in reinem Glycerin) konnte für Polymerisationszeiten über 24 Stunden nicht festgestellt werden.

Die Werte der Verlustmoduln μ'' sind sehr ähnlich und zeigen, dass die gebildeten Filme unabhängig von der Viskosität der wässrigen Phase die gleichen viskosen Eigenschaften aufweisen (graue Linie).

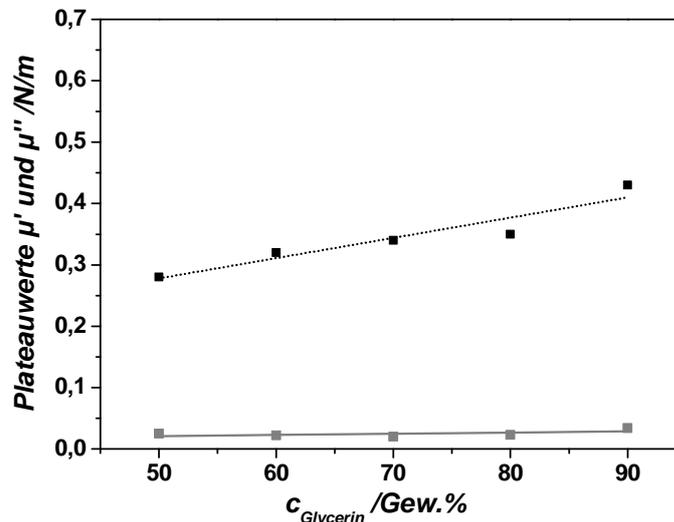


Abb. 4-1: Mittlere Werte von μ' für unterschiedliche Glycerinkonzentrationen ($c_{\text{OTS}} = 0,00273 \text{ mM}$).

- Einfluss der NaOH-Konzentration

Aufgrund der Anforderung für kürzere Hydrolyse- bzw. Polymerisationszeiten bei der Kapselherstellung sollte eine Basen- oder Säurekatalyse gewählt werden. Die Wahl einer Base als Katalysator ist mit der Neutralisation von gebildetem HCl bei der Hydrolyse der OTS-Moleküle begründet. Bei der basenkatalysierten Reaktion ist sowohl der Hydrolyse- als auch der Kondensationsschritt katalysiert.

Der Einfluss von NaOH auf die Gelzeiten und auf die Größe der Speicher- bzw. der Verlustmodule ist in Abb. 4-2 zusammengefasst. Mit Erhöhung von c_{NaOH} werden die Gel- und Polymerisationsendzeiten erheblich verkürzt. Für die geringste NaOH-Konzentration (0,0016 mol/l) steigt der Speichermodul (Abb. 4-2, graue Kurve) erst nach ca. 15 Stunden über den Verlustmodul. Diese Konzentration ist jedoch zu niedrig, um eine schnelle Membranbildung zu gewährleisten. Für die anderen Konzentrationen wird ein schnellerer Anstieg der elastischen Eigenschaften beobachtet und

die Konzentration von 0,016 mol/l zeigt nach ca. 3 Stunden einen konstanten Wert. Die Elastizitäten steigen dabei unabhängig von der NaOH-Konzentration auf den gleichen Wert von ca. 0,38 N/m. Die Größe sowohl des Speicher- als auch des Verlustmoduls wird durch eine Konzentrationserhöhung von NaOH nicht weiter beeinflusst. Als optimale Konzentration für weitere Untersuchungen wird 0,16 mol/l aufgrund der relativ schnellen Polymerisationszeit gewählt.

Die gemessenen Verlustmodule μ'' (0,03 N/m) sind viel kleiner als die Speichermodule und deuten auf die Bildung von Membranen mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften hin.

Der Anstieg der elastischen Eigenschaften ohne Katalysator erfolgte nach mehr als ca. 17 Stunden und erreichte viel kleinere Werte von 0,1 N/m, die durch das Alter der Silanlösung zusätzlich beeinflusst werden können.

Bei allen Glycerin- bzw. Basenkonzentrationen werden permanent vernetzte Membranen gebildet, die über einen weiten Frequenzbereich ausgeprägte elastische Eigenschaften zeigen. Die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs werden kaum beeinflusst und liegen für alle Membranen bei ca. 1 %.

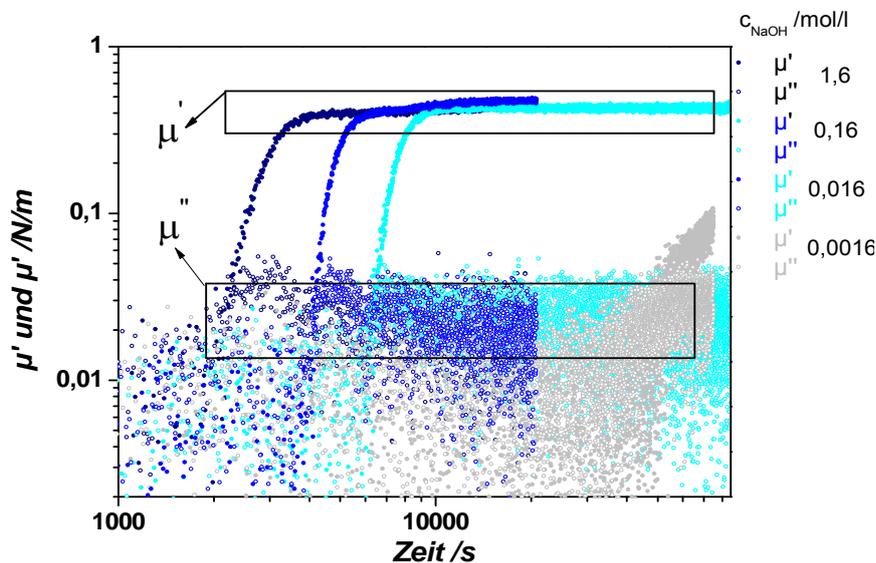


Abb. 4-2: Vergleich des Verlaufs des Speicher- bzw. des Verlustmoduls für unterschiedliche c_{NaOH} ($\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$; $c_{\text{OTS}} = 0,00273 \text{ mM}$).

4.2.2 Einfluss des Lösungsmittels

Kurze Zusammenfassung der Messungen aus der Diplomarbeit:

Im Rahmen meiner Diplomarbeit habe ich die Grenzflächenpolymerisation von *n*-Octadecyltrichlorsilan an den Grenzflächen *n*-Dodecan/Wasser, Silikonöl/Wasser und *para*-Xylol/Wasser für einen breiten Konzentrationsbereich untersucht. Die gebildeten Membranen in *n*-Dodecan wiesen viel kleinere Elastizitätsmoduln im Vergleich zu den Systemen in *para*-Xylol auf^[73]. Es wurde in früheren Untersuchungen angenommen, dass die langen linearen Ketten eines Lösungsmittels oder z. B. die Tensidmoleküle innerhalb der Schicht aus OTS-Molekülen dringen können. Dies kann zur Ausbildung von weicheren Filmen führen. Die Untersuchungen der Polymerisation auf hydrophilen Oberflächen haben belegt, dass aromatische Lösungsmittel wie Toluol zur Bildung von dichteren

Netzwerken führen^[74]. In Silikonöl haben sich mit zunehmender Silankonzentration Membranen mit hohen Elastizitätsmodulen gebildet^[73], so wurden z. B. für Konzentrationen oberhalb von 12 mM sehr hohe Werte von μ' von 10 N/m erhalten. Die Elastizitätsmodule mit reinem *para*-Xylol als organische Phase lagen zwischen 0,3 N/m und 0,4 N/m und sind dadurch zur Herstellung von stabilen und gleichzeitig Mikrokapseln mit deformierbaren Membranen geeignet.

Eine variable DichteEinstellung der organischen Phase auf Werte, die der wässrigen Lösungen (ca. 1,25 g/cm³) entsprechen, ist unter Verwendung von chlorierten, organischen Lösungsmitteln möglich (Chloroform, Trichlorobenzole, Dichlorobenzole). Die Dichte der verschiedenen Mischungen kann dadurch für die Anforderungen der unterschiedlichen Methoden angepasst werden und eine Korrelation zwischen ebenen und gekrümmten Membranen ermöglichen. Die mechanischen Eigenschaften der ebenen Membranen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, der Silankonzentration und des Lösungsmittelwassergehaltes werden im Weiteren ausführlich diskutiert.

4.2.2.1 Polymerisation in Lösungsmittelgemischen

- Einfluss der Lösungsmittelzusammensetzung

Ein ausreichender Dichteunterschied gewährleistet die Erzeugung einer möglichst ebenen Grenzfläche bei den scherrheologischen Messungen. Der Einfluss der verschiedenen Lösungsmittelverhältnisse sowie der reinen Lösungsmittel auf die Plateauwerte der zweidimensionalen Speichermodul μ' ist in Abb. 4-3 dargestellt.

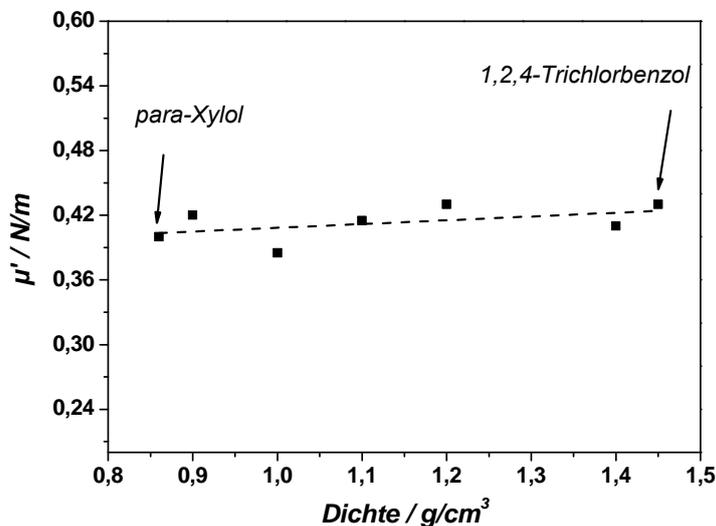


Abb. 4-3: Plateauwerte der Speichermoduln μ' für reine Lösungsmittel und unterschiedliche Gemische an der Grenzfläche WF 0,5/G 1,1 für die Konzentration $c_{OTS} = 0,0073$ mM.

Die Abhängigkeit des Speichermoduls vom Lösungsmittelverhältnis verläuft nahezu konstant mit einer leichten Zunahme mit steigendem Trichlorbenzolanteil. Die Werte von μ' liegen zwischen 0,36 N/m und 0,43 N/m für alle Lösungsmittel und zeigen, dass Membranen mit sehr ähnlichen Netzwerkstrukturen und Eigenschaften hergestellt werden. Mit dem konstanten Verlauf des Speicher- bzw. des Verlustmoduls über den gesamten Frequenzbereich (0,001 - 100 rad/ s) wird die Bildung von

permanent vernetzten Membranen für alle Lösungsmittelverhältnisse bestätigt. Die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs liegen unabhängig von der Zusammensetzung zwischen 0,8 % und 1,0 %.

- Einfluss der OTS-Konzentration

Die Polymerisation von OTS wurde in einem breiten Konzentrationsbereich untersucht. Der Wassergehalt des Lösungsmittels beeinflusst sowohl die Kinetik der Polymerisation als auch die Struktur der auf hydrophilen, festen Oberflächen gebildeten Monoschichten^[74,77]. Ein Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Grenzflächennetze wurde in Abhängigkeit des Lösungsmittelwassergehaltes Tabelle 8-2 (Anhang) bis jetzt nicht untersucht.

Abb. 4-4 zeigt als Beispiel einen Vergleich des gemessenen Oszillationszeittests für die Silankonzentration von 0,00137 mM mit zwei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen. Eine interessante Beobachtung ist, dass die Speichermodule in beiden Lösungsmitteln gleiche Werte von ca. 0,38 N/m erreichen. Der Gelpunkt unterscheidet sich geringfügig und beruht vermutlich auf der hohen Silankonzentration und der daraus resultierender relativ schnellen Belegung der Grenzfläche. Ein Vergleich von weiteren geringeren OTS-Konzentrationen zeigt, dass der Gelpunkt für die Gemische mit höherem Wassergehalt früher eintritt. Diese Beobachtung bestätigte die Ergebnisse der Untersuchungen der Polymerisation auf SiO₂, die eine schnelle Belegung der Grenzfläche als Folge der Bildung von Aggregaten in der Lösung zeigte^[77].

Mit Erhöhung des Wassergehaltes findet eine frühzeitige Hydrolyse der Trichlorsilanmoleküle noch in der Bulk-Phase statt. Die hydrolysierten Moleküle können miteinander zu unterschiedlich großen Aggregaten polymerisieren. Die Aggregate belegen aufgrund ihrer höheren Grenzflächenaktivität die Grenzfläche schneller als die Silanmoleküle. Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung zeigen, dass im Bereich der verwendeten Konzentrationen viele Partikel in den wassergesättigten Lösungen zu finden sind. Diese besitzen allerdings eine sehr hohe Polydispersität und eine schnell zunehmende Größe mit der Zeit, so dass die Messungen nur kurz nach der Herstellung der Lösungen möglich sind.

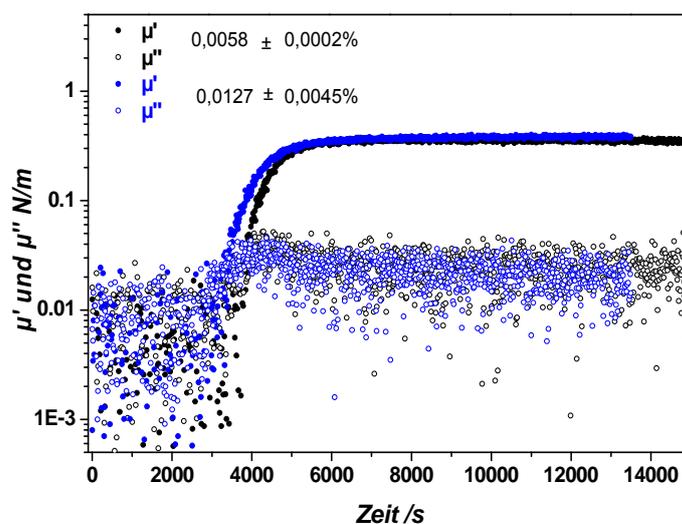


Abb. 4-4: Oszillationszeittests ($\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$; $c_{\text{OTS}} = 0,00137 \text{ mM}$) bei unterschiedlichem Wassergehalt.

Die Erhöhung der Silankonzentration trägt zusätzlich zur Zunahme der Aggregatgröße bei. Für Konzentrationen von 0,1 mM wird innerhalb einiger Minuten eine deutliche Trübung der Lösungen mit bloßem Auge beobachtet, die mit Bildung von gelartigen Strukturen mit der Zeit verbunden ist.

Die Erhöhung der OTS-Konzentration beeinflusst die elastischen Eigenschaften der gebildeten Netzwerke bemerkbar. Abb. 4-5 zeigt am Beispiel einer Silankonzentration von 0,022 mM, dass der Verlauf der Speichermodule stärker vom Wassergehalt in dem Lösungsmittel abhängig ist. Der Gelpunkt wird im Vergleich zur OTS-Konzentration 0,00137 mM früher erreicht, was sich mit einer schnelleren Belegung der Grenzfläche in Verbindung bringen lässt. Nach etwa 114 s ist ein Anstieg der elastischen Eigenschaften für beide Lösungen zu sehen. Die Polymerisation in wassergesättigten Lösungsmitteln ($0,00127 \pm 0,0045 \%$) weist einen konstanten Verlauf des Speichermoduls μ' auf 0,3 N/m. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei einem kleineren Wassergehalt ($0,0058 \pm 0,0002 \%$) im Verlauf zunächst ein Plateauwert bei 0,45 N/m, gefolgt von einem weiteren Anstieg von μ' bis zum Erreichen eines zweiten Plateaus. Die Werte des zweiten Plateaus weichen bei den verschiedenen Messungen innerhalb einer Konzentration ab und liegen im Bereich von 0,9 N/m bis 1,2 N/m. Die Verlustmoduln dagegen zeigen keinen signifikanten Unterschied und einen identischen Verlauf.

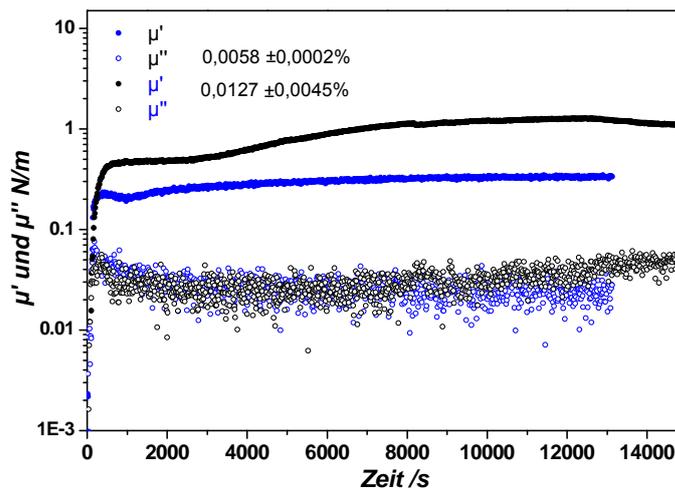


Abb. 4-5: Oszillationszeittests ($\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$; $c_{\text{OTS}} = 0,022 \text{ mM}$).

Dies verdeutlicht einen signifikanten Einfluss nur auf die elastischen Eigenschaften. In Abb. 4-6 ist der Vergleich der Plateauwerte für den gesamten OTS-Konzentrationsbereich in beiden Lösungsmitteln zusammengefasst. Für kleine Silankonzentrationen zeigen die in wasserhaltigen Lösungsmitteln gebildeten Membranen Elastizitäten zwischen 0,25 N/m und 0,48 N/m. Für die Konzentration 0,00068 mM beträgt der Wert für $\mu' = 0,27 \text{ N/m}$. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration (bis 0,0068 mM) werden Moduln von 0,38 N/m und 0,50 N/m erreicht.

Für Konzentrationen über 0,0068 mM differieren die beiden Kurven stärker. In den wassergesättigten Lösungen steigen die Werte des Speichermoduls zuerst leicht bis zur Konzentration von 0,015 mM an. Mit weiterer Zunahme bleiben diese aber konstant und unabhängig von der Zahl der Silanmoleküle in der Lösung (Abb. 4-6, blaue Linie). Die konstanten Werte in den wassergesättigten

Lösungsmitteln können ein Indiz dafür sein, dass die gebildete Membran als Barriere zwischen der organischen und der wässrigen Phase dient und eine weitere Hydrolyse der Silanmoleküle verhindern kann. Weiterhin ist es aber auch möglich, dass Konzentrationsabweichungen durch die vorzeitige Bildung von Aggregaten in den Lösungen zustande kommen, da die Herstellung der Lösungen durch die Verdünnung einer Stammlösung erfolgt. Die Zahl der einzelnen Silanmoleküle in der Lösung und an der Grenzfläche ist dadurch kleiner, weil viele Moleküle schon in den Aggregaten verbunden sind. Die Adsorption von Aggregaten führt zu einer nicht homogenen Belegung der Grenzfläche. Die leichte Abnahme der Elastizität mit steigender Silankonzentration kann mit der zunehmenden Aggregatgröße in Verbindung stehen.

Auf der anderen Seite können die Kohlenstoffketten der Moleküle in den adsorbierten Aggregaten eine unterschiedliche Konformationen im Vergleich zu der von homogenen Membranen aufweisen und dadurch die Polymernetzwerke eine gefaltete Struktur besitzen. Jedoch sind die Membranen zu dünn, um eine Faltenbildung mit „bloßem Auge“ zu erkennen.

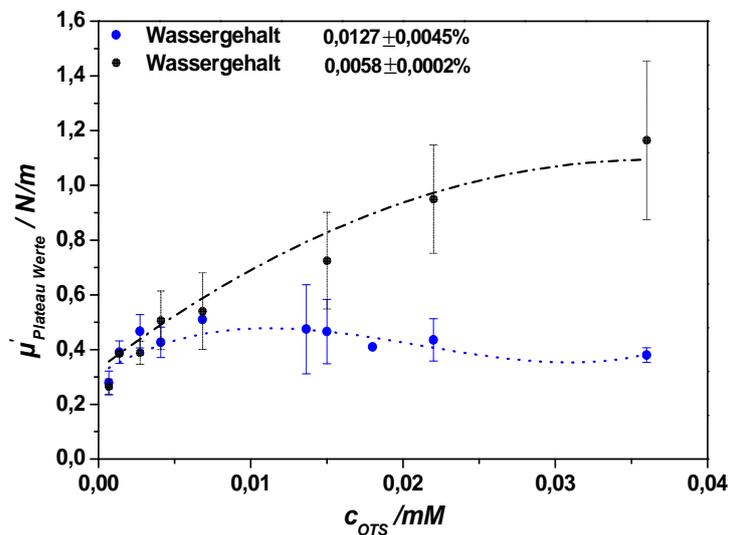


Abb. 4-6: Plateauwerte des Speichermoduls μ' in Gemischen mit unterschiedlichem Wassergehalt.

Die Bildung von Membranen mit gleichen Elastizitäten wurde früher auch an der Luft/Wasser Grenzfläche für Lösungsmittel mit unbekanntem Wassergehalt festgestellt^[8]. Diese Beobachtung unterstützt die hier erhaltenen Ergebnisse, dass die überschüssigen Silanmoleküle in der Lösung nicht zur Netzwerkbildung beitragen und nach der Bildung einer Membran mit bestimmter Dicke keine weitere Polymerisation mehr stattfinden kann.

Für niedrige Silankonzentrationen (von 0,00137 mM bis 0,0068 mM) liegen die Elastizitäten für wasserfreie Lösungsmittel im gleichen Bereich wie die mit höherer Wasserkonzentration. Jedoch wird mit Erhöhung der Konzentration über 0,0068 mM eine starke Zunahme der μ' Werte festgestellt. Diese Zunahme verläuft hauptsächlich in zwei Stufen (Abb. 4-5). Für die spätere Bildung des zweiten Plateaus kann eine Wasserdiffusion durch die Membran in die organische Phase verantwortlich sein. Durch die Erhöhung der Wasserkonzentration in der Ölphase hydrolysieren weitere Silanmoleküle und die Bildung weiterer Schichten wird begünstigt. Die Unterschiede können andererseits durch die bereits genannten Abweichungen in der Silankonzentration verursacht werden. Eine größere Zahl der

OTS-Moleküle in wasserfreien Gemischen würde zur Bildung von Membranen mit höherer Elastizität führen.

Ein wichtiger Punkt an dieser Stelle ist die weitere zeitliche Abnahme der Speichermoduln für OTS-Konzentrationen ab $c_{\text{OTS}} = 0,022 \text{ mM}$ (Abb. 4-5) zu nennen. Nach Bildung des zweiten Plateaus erfolgt nach unterschiedlichen Zeiten (von mehreren Stunden) eine Abnahme der elastischen Eigenschaften. Diese Abnahme verläuft schneller mit zunehmender Silankonzentration (Abb. 8-5, Anhang).

Bei noch höheren Volumenkonzentrationen wird die schnelle Abnahme der Moduln ohne Bildung eines zweiten Plateaus (Abb. 4-7) beobachtet. Nach einigen Stunden ist der Verlauf des Speicher- bzw. des Verlustmoduls mit sehr geringen Werten von ca. $0,03 \text{ N/m}$ identisch. Für diese hohen OTS-Konzentrationen erfolgt die Belegung der Grenzfläche sehr schnell und der Gelpunkt ist nicht aus den Messungen zu entnehmen. Die elastischen Eigenschaften weisen bereits unmittelbar nach dem Start der Messung sehr hohe Werte auf. Da die eingesetzte Basenkonzentration bei allen Messungen gleich ist, sind weniger durch Aufspalten von Siloxanbindungen ablaufende Abbauprozesse zu erwarten. Weit aus können diese durch Ablösen des Netzwerks vom Stempel bedingt sein. Mit höheren Silankonzentrationen werden weiße viel dickere, mehrschichtige, steife Membranen hergestellt, die mit „bloßem Auge“ zu sehen sind.

Der hohe Wassergehalt des Lösungsmittels spielt für diese OTS-Konzentrationen eine noch größere Rolle (Abb. 4-7, blaue Linie). Die gebildeten Membranen weisen sehr kleine elastische Eigenschaften auf ($0,03 - 0,05 \text{ N/m}$), die lediglich für einige Stunden stabil sind. Es werden vermutlich aufgrund der hohen Silankonzentration sehr große Aggregate gebildet, die die Ausbildung von homogenen Membranen verhindern. Die Filme zeigen eine leicht zu beobachtende, starke Faltenbildung auf. Besonders bei den Oszillationsamplitudentests ist die Faltenbildung deutlich ausgeprägt, da sich zusätzlich viele scherinduzierte Falten gebildet haben. Es traten gleichzeitig viele Membranrisse bei sehr kleinen Amplituden auf. Messungen mit höherer OTS-Konzentrationen führten nach unterschiedlichen Zeiten zu gleichen Ergebnissen.

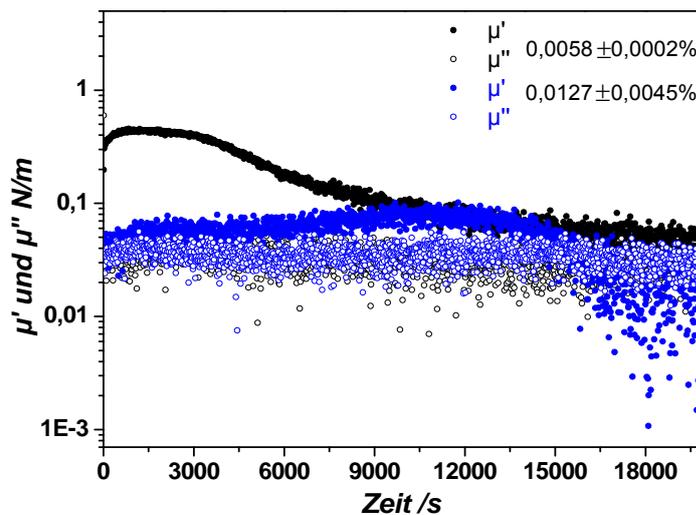


Abb. 4-7: Zeitlicher Verlauf des Speichermoduls bei unterschiedlichem Wassergehalt ($\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$; $c_{\text{OTS}} = 0,4 \text{ mM}$).

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Werte des Verlustmoduls liegen in der gleichen Größenordnung wie für den niedrigen Wassergehalt, was auf von der OTS-Konzentration und dem Wassergehalt unabhängige, ähnliche, viskose Eigenschaften hinweist.

Anhand der in Abb. 4-8 dargestellten Oszillationsfrequenttests ist ersichtlich, dass keine Unterschiede in der Struktur der gebildeten Netzwerke für eine Konzentration von 0,00137 mM auftreten. Der Speichermodul besitzt Werte, die eine Dekade größer als die Werte des Verlustmoduls sind, was auf ein ausgeprägtes festkörperartiges Verhalten hinweist. Sowohl der Speicher- als auch der Verlustmodul verlaufen parallel und behalten ihre konstanten Werte im gesamten Frequenzbereich, was auf eine permanent vernetzte Struktur hinweist. Die konstanten Verlustmodule belegen, dass keine temporären Bindungen innerhalb des Netzwerks gebildet wurden.

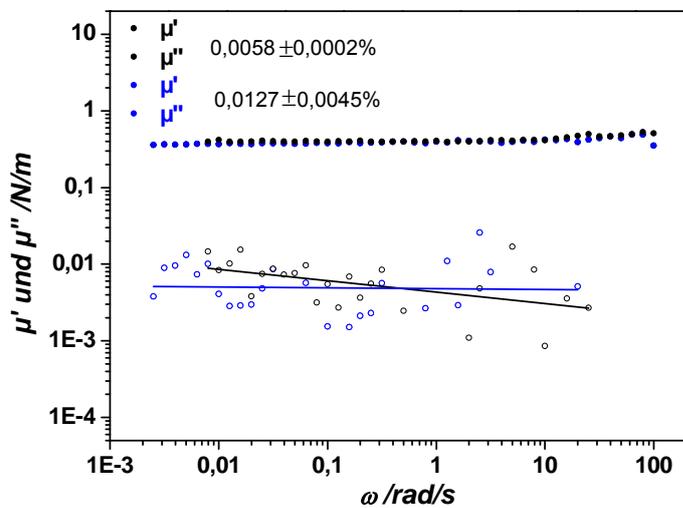


Abb. 4-8: Oszillationszeittests ($\gamma = 0,2\%$; $c_{OTS} = 0,00137$ mM) an der Grenzfläche WF 0,5/G 1,1.

Die Verlustmodule μ'' weisen im Vergleich zu dem Oszillationszeittest geringere Werte auf. Diese Abweichungen sind bei allen Messungen vorhanden und beruhen auf der Normierung der Werte für zweidimensionale Messungen. Ein ähnlicher Verlauf der Speicher- bzw. der Verlustmodule ist bis zu Konzentrationen von 0,0068 mM zu sehen. Bei einer Erhöhung der Silankonzentration über diesen Wert zeigen die Speichermodule μ' höhere Werte, wobei der konstante Verlauf beibehalten wird. Die Streuungen bei den Verlustmodulen sind groß, aber ein konstanter Verlauf kann trotzdem angenommen werden.

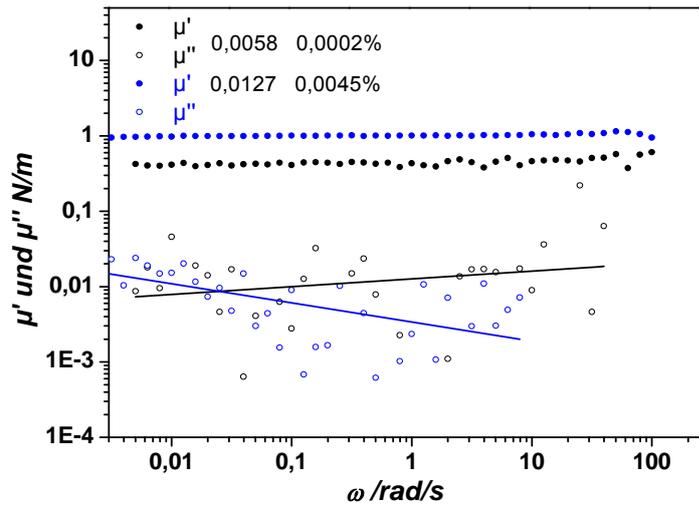


Abb. 4-9: Oszillationszeitets ($\gamma = 0,2\%$; $c_{OTS} = 0,022\text{ mM}$) an der Grenzfläche WF 0,5/G 1,1.

Zur Bestimmung der Grenze der linear-viskoelastischen Bereiche der Membranen wurden Oszillationsamplitudentests durchgeführt. Abb. 4-10 stellt am Beispiel für die Konzentration 0,00137 mM den Verlauf des Speicher- bzw. des Verlustmoduls dar. Für beide Membranen liegt eine maximale Scherdeformation von ca. 1 % - 1,25 % vor (Abb. 4-10: a).

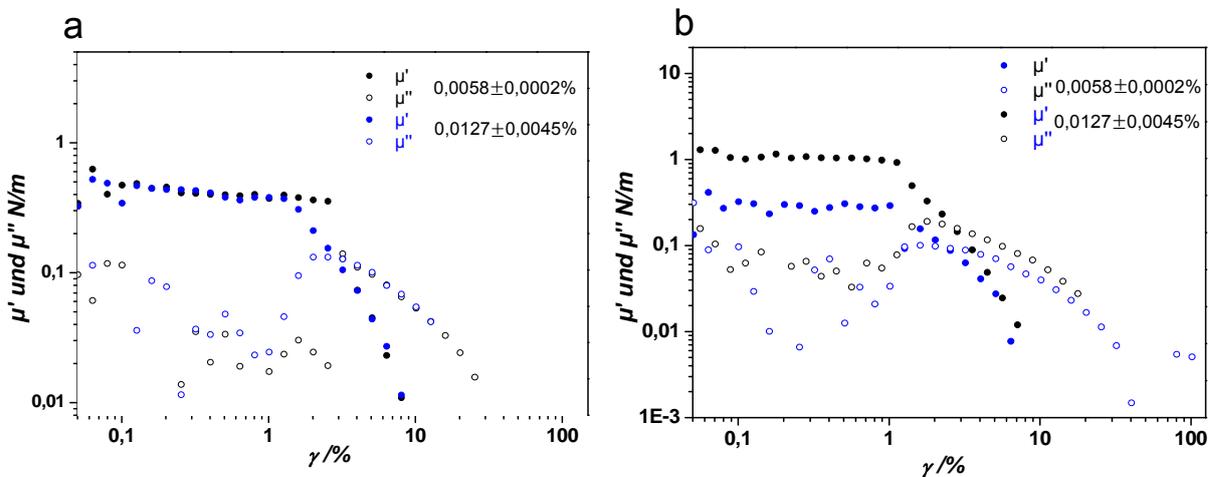


Abb. 4-10: Oszillationsamplitudentests ($\omega = 1,0\text{ rad/s}^{-1}$; a): $c_{OTS} = 0,00137\text{ mM}$; b): $c_{OTS} = 0,022\text{ mM}$) an der Grenzfläche WF 0,5/G 1,1 für unterschiedliche Wasserkonzentrationen.

Außerhalb dieses Bereichs treten zuerst nichtlineare Deformationen und anschließend bei einer weiteren Erhöhung der Deformation ein Netzwerkbruch auf.

Abb. 4-10 b) zeigt einen Vergleich der Moduln bei höherer Silankonzentration von 0,022 mM. Obwohl die Elastizitäten hoch sind, liegen die maximalen Scherdeformationen γ_{max} und somit die Grenzen des LVE-Bereichs in der gleichen Größenordnung von ca. 1 %. Oberhalb dieser Deformation und mit gleichzeitigem Ansteigen des Verlustmoduls im Bereich von 1,5 % bis 2 % treten irreversible Deformationen auf. Anschließend folgt die komplette Netzwerkzerstörung^[113]. M. Husmann hat durch Messungen mit einer stufenweisen Erhöhung der Deformation die ersten permanenten Deformationen

4. Ergebnisse und Diskussion

für Werte über 1,5 % belegt^[8]. Allerdings können diese Werte durch mögliche Nachpolymerisationsreaktionen beeinflusst werden und zu einer Verschiebung der kritischen Scherdeformation $\gamma_{krit.}$ zu höheren Werten führen. Aufgrund der sehr ähnlichen Elastizitäten der Filme (von 0,3 N/m) sowie Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs (maximale Deformation γ_{max}) kann erwartet werden, dass sich die Werte der kritischen Deformation $\gamma_{krit.}$ von 1,5 % nicht gravierend unterscheiden werden.

In Abb. 4-11 ist eine Zusammenfassung aller Werte der maximalen Deformation γ_{max} für den gesamten OTS-Konzentrationsbereich dargestellt.

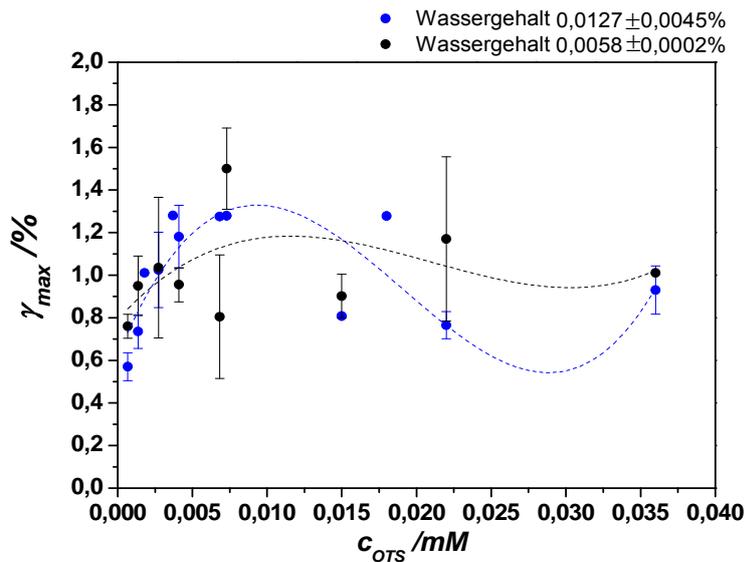


Abb. 4-11: Vergleich der Werte der maximalen Deformation bei unterschiedlichem Wassergehalt für den Konzentrationsbereich $c_{OTS} = 0,00068 \text{ mM} - 0,036 \text{ mM}$.

Im Bereich von 0,00068 mM bis 0,0068 mM findet mit steigender OTS-Konzentration in wassergesättigten Lösungen eine leichte Zunahme der maximalen Deformation von 0,6 % auf 1,25 % statt. Diese Zunahme kann in Verbindung mit den identischen Membranelastizitäten auf eine Bildung von gefalteten Membranen hinweisen. Bei weiterer Erhöhung der Silankonzentration ist kein signifikanter Unterschied in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Lösungsmittel zu sehen. Die Werte in wasserfreien Lösungen streuen stark und varrieren dabei zwischen 1,0 % und 1,5 %. Allerdings steigt mit Erhöhung der Silankonzentration die Elastizität und somit die Sprödigkeit der Filme an, die zu einem kleinen Bereich der reversiblen Deformationen führen (Abb. 4-11). Zusätzlich ist γ_{max} in wasserfreien Lösungsmitteln für hohe Silankonzentrationen von der kontinuierlichen Abnahme der Elastizität beeinflusst.

Erstaunlicherweise sind die Standardabweichungen der Werte in den wasserfreien Lösungsmitteln größer. Es ist zu erwarten, dass die geringe Wasserkonzentration die Bildung von homogenen Filmen mit weniger Defekten aufgrund der geringen Aggregatbildung begünstigt. Die Abweichungen der maximalen Deformationen sind eng mit den abweichenden Elastizitäten der Filme innerhalb einer Konzentration verbunden.

Die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs kann auch durch statische Messungen bestätigt werden^[113]. Abb. 4-12 stellt eine Korrelation zwischen einem Oszillationsamplitudentest und den Plateauwerten dar, die anhand der durchgeführten Relaxationstests ermittelt wurden. Die beiden Kurven verlaufen nahezu identisch. Aus den Relaxationstests resultiert eine maximale Deformation von ca. 0,7 %. Die Unterschiede zu dem aus dem Oszillationsamplitudentest ermittelten Wert liegen im Bereich der Standardabweichungen.

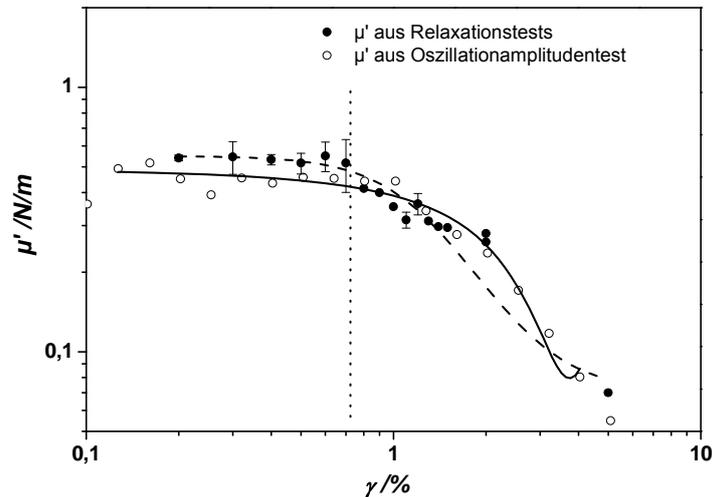


Abb. 4-12: Bestimmung der Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs aus statischen (Relaxationstest) und dynamischen (Oszillationsamplitudentest) Messungen ($c_{OTS} = 0,00273 \text{ mM}$; $\omega = 1 \text{ rad/s}$; $c_{Wasser} = 0,0058 \pm 0,0002 \%$).

Der Wassergehalt in der organischen Phase beeinflusst geringfügig die rheologischen Eigenschaften der bei geringeren Silankonzentrationen gebildeten Polysiloxanmembranen. Die Elastizität, der Aufbau und die maximale Deformation als Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs sind sehr ähnlich für Konzentrationen bis 0,0068 mM. Bei einer Erhöhung der Silankonzentration sind dagegen deutliche Unterschiede dieser drei Parameter zu sehen. Während die Elastizitäten in Lösungen mit hohem Wassergehalt nahezu konstante Werte aufweisen, nehmen diese in Lösungen mit geringerem Wassergehalt weiter zu. Diese Zunahme ist mit der Bildung von mehrschichtigen instabilen steiferen Netzwerken verbunden. Jedoch besteht weiterhin die Möglichkeit des Ablösens der steifen Filme vom Messstempel des Geräts.

4.2.2.2 Polymerisation in *para*-Xylol

Untersuchungen an der ebenen Grenzfläche *para*-Xylol/WF 0,5 werden aufgrund der Herstellung von Mikrokapseln und deren Untersuchungen im Zentrifugalfeld durchgeführt.

Es wurden die gleiche OTS-Konzentrationen verwendet, um einen besseren Vergleich zwischen den unterschiedlichen Lösungsmitteln zu erreichen. Abb. 4-13 zeigt den Vergleich der Oszillationszeittests für zwei verschiedene Silankonzentrationen. Im Gegensatz zu den Messungen in Lösungsmittelgemischen wird hier bei einer höheren Konzentration (0,036 mM) ein zweiter Plateauwert gebildet.

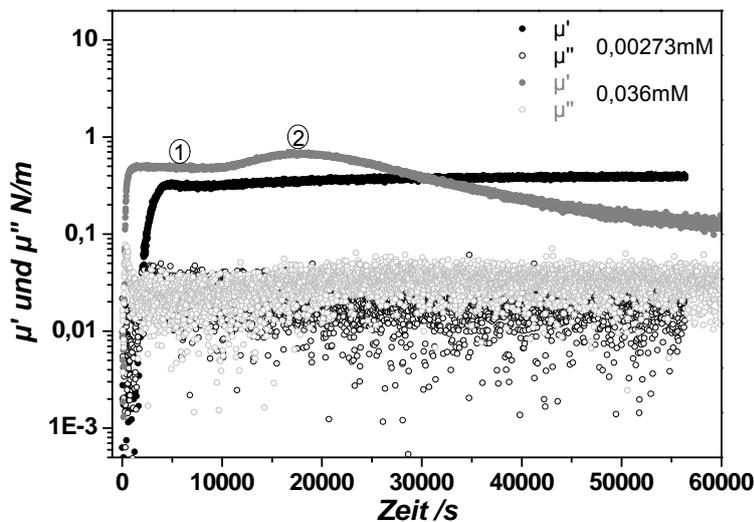


Abb. 4-13: Oszillationszeittest ($\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$; $c_{OTS} = 0,00273 \text{ mM}$; $0,036 \text{ mM}$).

Der Speichermodul nimmt nach dem Erreichen des zweiten Plateaus wieder ab. Wiederholungsmessungen zeigen, dass der konstante Verlauf beim zweiten Plateau unterschiedlich lange dauert bzw. die Abnahme des Speichermoduls zu verschiedenen Zeiten erfolgt. Die Verlustmodule liegen im gleichen Bereich und ein Unterschied zwischen den Werten ist nicht vorhanden. Im Gegensatz zu den Messungen in den Lösungsmittelgemischen wird für die Konzentration $0,00068 \text{ mM}$ (3 Moleküle/nm^2) kein Polymernetzwerk innerhalb von 7 Stunden gebildet. Die verwendeten Konzentrationen sind jedoch sehr hoch und eine Membranbildung wird erwartet. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass die Polymerisation für diese kleine OTS-Konzentration viel langsamer abläuft. Bei langen Polymerisationszeiten würde die Elastizität der Filme durch das zunehmende Lösungsalter stark beeinflusst werden.

Eine Zusammenfassung aller Plateauwerte der Elastizitätsmodule ist in Abb. 4-14 dargestellt. Analog zu der Polymerisation in den G 1,1 Gemischen erhält man Membranen mit Elastizitäten zwischen $0,38 \text{ N/m}$ und $0,45 \text{ N/m}$. Die Moduln sind kaum durch die steigende Zahl der Silanmoleküle in der Lösung beeinflusst. Nach der Belegung der Grenzfläche und der Bildung eines Netzwerks bestimmter Elastizität findet keine weitere Polymerisation mehr statt.

Erst für eine Konzentration ab $0,036 \text{ mM}$ ist ein Anstieg der elastischen Eigenschaften zu verzeichnen. Der Wassergehalt der Gemische und des reinen *para*-Xylols unterscheiden sich nicht signifikant und sollten nicht der Grund für den unterschiedlichen Verlauf sein. Die Löslichkeit von Wasser in *para*-Xylol unterscheidet sich nur gering von jener in 1,2,4-Trichlorobenzol, was auf das Auftreten ähnlicher Diffusionsprozesse hindeutet.

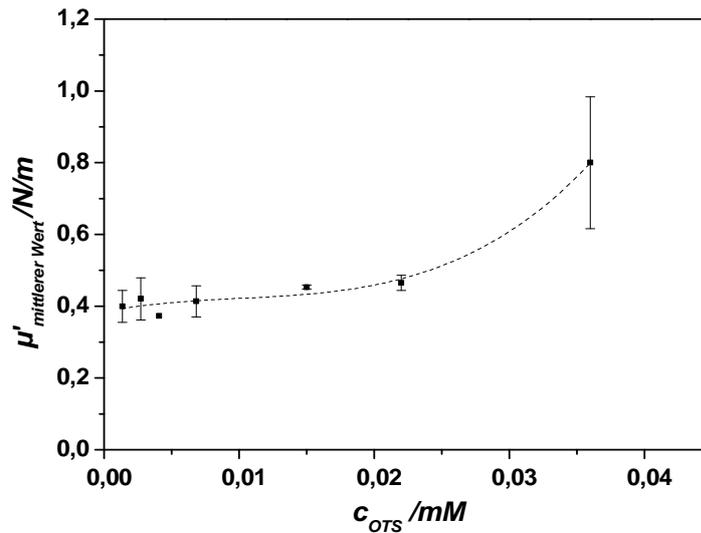


Abb. 4-14: Mittlere Plateauwerte der Speichermoduln für unterschiedliche OTS-Konzentrationen an der Grenzfläche *para*-Xylol/WF 0,5.

Oszillationszeittests zeigen, dass für alle Silankonzentrationen permanent vernetzte Netzwerke gebildet werden. Der Verlauf sowohl des Speicher- als auch des Verlustmoduls ist für einen weiten Frequenzbereich nahezu konstant (Abb. 4-15).

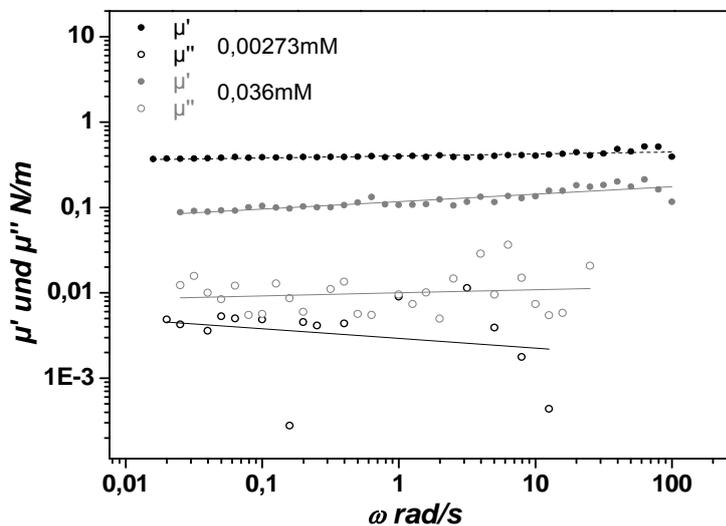


Abb. 4-15: Oszillationsfrequenztest ($\gamma = 0,2\%$).

Die geringeren Werte und die leichte Abnahme von μ' bei niedrigen Frequenzen für die Konzentration 0,036 mM stehen in Verbindung mit einer zeitlichen Abnahme des Speichermoduls, die innerhalb der Zeitdauer des Frequenztests stattfindet (Abb. 8-5, Anhang). Trotz der starken Streuungen kann ein flacher Verlauf der Verlustmoduln bestätigt werden, der darauf hindeutet, dass keine temporären Bindungen innerhalb des Netzwerks vorhanden sind.

Der Verlauf der Oszillationsamplitudentests ist sehr ähnlich dem in den Lösungsmittelgemischen und wird hier nicht explizit diskutiert. Die mittleren Werte der maximalen Deformation γ_{max} sind für alle verwendete Konzentrationen in Abb. 4-16 zusammengefasst. Der Wert der höchsten Konzentration (0,036 mM) wird aufgrund der starken Elastizitätsabnahme stark beeinflusst und deshalb nicht gezeigt.

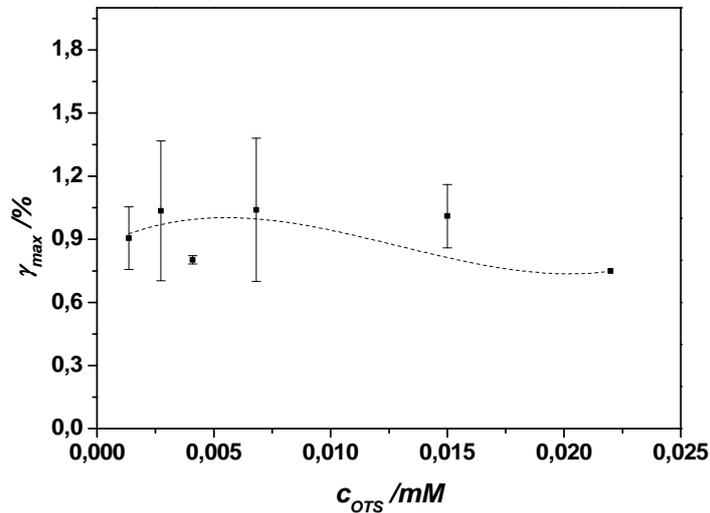


Abb. 4-16: Mittlere Werte der maximalen Deformation γ_{max} als Grenze des linear - viskoelastischen Bereichs an der Grenzfläche *para*-Xylol/WF 0,5.

Die maximalen Deformationen variieren zwischen 0,7 % und 1,25 % und nehmen leicht mit Erhöhung der OTS-Konzentration ab. Große Abweichungen innerhalb einer Konzentration sind durch die komplizierte Natur der Selbstorganisationsprozesse an der Grenzfläche bedingt. Die gebildeten Membranen können Defekte aufweisen, die zum Membranbruch bei verschiedenen Belastungen führen können. Für Deformationen oberhalb dieses Wertes erfolgt ein Übergang zu nicht-linearen Deformationen und eine weitere Erhöhung der Scherrate führt anschließend zur Netzwerkzerstörung.

4.2.2.3 Einfluss von öllöslichen Zusätzen

Der Einfluss von öllöslichen Zuckern auf die OTS-Polymerisation wurde aufgrund der Herstellung von hochviskosen Polysiloxanmikrokapseln und der Untersuchung ihres Deformations- bzw. Orientierungsverhaltens im Scher- bzw. Zentrifugalfeld studiert. Die Zahl der viskosen, organischen Lösungsmittel, die eine Polymerisation von OTS ermöglichen, ist begrenzt. Auf der anderen Seite sollte die hochviskose, organische Phase zusätzlich eine einstellbare Dichte aufweisen. Silikonöle z. B. bieten eine Möglichkeit zur Einstellung von unterschiedlichen Viskositäten, aber keine der Dichte. Versuche mit anderen Gemischen aus Mineralölen und organischen Lösungsmitteln haben erwiesen, dass diese ebenfalls aufgrund der kontinuierlichen Polymerisation für die gewählten Silankonzentrationen ungeeignet sind. Öllösliche Zuckerester ermöglichen dagegen sowohl eine Einstellung der Dichte als auch der Viskosität der organischen Phase. Zwei Vertreter dieser Stoffgruppe, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sind Saccharose Acetat Isobutyrat

(SAIB) und Saccharose Benzoat (SB). Sie werden als industrielle Stabilisatoren von Aromen und Farben (SAIB) bzw. Filmbildner (SB) angewendet ^[164].

- Einfluss vom Saccharose Acetat Hexaisobutirat (SAIB)

SAIB ist ein nicht toxischer, öllöslicher Ester der Saccharose mit einer Molmasse von $M = 846,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, einer Dichte von $\rho = 1,146 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und einer Viskosität von $\eta = 100\,000 \text{ cP}$ (Abb. 4-17). Es wird als Emulgator und Lebensmittelzusatzstoff (E 444) ^[165] häufig zur Einstellung der Dichte verwendet. Dieser Stoff wurde im Rahmen der Untersuchungen zur Einstellung sowohl der Viskosität als auch der Dichte der Ölphase eingesetzt.

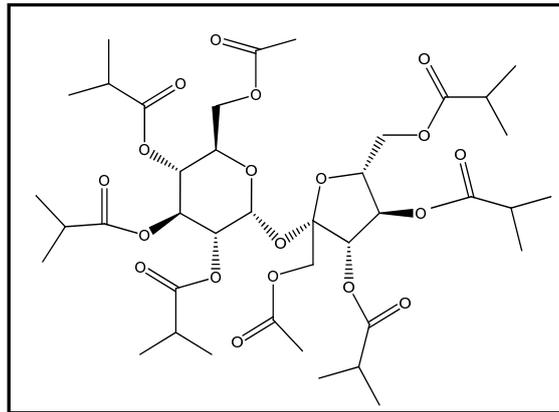


Abb. 4-17: Struktur von Saccharose Acetat Isobutyrat (SAIB).

Aufgrund der zur Kapselherstellung benötigten höheren Viskosität muss eine entsprechend hohe Zuckerkonzentration eingesetzt werden. Die scherrheologischen Untersuchungen zeigen, dass SAIB die OTS-Polymerisation sehr stark beeinflusst (Abb. 4-8). Für Konzentrationen bis einschließlich $0,0073 \text{ mM}$ werden keine Netzwerke innerhalb der Polymerisationszeiten von ca. 9 Stunden gebildet. Zum einen wird die Diffusion der OTS-Moleküle aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen sowie Verschlaufungen zwischen den Silanolen und SAIB-Molekülen die Diffusion stark verlangsamt werden. Weiterhin können als Folge einer Esterspaltung an der Grenzfläche entstandene Produkte die Netzwerkbildung stören. Es müssen viel höhere OTS-Konzentrationen zum Entstehen von Netzwerken mit den gleichen elastischen Eigenschaften eingesetzt werden. Erst für eine Konzentration von $0,4 \text{ mM}$ steigt der Speichermodul an und weist auf Zunahme der elastischen Eigenschaften hin. Allerdings nimmt die Elastizität bereits nach einer kurzen Zeit wieder ab. Nach dieser Abnahme steigen die Speichermodule nach ca. 2 Stunden über die Verlustmodule wieder an und zeigen damit eine weitere, langsame Zunahme der elastischen Eigenschaften. Dieser Verlauf verdeutlicht, wie die zusätzlich ablaufenden Prozesse an der Grenzfläche die Netzwerkbildung stören. Die gebildeten Filme besitzen eine sehr geringe Elastizität ($0,1 \text{ N/m} - 0,2 \text{ N/m}$) und werden erst innerhalb sehr langer Polymerisationszeiten von 5 Stunden gebildet. Mit zunehmender Silankonzentration steigen gleichzeitig die viskosen Eigenschaften an (Abb. 4-18). Die Verlustmodule μ'' verlaufen dabei konstant und unabhängig von der Silankonzentration und liegen im bekannten Bereich von ca. $0,03 \text{ N/m}$.

Die langen Polymerisationszeiten und höhere viskose Eigenschaften sind für die Herstellung von stabilen Mikrokapseln nicht geeignet. Daraus lässt sich schließen, dass SAIB somit einen negativen Einfluss auf die Membranbildung hat und dadurch zur Herstellung von hochviskosen Polysiloxanmikrokapseln ungeeignet ist.

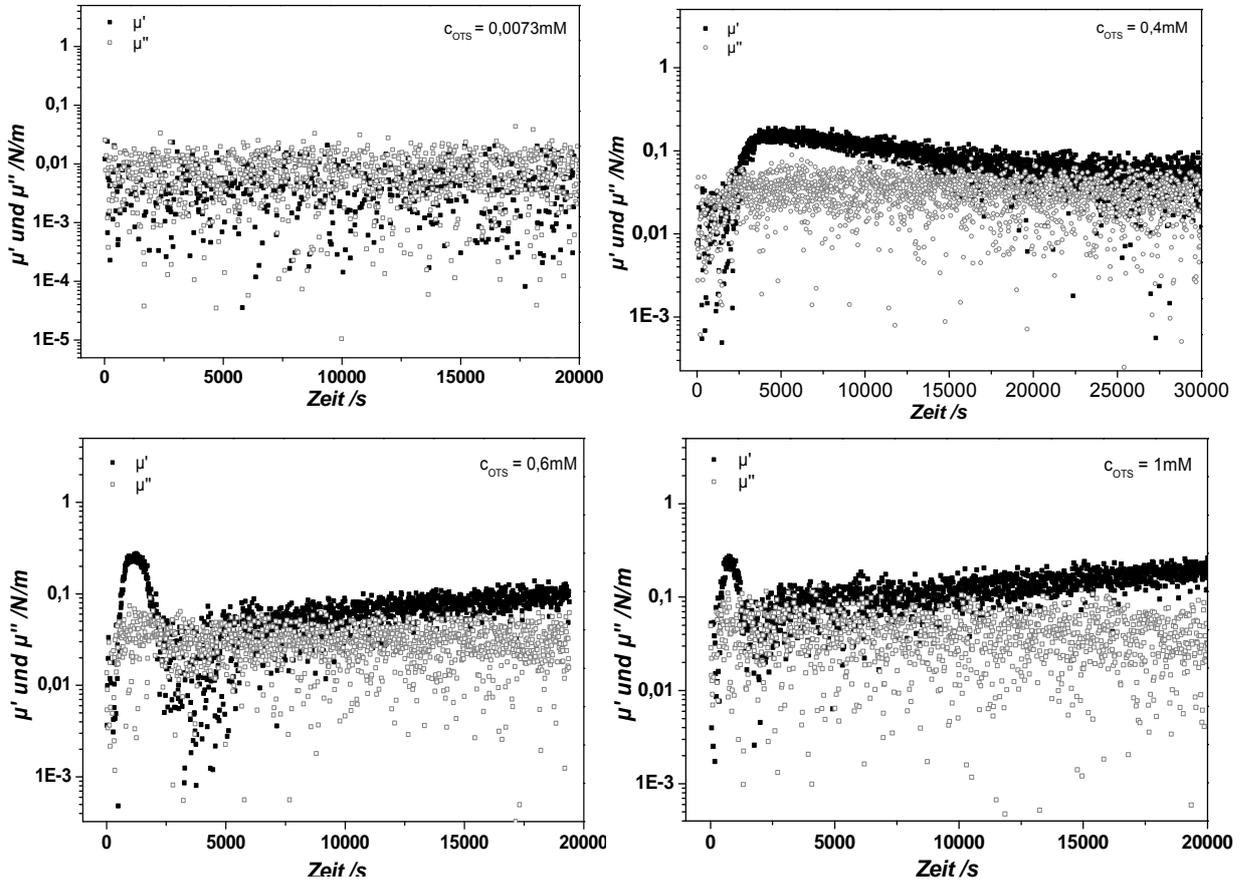


Abb. 4-18: Oszillationszeittests für unterschiedliche c_{OTS} an der Phasengrenze SAIB 65 / WF 0,5 ($\omega = 1$ rad/s; $\gamma = 0,2\%$).

- Einfluss vom Saccharose Benzoat (SB)

Als weitere Variante zur Erhöhung der Viskosität wird Saccharose Benzoat (SB) verwendet. SB gehört wie SAIB zur Gruppe der Lackrohstoffe und wird als Zusatz für Nitrocellulose-Lacke verwendet^[164]. SB ist ein weißes Pulver mit einer Dichte von $\rho = 1,24\text{ g/cm}^3$ und einer Molmasse von $M = 1147,17\text{ g mol}^{-1}$ (Abb. 4-19).

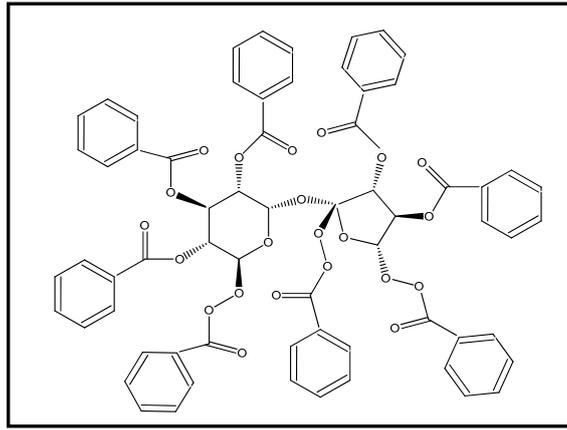


Abb. 4-19: Struktur von Saccharose Benzoat (SB).

Es werden Lösungen mit unterschiedlicher Zuckerkonzentration (50 Gew.%, 60 Gew.% und 65 Gew.%) und verschiedenen Viskositäten hergestellt. Die Verwendung der unterschiedlichen Viskositäten zur Kapselherstellung erfordert zuerst die Untersuchung des Viskositätseinflusses auf die Polymerisationskinetik und die Struktur der gebildeten Membranen. Drei Lösungen mit verschiedenen Zuckerkonzentrationen, OTS-Konzentrationen und gleicher Dichte werden für die scherrheologischen Messungen verwendet. Konstruktionsbedingt war eine Temperierung während der Messungen nicht möglich, was zu Temperaturschwankungen für Messzeiten über 8 Stunden führen kann. Deshalb wurden die genauen Viskositätswerte zusätzlich für einen Bereich von 20 °C bis 30 °C bestimmt. Die gemessenen Werte befinden sich im Anhang (Tabelle 8-3).

– 50 Gew.% SB

Das wichtigste Ziel war die Bildung von Membranen, die ähnliche rheologische Eigenschaften, wie jene mit reinem Lösungsmittel aufweisen. Die gleichen Membranelastizitäten ermöglichen die Untersuchung des Einflusses der Viskosität auf die Deformationsdynamik von Mikrokapseln im Scherfeld. Bei gleichen OTS-Konzentrationen, die für die niederviskosen Lösungen verwendet wurden, ist keine Polymerisation zu beobachten. Damit Netzwerke mit nahezu gleichen elastischen Eigenschaften hergestellt werden können, sollten viel höhere OTS-Konzentrationen eingesetzt werden. Dabei bleibt die schnelle Polymerisation als zusätzliche Anforderung zur Herstellung von kugelförmigen Partikeln (siehe Kapitel 3.3).

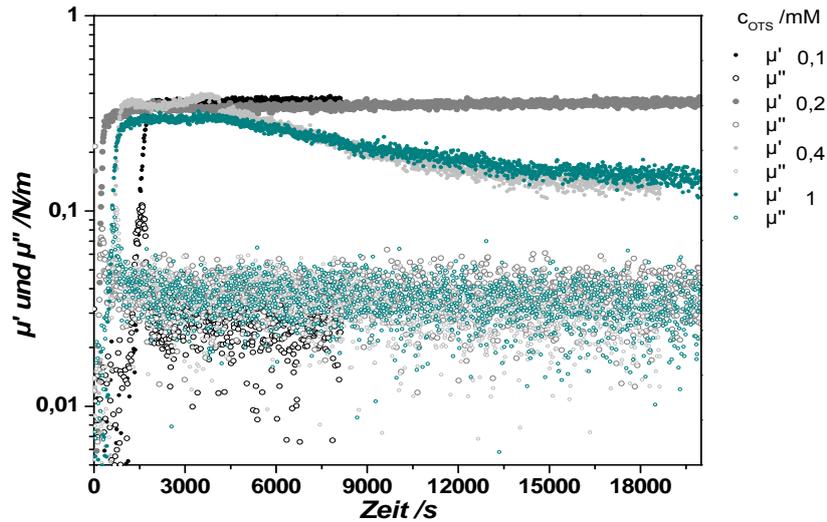


Abb. 4-20: Oszillationszeittest für unterschiedliche c_{OTS} ($\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$; $c_{\text{SB}} = 50 \text{ Gew.}\%$; $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$; $\eta_{25^\circ\text{C}} = 33 \text{ mPas}$).

Für Konzentrationen von 0,1 mM (Abb. 4-20, schwarze Kurve) und 0,2 mM (Abb. 4-20, dunkelgraue Kurve) variieren die Elastizitäten der gebildeten Membranen zwischen 0,3 N/m und 0,38 N/m. Ähnlich wie bei den Versuchen mit den niederviskosen Lösungen bleiben die Elastizitäten der gebildeten Membranen innerhalb des verwendeten Konzentrationsbereichs gleich. Dies bestätigt die Annahme, dass die Bildung von Membran mit bestimmter Elastizität unabhängig von der Silankonzentration erfolgt. Mit weiterer Erhöhung der Silankonzentration ist die zuvor beobachtete Abnahme der elastischen Eigenschaften zu sehen. Der Unterschied zu Messungen ohne Zuckerzusatz stellt die Abnahme der elastischen Eigenschaften erst auf einen niedrigeren Wert von ca. 0,17 N/m und dann weiter auf das Niveau der Verlustmoduln dar. Die Verlustmoduln verlaufen konstant, unabhängig von der Silankonzentration und weisen ähnliche Werte wie die Messungen ohne Zusätze (0,03 - 0,04 N/m) auf. Die Abweichungen im Zeitintervall des Gelpunktes sind durch die temperaturbedingten Viskositätsschwankungen zu begründen. Die geringen Temperaturänderungen haben einen sehr großen Einfluss auf die Viskositätswerte der hochviskosen Lösungen (Tabelle 8-3, Anhang).

Für alle Konzentrationen werden permanent vernetzte Netzwerke mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften gebildet. Ein konstanter Verlauf ist sowohl für den Speicher μ' als auch für den Verlustmodul zu finden (Abb. 8-6: a, Anhang). Die Werte der maximalen Scherdeformation, als Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs für alle verwendeten Konzentrationen gleich und liegen im Bereich von 0,5% - 0,65% (Tabelle 4-1). Diese sind im Vergleich zu den in niederviskosen Lösungen gebildeten Membranen vergleichbarer Elastizität kleiner (von ca. 0,3 N/m). Das Ansteigen des Verlustmoduls als Indiz für den Netzwerkbruch erfolgt bei einer kritischen Deformation von ca. 1%. Beispiele sind im Anhang zu finden (Abb. 8-6: b).

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-1: Mittlere Werte der maximalen Scherdeformation γ_{max} .

c_{OTS} / mM	$\gamma_{max} / \%$
0,1	$0,53 \pm 0,25$
0,2	$0,59 \pm 0,08$
0,4	$0,58 \pm 0,12$
1	$0,65 \pm 0,13$

Für die Untersuchungen des Deformationsverhaltens von Mikrokapseln im Zentrifugalfeld wird auch die Netzwerkbildung in Gemischen aus reinem *para*-Xylol und SB mit einer Dichte von $\rho = 0,95 \text{ g/cm}^3$ untersucht. Aufgrund der niedrigen Viskosität der Lösung ($\eta_{25^\circ\text{C}} = 21 \text{ mPas}$) wird eine schnelle Polymerisation auch bei kleinen Silankonzentrationen erwartet. Bezüglich des Herstellungsvorganges bei den Spinnig-Drop Messungen (Kapitel 3.3.4) ist eine schnelle Belegung der Grenzfläche nicht erwünscht. Um kugelförmige Partikel zu erhalten, sollte eine Vernetzung erst nach ca. 15 Minuten erfolgen. Diese Zeit war zur Einstellung der Messung nötig.

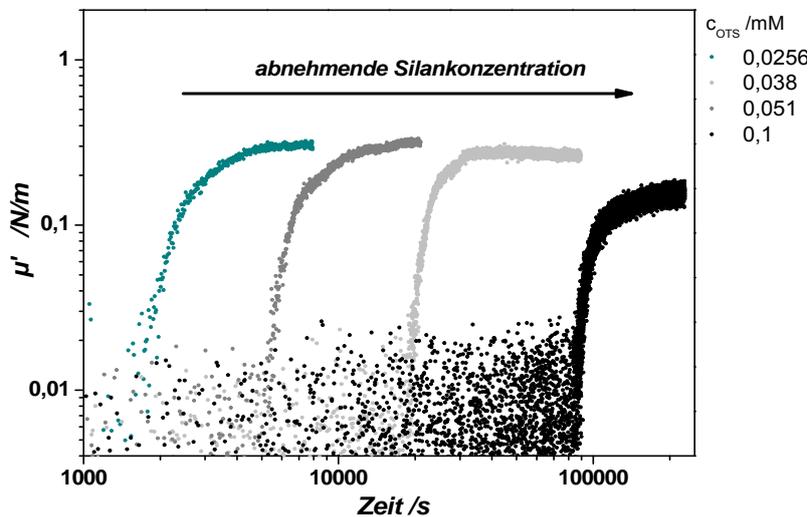


Abb. 4-21: Vergleich der Speichermoduln μ' für unterschiedliche OTS-Konzentrationen ($\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$; $c_{SB} = 50 \text{ Gew.}\%$; $\rho = 0,95 \text{ g/cm}^3$; $\eta_{25^\circ\text{C}} = 21 \text{ mPas}$).

Abb. 4-21 zeigt einen Vergleich des Verlaufs der Speichermoduln zur Auswahl der optimalen Silankonzentrationen. Für die niedrigste Konzentration sind die elastischen Eigenschaften erst nach ca. 28 Stunden bemerkbar. Die Elastizität ist kleiner, aber diese Unterschiede können durch das zunehmende Lösungsalter bedingt sein. Mit Erhöhung der Silankonzentration verkürzen sich die Polymerisationszeiten und die Elastizitäten erreichen den gewünschten Wert von 0,3 - 0,35 N/m. Der Verlauf der Verlustmoduln ist den in Abb. 4-20 gleich und wird hier nicht mehr gezeigt. Ähnlich wie bei den anderen Messungen ändern sich die viskosen Eigenschaften mit Zunahme der Silankonzentration kaum und die Werte liegen im bekannten Bereich zwischen 0,03 N/m und 0,04 N/m. Aus den Oszillationsamplitudentests resultieren mittlere Werte der maximalen Deformation zwischen 0,6 % und 1,15 % (Tabelle 4-2). Diese liegen im Bereich der in niedrigviskosen Lösungen erhaltenen Werte.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-2: Mittlere Werte der maximalen Scherdeformation γ_{max}

c_{OTS} / mM	$\gamma_{max} / \%$
0,026	$0,58 \pm 0,03$
0,038	$1,15 \pm 0,12$
0,051	$0,64 \pm 0,10$
0,1	$0,88 \pm 0,34$

Der Zusatz von Saccharose Benzoat beeinflusst den Gelpunkt sowohl in Lösungsmittelgemischen als auch in Lösungen mit reinem *para*-Xylol. Die Elastizitäten für alle verwendeten Konzentrationen unterscheiden sich jedoch nicht gravierend von denen mit verschiedenen niederviskosen organischen Phasen gemessenen und nehmen Werte zwischen 0,3 N/m und 0,4 N/m an.

Es müssen vierfach größere Konzentrationen für die Bildung einer Membran mit gleichen mechanischen Eigenschaften beim Zusatz von 50 Gew.% SB verwendet werden. Neben dem Viskositätseinfluss können gleichzeitig mehrere Nebenreaktionen an der Grenzfläche auftreten. Eine Esterspaltung des Saccharose Benzoates durch NaOH an der Grenzfläche oder Lösungsprozesse an der Phasengrenze z. B. von entstandenem Natriumbenzoat können eine Polymerisation von OTS beeinträchtigen. Die Verwendung des Katalysators war notwendig, da auch nach 17 Stunden ohne Katalysator (0,1 mM NaOH) keine Netzwerkbildung für eine Konzentration von 0,1 mM erfolgte.

– 60 Gew.% SB

Bei der Verwendung von höheren Konzentrationen von Saccharose Benzoat sollte in einem Konzentrationsbereich über 0,2 mM gearbeitet werden. M. Pella hat im Rahmen ihrer Bachelorarbeit unter meiner Betreuung die Polymerisation im Konzentrationsbereich zwischen 0,2 mM und 20 mM mit Hilfe der zwei-dimensionalen scherrheologischen Messungen untersucht^[166]. Mit Erhöhung des Zuckerzusatzes wird die Polymerisation verlangsamt und die minimale Konzentration, die zur Membranbildung notwendig ist, zu den höheren Werten verschoben. So wurde z. B. mit einer Konzentration von 0,1 mM keine elastische Membran gebildet. Beim Vergleich mehrerer Messungen innerhalb einer Konzentration weichen die Gelzeiten stark voneinander ab, was auf die Viskositätsschwankungen durch Temperaturänderungen zurückzuführen ist. Eine Zunahme der Temperatur um 5 °C bewirkt eine Viskositätsänderung um 1/3 des ursprünglichen Wertes (Tabelle 8-3, Anhang). Die Abweichungen der Endelastizitäten sind dagegen sehr klein (Abb. 4-22).

Im Konzentrationsbereich von 0,2 mM bis 0,5 mM steigen die Speichermoduln exponentiell mit der Konzentration auf einen Wert von ca. 0,35 N/m an (vergrößerte Abbildung in Abb. 4-22). Es bilden sich bei geringeren Konzentrationen schwächere Netzwerke mit einer Elastizität von ca. 0,2 N/m. Mit Zunahme der Grenzflächenkonzentration wird die Grenzfläche schneller und dichter von den Silanmolekülen belegt und die Speichermodule erreichen höhere Werte von 0,3 N/m.

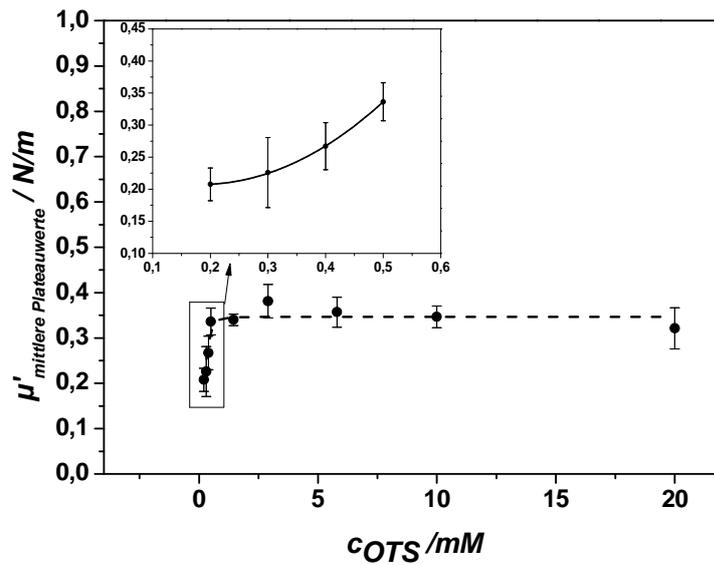


Abb. 4-22: Mittlere Plateauwerte für unterschiedliche OTS- Konzentrationen in 60 Gew.% Saccharose Benzoat-Lösung ($\rho = 1,098 \text{ g/cm}^3$; $\eta_{25^\circ\text{C}} = 106 \text{ mPas}$).

Bei einer Erhöhung der Konzentration findet keine weitere Zunahme der Elastizitäten statt. Die Speichermoduln μ' bleiben auf einem konstanten Wert von 0,35 N/m - 0,38 N/m an. Der Anstieg des Speichermoduls für Konzentrationen bis 0,6 mM auf den konstanten Wert verläuft immer unterschiedlich. Solange einige Messungen eine kontinuierliche Zunahme bis zum Erreichen eines Plateaus zeigen, wird bei anderen Messungen zuerst ein konstanter Wert von 0,14 N/m erreicht, bevor eine weitere Zunahme mit der Zeit bis zum Erreichen des nächsten Plateauwertes erfolgt. Der Verlauf dieses Zweistufen-Mechanismus ist erst für Konzentration über 20 mM deutlich ausgeprägt.

Ein Unterschied zu den Messungen mit geringeren Zuckerkonzentrationen äußert sich in der Zunahme der viskosen Eigenschaften bei der Bildung des ersten Plateaus. Im Gegensatz zum üblichen konstanten Verlauf des Verlustmoduls werden hier zunächst dreifach höhere Werte (ca. 0,09 N/m) gemessen, was ein Zeichen für steigende Membranviskosität ist. Eine weitere Zunahme der elastischen Eigenschaften ist mit einer Abnahme der viskosen Eigenschaften verbunden. Diese Ergebnisse können Indizien für parallel ablaufende Reaktionen an der Grenzfläche sein. Erst nach Bildung einer elastischen Membran wird der direkte Kontakt zwischen den Zuckermolekülen und der wässrigen Phase unterbrochen und die Werte variieren zwischen 0,01 N/m und 0,03 N/m.

Alle gebildeten Membranen sind unabhängig von der Silankonzentration permanent vernetzt, worauf der konstante Verlauf der Speichermoduln innerhalb des gesamten Frequenzbereichs hinweist (Abb. 4-23).

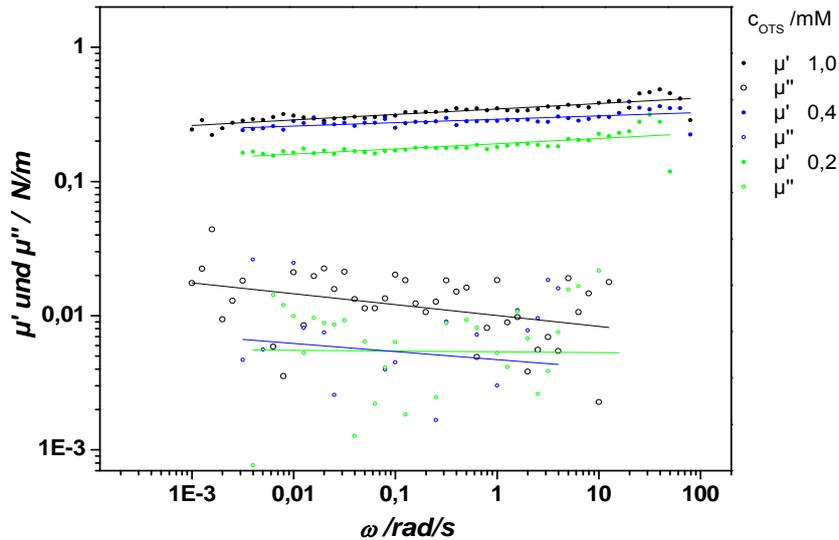


Abb. 4-23: Oszillationsfrequenztests für unterschiedliche Silankonzentrationen ($\gamma = 0,2\%$; $\rho = 1,098\text{ g/cm}^3$; $\eta_{25^\circ\text{C}} = 106\text{ mPas}$).

Aufgrund der großen Streuungen bei den Messwerten der Verlustmoduln ist eine quantitative Aussage über die Frequenzabhängigkeit der Werte jedoch schwierig.

Die Oszillationsamplitudentests zeigen, dass die hohe Konzentration von SB einen Einfluss auf die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs (LVE) bzw. auf den Wert der maximalen Deformation ausübt (Abb. 4-24). Die Netzwerke mit geringeren Elastizitäten zeigen eine maximale Deformation zwischen 0,6 % und 0,8 %. Mit Erhöhung der Elastizität und nach Erreichen eines konstanten Plateaus von ca. 0,35 N/m nehmen die Deformationswerte ab. Die Membranen mit den gleichen Elastizitäten wie die ohne Zusätze gebildeten Netzwerke, weisen zweifach kleinere Werte der maximalen Deformation von ca. 0,4 % auf. Der geringfügige Unterschied zu den Messungen mit geringeren Zuckerkonzentrationen lässt darauf schließen, dass durch Zuckerzusätze über 50 Gew.% der Bereich reversibler Deformationen verkürzt wird.

Diese Ergebnisse können mit der Bildung der Netzwerke, die viele Defekte aufweisen, eng zusammenhängen. Unterschiede zu Messungen von niedrigviskosen Lösungen sind zu erwarten, da auch die Konformation der Kohlenstoffketten durch sterische Effekte beeinflusst werden kann. Im Gegensatz zu den Messungen ohne Zusätze entsteht während diesen Messungen eine viel dickere gelbliche Membran.

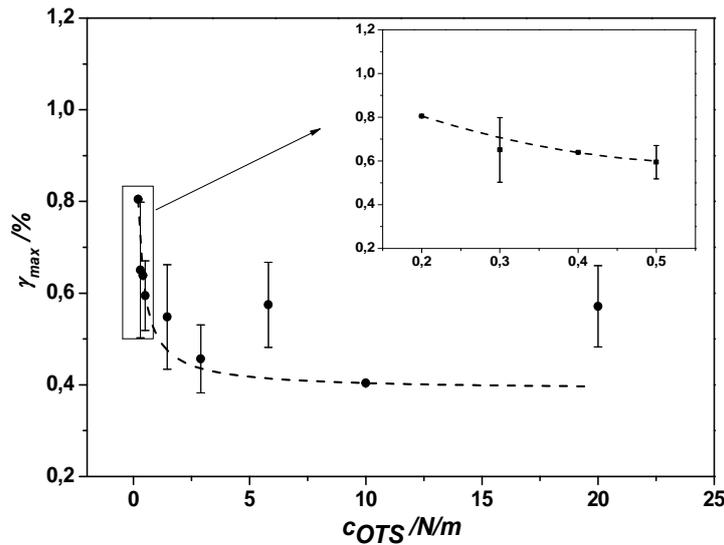


Abb. 4-24: Mittlere Werte der maximalen Scherdeformation γ_{max} für unterschiedliche Silankonzentrationen ($\rho = 1,098 \text{ g/cm}^3$; $\eta_{25^\circ\text{C}} = 106 \text{ mPas}$).

- 65 Gew.% SB

Eine weitere Erhöhung der SB-Konzentration verlangsamt die Polymerisation sehr stark, so dass viel höhere Silankonzentrationen verwendet werden müssen. Weiterhin beeinflusst die Verwendung von hochviskosen Lösungen stark die gemessenen Drehmomente. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Messungen mit dieser Konzentration durchgeführt.

4.3 Mechanische Eigenschaften von ebenen Proteinmembranen

4.3.1 Ovalbumin (OVA)-Membranen

Die Bildung der Proteinmembranen wurde anhand einer modifizierten Vorschrift von Levy^[99] zur Herstellung von HSA-Mikrokapseln durchgeführt. Der Vernetzungsvorgang erfolgt an der Grenzfläche zwischen einer wässrigen Pufferlösung des Proteins ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{pH} = 6,86$) und einer organischen Phase, die aus 50 Gew.% Saccharose Benzoat in einem Gemisch aus *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol (SB 50) sowie dem Vernetzer Terephthalsäuredichlorid (TC) bestand. Diese organische Phase wurde aufgrund der Anforderungen zur Herstellung von Proteinmikrokapseln mittels der Mikrofluidik-Apparatur gewählt. Zum einen sollte die organische Phase eine hohe Viskosität aufweisen, um die Bildung von sehr kleinen Mikrokapseln mit $d \approx 300 \mu\text{m}$ zu ermöglichen. Zum anderen sollte ein möglichst geringer Dichteunterschied zwischen den Phasen vorhanden sein, um die Sedimentationsgeschwindigkeit und Koaleszenzvorgänge zu minimieren.

Für alle verwendeten Proteinkonzentrationen werden Membranen mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften an der Grenzfläche Wasser/Öl erhalten. Diese messbare Scherelastizität war eine Voraussetzung für die Kapseluntersuchungen im Scherfeld. Die optimale Proteinkonzentration sollte so gewählt werden, dass flexible Kapselmembranen hergestellt werden, die bei den rheoskopischen Messungen deformiert werden können. Andererseits sollten die Proteinadsorption und die

anschließende Vernetzung nicht zu langsam verlaufen, damit die Emulsionstropfen stabilisiert und Koaleszenzvorgänge verhindert werden. Nach allen diesen Kriterien wurde aus einem breiten Konzentrationsbereich die Ovalbuminkonzentration von 0,1 mg/ml gewählt.

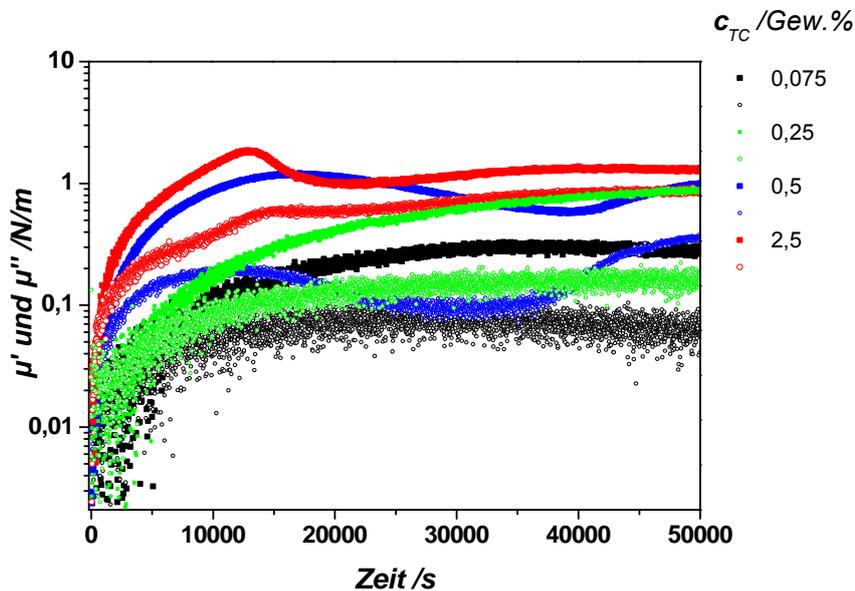


Abb. 4-25: Oszillationszeittest für 0,1 mg/ml OVA-Lösung und unterschiedliche Vernetzerkonzentrationen ($\gamma = 0,05 \%$; $\omega = 1 \text{ rad/s}$).

Bei höheren Vernetzerkonzentrationen ist eine schnelle Zunahme sowohl der elastischen als auch der viskosen Eigenschaften festzustellen (Abb. 4-25). Für die höchste Vernetzerkonzentration verläuft der Speichermodul über ein Maximum mit anschließender Abnahme auf einen konstanten Wert von ca. 1 N/m. Diese Abnahme der Elastizität kann durch Konformationsänderungen der Proteinmoleküle bedingt sein. Beim Einsatz geringer Proteinkonzentrationen werden dagegen niedrige Elastizitäten gemessen. Jedoch wird der Gelpunkt für diese kleineren Konzentrationen viel langsamer erreicht und eine kontinuierliche Zunahme der elastischen Eigenschaften beobachtet. Der Speichermodul für $c_{TC} = 0,075 \text{ Gew.}\%$ liegt bei einer gewünschten Elastizität von 0,3 N/m. Allerdings verläuft die Reaktion sehr langsam (über 14 Stunden) und ist dadurch für die Herstellung von Mikrokapseln nicht geeignet.

Aus diesen Gründen wurde eine höhere Vernetzerkonzentration von 0,25 Gew.% gewählt. Die Elastizität der gebildeten Membranen von 0,7 N/m ermöglicht hierbei noch eine Deformation im Scherfeld. Die Bildung einer permanent vernetzten Membran mit Grenze der linearen Viskoelastizität von ca. 0,2 % wurde mittels Oszillationsfrequenz- bzw. Oszillationsamplitudentests belegt (Abb. 8-7: a, Anhang). Oberhalb dieser Deformation tritt den Übergang zu nicht-linearen Deformationen ein. Die starke Abnahme der Module bei einer kritischen Deformation von ca. 20 % - 30 % ist ein Hinweis auf die komplette Zerstörung der Membran (Abb. 8-7, b, Anhang).

Die an der Grenzfläche adsorbierten Proteinfilme besitzen viskoelastische Eigenschaften ohne chemische Vernetzung, die durch die Protein-Protein-Interaktion zustande kommen. Die hier

gemessenen viskoelastischen Eigenschaften sind dadurch eine Zusammensetzung aus physikalischen Wechselwirkungen und chemischer Vernetzung.

Die geeignete Zuckerkonzentration (von 50 Gew.%) wurde ebenfalls durch die zweidimensionalen scherrheologischen Untersuchungen ausgewählt. Die Verwendung einer höheren Zuckerkonzentration von 60 Gew.% verlangsamte die Vernetzung stark (Abb. 8-8, Anhang).

4.3.2 Rinderserum Albumin (BSA)-Membranen

Die Vernetzung von BSA erfolgt für unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse und bei Verwendung von verschiedenen organischen Phasen. Die Ölphasen werden entsprechend den Anforderungen zur Herstellung von Mikrokapseln ($d \approx 300 \mu\text{m}$) angepasst (Kapitel 3.1.3.2.). S. Demand hat im Rahmen ihrer Bachelorarbeit unter meiner Betreuung die chemische Vernetzung von BSA mit Terephthalsäuredichlorid an der Grenzfläche für zwei unterschiedliche organische Phasen untersucht^[167]. Die erste organische Phase ist ein Gemisch aus 50 Gew.% Saccharose Benzoat, *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorobenzol mit einer Dichte von $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$ (SB 50). Als zweite Phase wird ein Gemisch aus 70 Gew.% Silikonöl, *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorobenzol (SO 70, $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$) eingesetzt. In beiden Phasen erfolgte eine chemische Vernetzung. Es wurden BSA-Konzentrationen von 10 mg/ml verwendet. Die Vernetzerkonzentrationen variierten dabei im Bereich von 0,125 Gew.% bis 5 Gew.%. Bei allen Vernetzerkonzentrationen über 0,125 Gew.% werden sehr hohe Elastizitäten gemessen (Abb. 4-26).

Für die organische Phase SO 70 wird eine kleine Proteinkonzentration von 2 mg/ml verwendet. Allerdings bewirkte hierbei eine leichte Erhöhung der Vernetzerkonzentration eine signifikante Erhöhung in den Elastizitäten. Ein steiler Anstieg des Speichermoduls mit SO 70 ist bei der Erhöhung der Vernetzerkonzentration um 1 % zu sehen. Somit verdeutlicht sich den Einfluss der unterschiedlichen hydrophoben organischen Phasen. Bei geringeren Proteinkonzentrationen und gleichen Terephthalsäuredichloridkonzentrationen bilden sich viel steifere Membranen an der Grenzfläche SO 70/Proteinlösung.

Ein Unterschied zwischen den Proteinen ist ebenfalls bemerkbar. Für eine identische Proteinkonzentration von 10 mg/ml und bei gleicher Vernetzerkonzentration zeigt BSA (Abb. 4-26, schwarze Kurve) im Vergleich zu OVA dreimal höhere Elastizitäten (Abb. 4-26, roter Punkt).

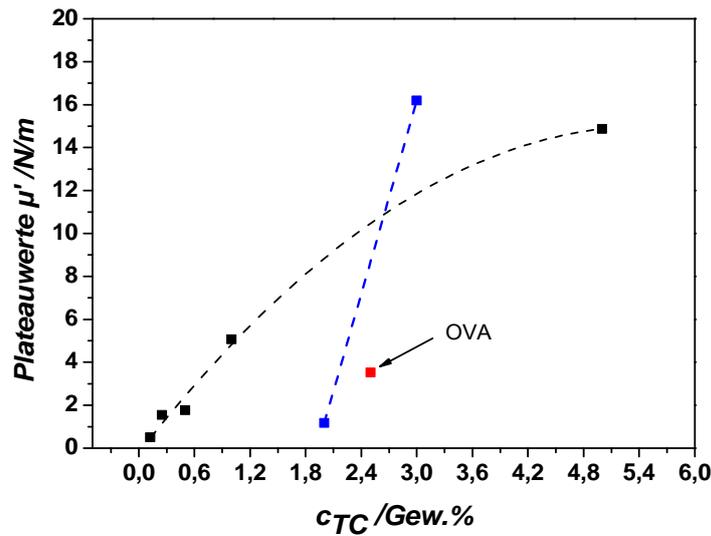


Abb. 4-26: Plateauwerte der Speichermoduln der Vernetzung bei Verwendung von unterschiedlichen, hydrophoben Phasen (schwarze Kurve: $c_{BSA} = 10$ mg/ml in SB 50; blaue Kurve $c_{BSA} = 2$ mg/ml in SO 70; roter Punkt: $c_{OVA} = 2$ mg/ml, in SB 50) .

4.4 Größenverteilungen der monodispersen Mikrokapselsuspensionen

4.4.1 Polysiloxanmikrokapseln

Größe und Gestalt der Polysiloxanmikrokapseln wurden mit Hilfe der VEC-Mikroskopie und der Laserbeugung untersucht. Für einen breiten OTS-Konzentrationsbereich konnten kugelförmige Mikrokapseln mit einer sehr glatten Oberfläche und einer Größe von ca. 300 μm hergestellt werden. In Abb. 4-27 sind mikroskopische Beispielbilder der Kapseln für einige ausgewählte Silankonzentrationen und Geschwindigkeiten der äußeren Phase dargestellt.

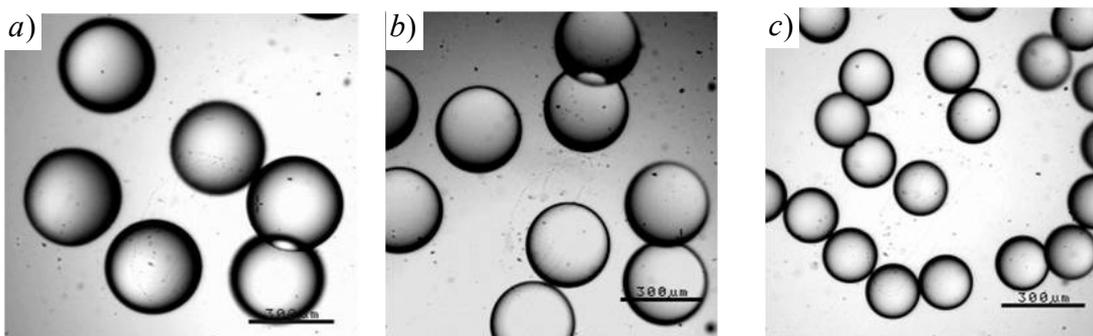


Abb. 4-27: Kapselverteilungen für a) $c_{OTS} = 0,4$ mM ($v_a = 70$ ml/h); b) 0,2 mM ($v_a = 85$ ml/h); c) 0,2 mM ($v_a = 85$ ml/h).

Durch die Einstellung der Geschwindigkeit der äußeren Phase kann die Größe der Kapseln zwischen ca. $d \approx 100$ μm und $d \approx 500$ μm variiert werden. Die genauen Geschwindigkeiten werden aufgrund des Einflusses von zahlreichen Faktoren auf die Tropfengröße experimentell ermittelt. Die anhand der Mikroskopiebilder berechneten Größenverteilungen sind in Abb. 4-28 zusammengefasst. Diese

wurden anhand der Größenbestimmung von jeweils 150 Kapseln pro Geschwindigkeit berechnet. Der Kapseldurchmesser wurde mittels des Programms *ImageJ* berechnet und der Prozentanteil der Kapseln mit gleicher Größe ermittelt.

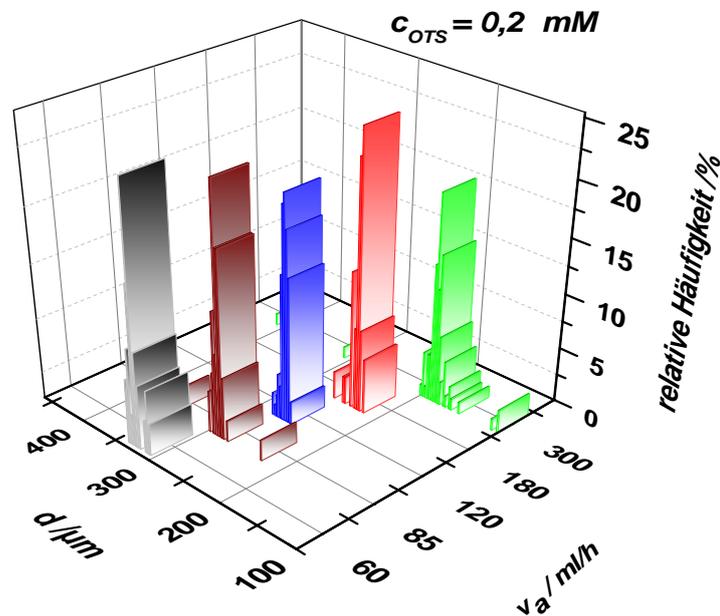


Abb. 4-28: Größenverteilungen aus den mikroskopischen Aufnahmen ($v_i = 0,3$ ml/h, $c_{OTS} = 0,2$ mM).

Abb. 4-28 stellt die Kapselverteilung für unterschiedliche Geschwindigkeiten der äußeren Phase bei einer konstanten Geschwindigkeit der inneren Phase von $v_i = 0,3$ ml/h und $c_{OTS} = 0,2$ mM dar. Die Zunahme der Geschwindigkeit führt zu geringeren Kapseldurchmessern laut Gleichung (2.7). Mit Hilfe der Mikrofluidik-Apparatur können Kapseln mit relativ engen Größenverteilungen hergestellt werden. Zur Herstellung von Kapseln mit $d \approx 300$ μm wird eine Geschwindigkeit von $v_a = 85$ ml/h gewählt. Bei $v_a = 300$ ml/h liegt die Kapselgröße im Bereich zwischen 150 μm und 200 μm .

Für alle verwendeten Silankonzentrationen konnten die gewünschten Größen von 300 μm erzielt werden. Innerhalb des eingesetzten Konzentrationsbereichs musste v_a nur geringfügig aufgrund der hohen Zahl der Silanmoleküle variiert werden. Mit Zunahme der Silankonzentration erfolgte eine minimale Verringerung der Volumengeschwindigkeit (auf 70 ml/h). Dies war zu erwarten, da laut Gleichung (2.7) bei unveränderten Apparaturparametern, Flüssigkeitsdichten und Viskositäten lediglich die Grenzflächenspannung σ der einzige variable Parameter bleibt:

$$r = f\left(\frac{V}{\sigma}\right) \quad (4.1)$$

Mit Zunahme der Silankonzentration erfolgt eine schnellere Belegung der Grenzfläche, was zu einer zügigen Abnahme der Grenzflächenspannung führt. Um einen konstanten Durchmesser bei niedrigen Grenzflächenspannungen zu erhalten, werden geringere Volumengeschwindigkeiten benötigt.

Für die Herstellung von Mikrokapseln mit einer Größe von ca. 300 μm sind die experimentell erhaltenen Geschwindigkeiten für vier verschiedene Silankonzentrationen in Abb.4-29 zusammengefasst. Relativ enge Größenverteilungen werden bei unterschiedlichen Konzentrationen vorgefunden. Die Kapselgröße weicht innerhalb einer Konzentration innerhalb von 50 μm ab. Die erhaltenen Abweichungen sind sehr klein bezüglich des einfachen Apparaturaufbaus und der vielen Parameter, die einen Einfluss auf die Kapselgröße ausüben. So konnten z. B. Viskositätsschwankungen der Glycerinphase aufgrund der fehlenden Temperierung auftreten.

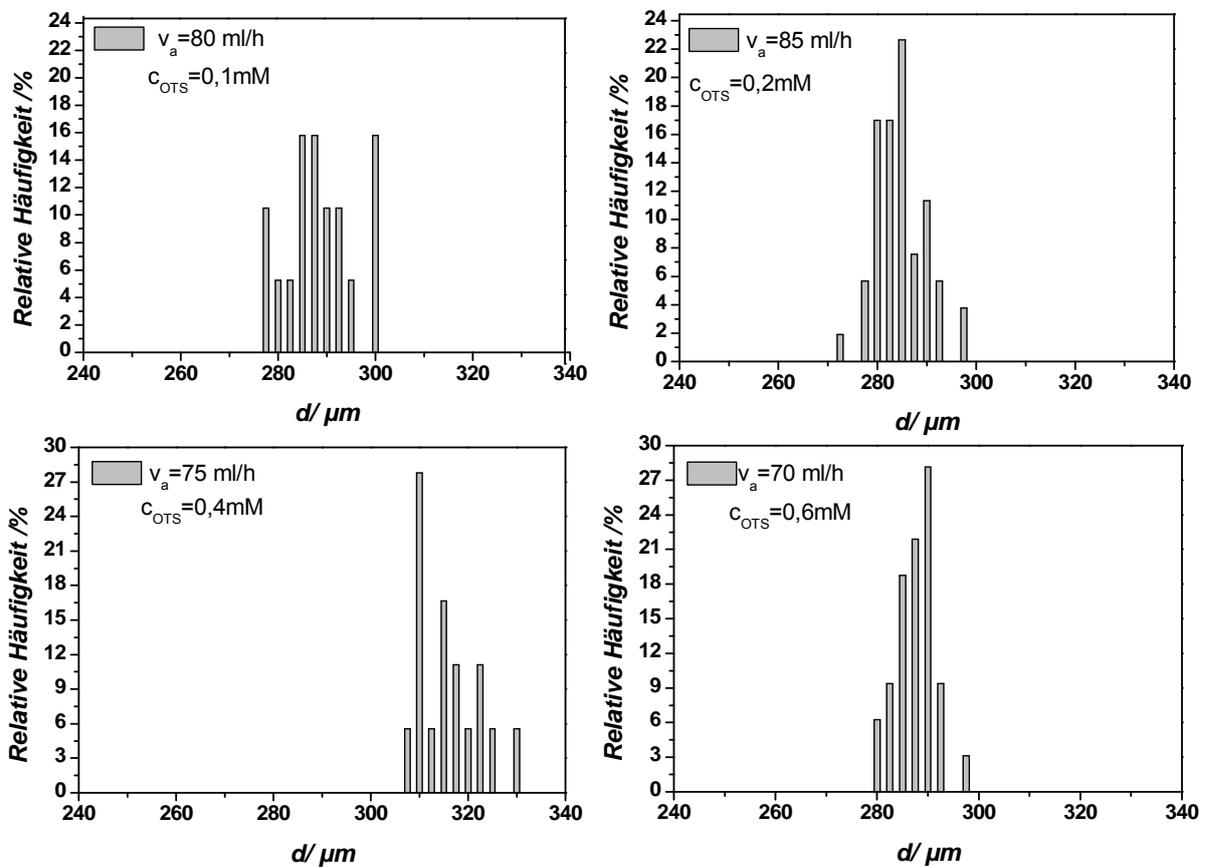


Abb. 4-29: Vergleich der Größenverteilungen bei verschiedenen Geschwindigkeiten der äußeren Phase v_a für unterschiedliche Silankonzentrationen für die Herstellung von Kapseln mit $d \approx 300 \mu\text{m}$ bei konstant gehaltener Geschwindigkeit der inneren Phase $v_i = 0,3 \text{ ml/h}$.

Um die Ergebnisse der Mikroskopieauswertung zu bestätigen, wurde die Laserbeugung als zweite Methode für einen Vergleich der Größenverteilungen eingesetzt. Die Messungen werden für eine OTS-Konzentration von 0,2 mM für unterschiedliche Geschwindigkeiten durchgeführt. In Abb. 4-30 sind die Größenverteilungen von zwei bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten hergestellten Mikrokapselsuspensionen dargestellt.

Die gemessenen Verteilungen zeigen, dass die Kapselgrößen in der gleichen Größenordnung liegen. Allerdings sind die Verteilungen im Vergleich zu den mikroskopischen Aufnahmen breiter. Diese Unterschiede beruhen einerseits auf den unterschiedlichen Berechnungsmethoden und auf der anderen Seite sind sie durch die Vorbereitung der Proben für die Laserbeugung-Messungen bedingt. Der modifizierte Aufbau des Laserbeugungsspektrometers (Kapitel 3.3.5.7) erfordert eine Überführung der hergestellten Kapselsuspensionen in eine speziell angefertigte Messzelle mittels einer Spritze.

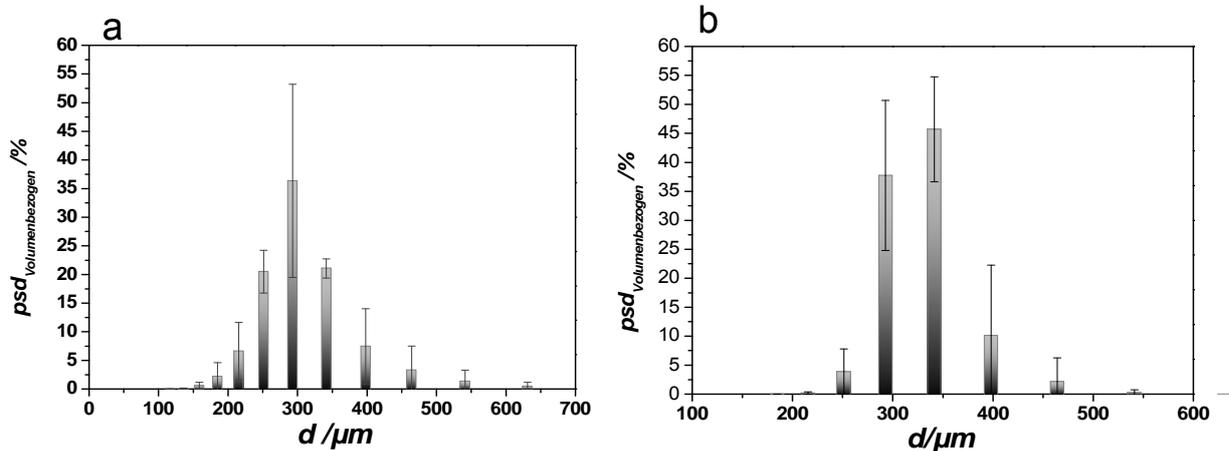


Abb. 4-30: Größenverteilung für zwei Polysiloxansuspensionen a) $v_i = 0,3$ ml/h; $v_a = 85$ ml/h b) $v_i = 0,3$ ml/h; $v_a = 60$ ml/h; $c_{OTS} = 0,2$ mM).

Bei Überführung der Kapseln in die Messzelle können die Polysiloxanmembranen aufgrund ihrer geringen Dicke von einigen hundert Nanometern leicht zerstört werden und dabei zur Koaleszenz von Kapseln führen. Die Größenermittlung bei der Laserbeugung ist volumenempfindlich, da von einer Berechnung der Partikeldurchmesser aus dem Volumen eines kugelförmigen Partikels ausgegangen wird. Aus diesem Grund würden für elliptisch deformierte Partikel größere Radien berechnet werden. Trotz der Verwendung der hochviskosen äußeren Phase, eines kleinen Dichteunterschiedes und einer gleichmäßigen Verteilung der Kapseln in der kontinuierlichen Phase während der Herstellung wurde die Koaleszenz von mehreren Mikrokapseln beobachtet. Diese ist aufgrund der Membranstruktur und der Kettenorientierung der OTS-Moleküle in das Kapselinnere zu erwarten. Die Abwesenheit einer sterischen Abschirmung beim Kollidieren von zwei Kapseln begünstigt die leichte Membranzertörung, die in der Bildung größerer Strukturen münden kann. In Abb. 4-31 sind mikroskopische Aufnahmen von koaleszierten Mikrokapseln dargestellt.

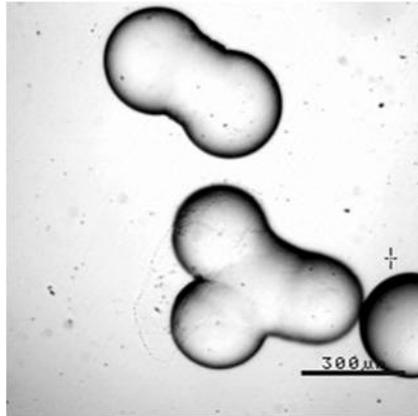


Abb. 4-31: Mikroskopische Aufnahmen von Kapselkoaleszenz (Skalierung 300 μm).

Diese großen Partikel werden bei den Bildauswertungen nicht berücksichtigt. Eine hohe Schergeschwindigkeit kann ebenso dazu führen, dass einige Kapseln während der Übertragung in die Messzelle in viele kleine Tropfen zerteilt werden. Dabei bilden sich Flüssigkeitstropfen unterschiedlicher Größe, die aufgrund der in der dispersen Phase vorhandenen Silanmoleküle weiter zu Kapseln polymerisieren können. Dies kann auch die geringeren Kapselgrößen im Bereich unter 200 μm erklären. Weiterhin ist möglich, dass sich beim Herstellungsprozess Satellitentropfen gebildet haben. Die sehr geringe Zahl solcher Partikel in den mikroskopischen Aufnahmen lässt jedoch schließen, dass sie Satellitentropfen durch den Kapselbruch entstanden.

Die Größenverteilungen von hochviskosen Mikrokapselformen sind ähnlich und werden hier nicht explizit gezeigt.

4.4.2 Proteinmikrokapseln

Für unterschiedliche Konzentrationen des Proteins und Vernetzers sowie durch Einstellung der Dichten und der Viskosität der äußeren Phase konnten auch nahezu gleich große kugelförmige Mikrokapselformen hergestellt werden. Allerdings zeigen diese im Vergleich zu den Polysiloxanmikrokapseln viel größere Abweichungen von der idealen Kugelform und eine stark gefaltete Kapseloberfläche. In Abb. 4-32 sind mehrere Ovalbumin-Mikrokapseln mit einem Durchmesser von ca. 300 μm dargestellt. Die dunklen und hellen Stellen auf der Oberfläche verdeutlichen die auftretende Faltenbildung. Während der nach der Vernetzung vorgenommenen Aufreinigungsprozesse wird der kurze Bereich der reversiblen Deformationen überschritten und die dünnen flexiblen Membranen deformiert. Der Deformationsgrad hängt stark von der Elastizität der Proteinmembran ab und führte bei sehr geringen Elastizitäten zur Kapselzerstörung. Für hohe Elastizitäten bleiben die Proteinnetzwerke erhalten und die Kapseln sind mehrere Monaten in einer wässrigen Lösung bei 5 - 8 $^{\circ}\text{C}$ stabil.

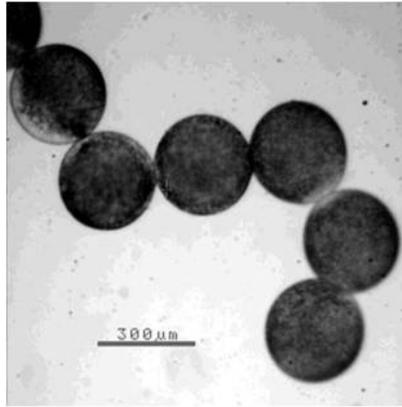


Abb. 4-32: Proteinmikrokapselnsuspensionen ($c_{OVA} = 1 \text{ mg/ml}$; $c_{TC} = 5 \text{ Gew.}\%$; innere Phase-OVA-Lösung (pH 6,86); äußere Phase SB 50).

Ein Vergleich zwischen Ovalumin und BSA zeigte, dass insbesondere die stabilen OVA-Mikrokapseln steifere Membranen auswiesen.

Die BSA-Mikrokapseln verfügen über eine größere Flexibilität und gleichzeitig einen hohen Faltungsgrad. Zur Untersuchungen der Deformationskapseldynamik im Scherfeld sollten die Proteinmikrokapseln in eine hochviskose Lösung dispergiert werden. Beim Redispergieren in Glycerin nach einer Vorschrift von Lefebvre ^[25] schrumpfen die Kapseln aufgrund der Wasserdiffusion aus dem Kapselinneren nach außen. Bei der Verwendung eines hochviskosen Öls als kontinuierliche Phase tritt ebenfalls eine Vordeformation auf. Nahezu kugelförmige Partikel konnten mit SO 70 (Silikonöl-Lösung) als äußere Phase hergestellt und ohne weitere Waschprozeduren untersucht werden.

4.5 Deformation von Mikrokapseln im Scherfeld

4.5.1 Deformation von niedrigviskosen Polysiloxanmikrokapseln

4.5.1.1 Lösungsmittelwassergehalt $0,0058 \pm 0,0002 \%$

- Abhängigkeit von der Silankonzentration

Die Untersuchungen in Abhängigkeit von der OTS-Konzentration wurden hauptsächlich in zwei Bereichen durchgeführt. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen wird durch die minimale OTS-Konzentration, die zur Bildung von Kapselmembranen mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften notwendig war, festgelegt.

- Konzentrationen $< 0,05 \text{ mM}$ ($1,5 \text{ Moleküle/nm}^2$)

Die Kapseldeformation im Spalt ist aufgrund des Aufbaus des Geräts senkrecht zur Scherebene nicht zugänglich (Kapitel 3.3.3.7). Sie lässt sich unter der Annahme eines konstanten Volumens und mit bekannten Haupt- bzw. Nebenachsen für einen elliptisch-deformierten Körper ermitteln. Im Ruhezustand kann die Kapsel mit einer Kugel verglichen werden. Das Volumen lässt sich aus dem Kapselradius mittels der folgenden Gleichung berechnen:

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (4.2)$$

Eine Mikrokapsel wird im Scherfeld zu einem Ellipsoid deformiert und das Volumen kann anhand der folgenden Formel berechnet werden:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{L}{2} \cdot \frac{B}{2} \cdot \frac{X}{2} \quad (4.3)$$

In dieser Gleichung stellen L die Haupt-, B die Nebenachse und X die unbekannte Achse dar, die bei bekanntem Volumen berechnet werden kann. Abb. 4-33 zeigt den Verlauf der drei Achsen einer Mikrokapsel bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten. Während der Messung bleibt die X -Achse der elliptisch deformierten Mikrokapsel, die senkrecht zur Scherebene steht, bis zu Scherraten von 30 s^{-1} konstant. Eine signifikante Abnahme wird erst bei höheren Scherraten beobachtet und tritt durch einen Übergang von der elliptischen Form zu einer stark ausgeprägten sigmoidalen Form für Scherraten über 40 s^{-1} auf. Die zunehmende Streuung der Werte verdeutlicht den Anfang dieses Übergangs. Der Verlauf der anderen beiden Achsen dagegen ändert sich signifikant mit steigender Scherrate. Diese Beobachtung unterstützt die theoretischen Berechnungen der Deformation einer Mikrokapsel im Scherfeld^[9], dass die Kapsel in Bezug auf die Hauptachse L kein rotationssymmetrischer Körper ist.

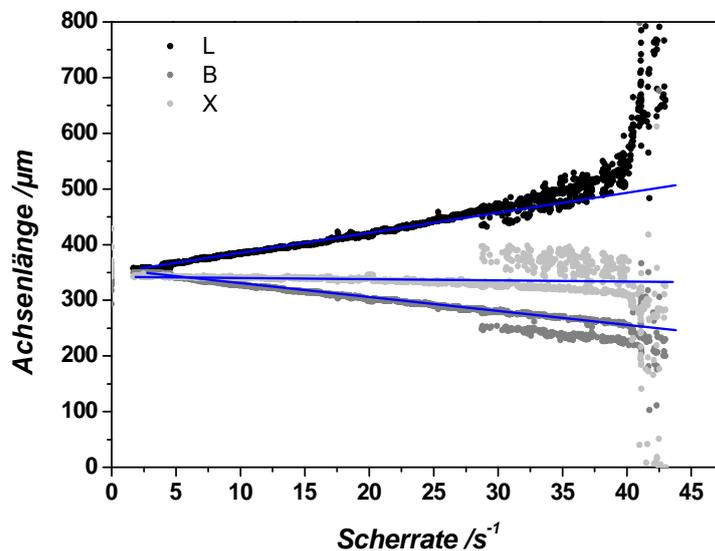


Abb. 4-33: Änderung der Kapseldimensionen mit zunehmender Scherrate im Scherfeld ($c_{OTS} = 0,025 \text{ mM}$).

Die Deformation einer Mikrokapsel wird folglich durch den Taylorparameter D anhand der Gleichung (2.30) beschrieben. Die Abhängigkeit der Deformation von der Scherrate für eine rein elastische Mikrokapsel ist dann linear (Abb. 4-34).

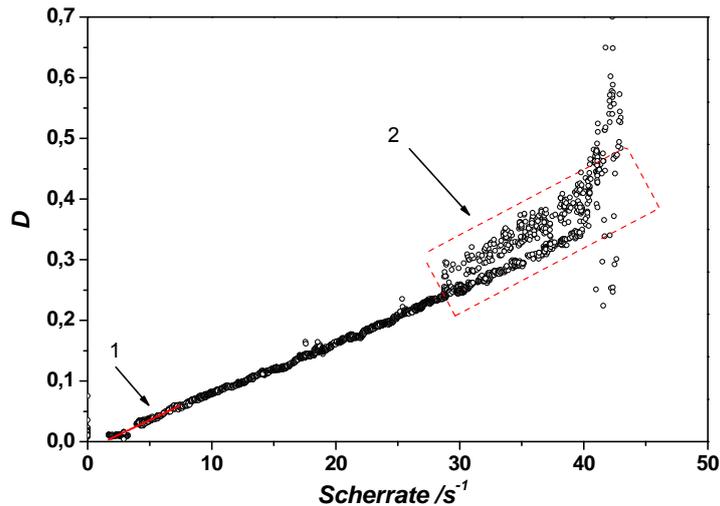


Abb. 4-34: Abhängigkeit der Deformation von der Scherrate ($c_{OTS} = 0,05 \text{ mM}$).

Im Bereich geringer Deformationen gilt, die lineare Viskoelastizität und der zweidimensionale Elastizitätsmodul (Young-Modul) E_s können aus der Steigung der linearen Abhängigkeit zwischen der Deformation und der Scherrate ermittelt werden. Zur Berechnung können in Abhängigkeit der Membraneigenschaften die in Kapitel 2.5.1.1 dargestellten Gesetze verwendet werden. In Abb. 4-34 ist am Beispiel einer Messung mit einer OTS-Konzentration von 0,05 mM diese lineare Abhängigkeit dargestellt.

Es sind zwei Bereiche zu unterscheiden: Innerhalb der Region 1 (10 % - 15 %) liefern alle drei Gesetze nahezu gleiche Ergebnisse unabhängig von den Membraneigenschaften^[3]. Für die hier untersuchten Polysiloxanmikrokapseln liegt diese Deformation aufgrund des geringen linear-viskoelastischen Bereichs bei maximal 1 %. Die Region 2 stellt der Bereich großer Deformationen und der Kapselzerteilung dar. Dieser Bereich ist mit zunehmenden Messstreuungen und großen Abweichungen bei den Berechnungen der Kapseldeformationen verbunden, die ein Resultat des Überganges zur auftretenden sigmoidalen Form sind. Für die hier verwendeten Polysiloxanmikrokapseln ist die Membran in dem Bereich bereits zerstört und die Deformation und sowie der Aufbruch lediglich durch die Tropfenphase bestimmt.

Ein Vergleich mit scherrheologischen Messungen an ebenen Membranen zeigt, dass für die verwendeten OTS-Grenzflächenkonzentrationen keine messbaren elastischen Eigenschaften für Polymerisationszeiten über 24 Stunden beobachtet wurden. Ein Vergleich zwischen dem Deformations- sowie dem Orientierungsverhalten eines Emulsionstropfens und denen mit zwei verschiedenen Silankonzentrationen hergestellten Mikrokapseln liefert jedoch Erkenntnisse über eine potentielle Membranbildung (Abb. 4-35).

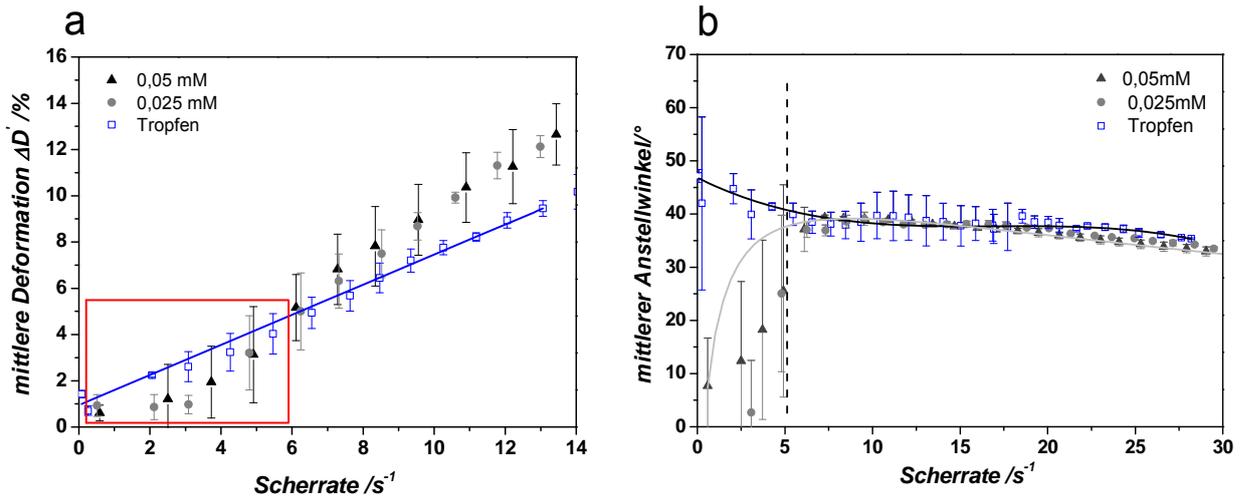


Abb. 4-35: Vergleich der Deformation und des Anstellwinkels eines Öltropfens und von Mikrokapseln mit $c_{OTS} = 0,025 \text{ mM}$ und $c_{OTS} = 0,05 \text{ mM}$.

Die Deformation des Emulsionstropfens wird mit Hilfe der Theorie von Taylor ermittelt (Gleichung (2.46)).

Aus dem Vergleich der drei Kurven ist eine lineare Zunahme der Deformation mit steigenden Scherkräften sowohl für die Kapseln als auch für den Flüssigkeitstropfen zu sehen. Für sehr kleine Scherraten (bis 5 s^{-1}) ist die Tropfendeformation größer im Vergleich zu der der Mikrokapseln (Abb. 4-35, a). Für gleich große Schergradienten beruht die Abweichung im Deformationsgrad auf den unterschiedlichen Rückstellkräften, die durch die Grenzflächenspannung bzw. den Elastizitätsmodul E_s ausgedrückt sind. Durch die Kapselmembran wird eine Kraftübertragung aufgrund der Scherung von außen an die innen liegenden Flüssigkeitsschichten erschwert. Die Membran kann einen Teil der Reibungsenergie in elastische Deformation umsetzen und dadurch eine Bewegung der inneren Flüssigkeit verhindern. Für einen Flüssigkeitstropfen dagegen wird die Reibungsenergie an die inneren Flüssigkeitsschichten übertragen und setzt diese in Bewegung. Mit Erhöhung der Geschwindigkeit der inneren Zirkularströmungen steigt der Kapseldeformationsgrad. Allerdings sind die Unterschiede im Deformationsverhalten für die hier verwendeten Silankonzentrationen sehr gering und deuten auf die potentielle Bildung einer sehr dünnen Membran hin, die bei dieser sehr kleinen Scherrate zerstört wird.

Ein Zeichen dafür ist die steigende Kapseldeformation über die Tropfendeformation für Scherraten über 5 s^{-1} , die durch die Membranteile und adsorbierte Silanmoleküle begünstigt wird. Dieser Effekt ist für Kapselmembranen mit einer höheren Elastizität stärker ausgeprägt und wird bei den höheren Silankonzentrationen ausführlich behandelt.

Die Existenz einer Membran wird durch die Tropfen- bzw. die Kapselorientierung nochmals deutlich (Abb. 4-35, b). Laut den Theorien von Taylor und Cox^[138,141] nimmt ein Emulsionstropfen unabhängig von der Größe der Schergradienten im Bereich der kleinen Deformationen eine stationäre Orientierung von 45° an. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Anfangsorientierung der Emulsionstropfen ca. 45° beträgt und bis zu Scherraten von ca. 20 s^{-1} konstant bleibt. Eine weitere Erhöhung des Schergradienten bewirkt eine größere Tropfendeformation und für Scherraten über 30 s^{-1} einen Übergang zur sigmoidalen Form. Die Abnahme des Anstellwinkels auf ca. 40° ist durch

diese größere Tropfendeformation bedingt, die bei den theoretischen Berechnungen allerdings nicht berücksichtigt wurde. Weitere Abweichungen zu den theoretischen Werten können ebenfalls auch durch das sehr kleine Viskositätsverhältnis zwischen den beiden Phasen von $\lambda = 0,0012$ im Vergleich zu den theoretischen Werten von $\lambda = 1$ hervorgerufen werden.

Die Anfangsanzwinkeln der Kapseln liegen dagegen zwischen 0° und 38° . Dieses Verhalten stützt die Existenz einer Membran. Eine stationäre Orientierung der Kapseln auf ca. 40° tritt erst bei einer Scherrate von 7 s^{-1} auf. In diesem Bereich ist aufgrund der hohen Kapseldeformation von $D = 6 \%$ die Kapselmembran bereits zerstört und der Unterschied zu einem Tropfen ist nicht mehr durch das Orientierungsverhalten zu erkennen.

Eine Bestätigung für die Existenz einer Membran kann anhand der Vergleiche der Grenzflächenspannung eines Tropfens und des Young-Moduls einer Membran getroffen werden. Die anhand des Taylor-Gesetzes berechnete Grenzflächenspannung beträgt $18,3 \text{ mN/m}$. Zum Vergleich dieses Wertes wurde die Grenzflächenspannung von Gemischen unterschiedlicher Dichteverhältnisse mittels der Pendant-Drop-Methode gemessen. Dies war notwendig, da die Grenzflächenspannung der Lösungen gleicher Dichte mit den herkömmlichen Methoden aufgrund des für die Berechnungen notwendigen Dichteunterschiedes nicht direkt ermittelt werden kann (Kapitel 3.3.5.9). So resultiert der Wert von $24,8 \text{ mN/m}$ aus einer Extrapolation.

Chemisch-vernetzte Polymernetzwerke werden gewöhnlich mit Hilfe des Hookeschen Gesetzes nach Gleichung (2.41) beschrieben. Das Gesetz gilt für kleine Deformationen und beinhaltet zwei wichtige Parameter: die Poisson-Zahl ν_s und das Youngsche Modul E_s . Um die Poissonzahl und E_s anhand der Gleichung (2.42) berechnen zu können, muss das Schermodul μ' bekannt sein. Die scherrheologischen Messungen lieferten für die gleiche Grenzflächenkonzentration jedoch keinen Nachweis für eine Netzwerkbildung. Die sehr geringe Elastizitäten der ebenen Membranen gleicher Grenzflächenkonzentration können aber unter der Messgrenze des Geräts liegen. Aus diesem Grund wird für die Berechnungen im Bereich bis 1% das Mooney-Rivlin-Gesetz nach Gleichung (2.38) verwendet. Mit Hilfe dieses Gesetzes kann, unter der Voraussetzung, dass die Membran als sehr dünne, dreidimensionale Schicht mit einer Poissonzahl $0,5$ angenommen wird, der Youngsche Modul bei unbekanntem Schermodul μ' berechnet werden.

Die Elastizitätsmoduln betragen für die Konzentrationen $0,025 \text{ mM}$ und $0,05 \text{ mM}$ entsprechend $0,083 \pm 0,018 \text{ N/m}$ und $0,097 \pm 0,01 \text{ N/m}$. Diese geringen Werte werden für alle Membranen unabhängig von der Polymerisationszeit (über 24 Stunden) ermittelt und liegen in der Größenordnung der Grenzflächenspannung. Dadurch können diese Ergebnisse nicht eindeutig die Bildung einer Membran bestätigen. Membranrisse können jedoch bei kleinen Deformationen auftreten.

Messungen im Bereich großer Deformationen und des Kapselbruchs zeigen Unterschiede zwischen einem Tropfen und den mit einer Konzentration von $0,05 \text{ mM}$ hergestellten Kapseln auf. Oberhalb einer kritischen Scherrate nehmen sowohl die Tropfen als auch die Kapseln eine sigmoidale Form an. Dies entspricht dem Deformationsverhalten eines Flüssigkeitstropfens mit dem gleichen Viskositätsverhältnis Typ I (Abb. 2-23). Beim Tropfenaufbruch werden mehrere kleine Tropfen von den Enden abgerissen, was die theoretischen Berechnungen von F. D. Rumscheid für den Tropfenaufbruch bei kleinen Viskositätsverhältnissen bestätigt^[142]. Die Deformation der Kapseln ist

ähnlich, da sie in diesem Bereich in Abwesenheit einer Membran lediglich durch die disperse Phase bestimmt wird. Abb. 4-36 zeigt die Kapseldeformation und den -bruch mit steigenden Scherkräften.

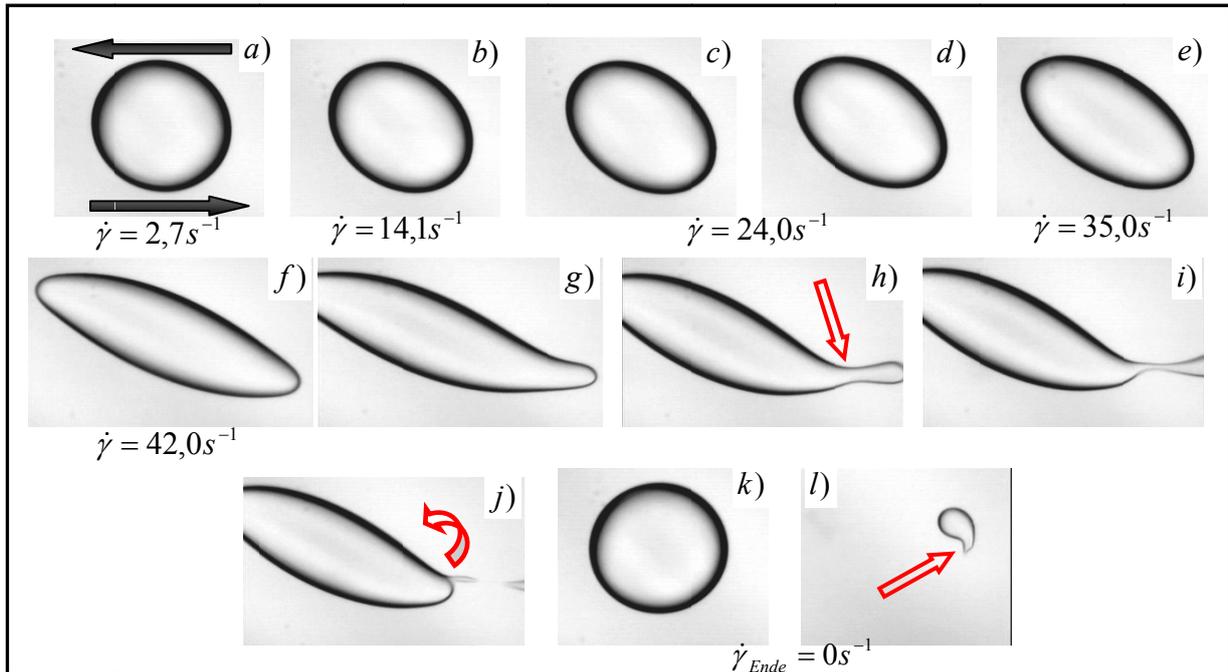


Abb. 4-36: Deformation einer Mikrokapsel ($c_{OTS} = 0,05 \text{ mM}$; $d = 311 \text{ }\mu\text{m}$) mit zunehmender Scherrate bis zum Kapselbruch.

Nach Bildung der sigmoidalen Form (f) tritt mit weiterer Erhöhung der Scherrate zuerst eine Verengung (g) an den Kapselenden auf (j), an denen anschließend der Kapselbruch erfolgt. Beim Tropfenaufbruch werden mehrere sehr kleine Tropfen von den Enden abgerissen, die später aufgrund ihrer geringen Größe schwierig zu finden sind. Beim Kapselbruch werden dagegen hauptsächlich 2 bis 3 Teile mit unterschiedlichen Volumenverhältnissen abgetrennt. Am Ende der Messung ist die Anwesenheit eines Polymerfilms auf der Oberfläche des kleineren Bruchteils deutlich zu erkennen (l). Im Gegensatz dazu sind die großen Bruchteile kugelförmig und weisen keine permanente Deformation auf. Bei weiterer Erhöhung der Scherrate verhalten sie sich wie reine Flüssigkeitstropfen und relaxieren immer zu der Kugelform zurück.

Die Anwesenheit eines Polymerfilms auf dem kleinen Kapselteil ist das Resultat des Zusammenschiebens von Membranteilen bzw. adsorbierten OTS-Molekülen in die stark gedehnten Regionen (h, i). Die an der Grenzfläche verlaufenden Vorgänge bei Umströmung eines Emulsionstropfens sind ähnlich denen des Tippstreamings-Effekts, der durch amphiphile Moleküle (Tenside) an der Tropfenoberfläche verursacht wird. Die Tensidmoleküle werden aufgrund des Schergradienten zu den Kapselenden verschoben und führen zur Ausbildung eines dicht gepackten Films. Aufgrund der Geschwindigkeitserhöhung in den verengten Regionen nach der Bernoulli-Gleichung kann die Bildung von Turbulenzen durch eine ständige Änderung in den Druckverhältnissen auftreten, die zum Tropfenaufbruch führt ^[130].

Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwesenheit eines Polymerfilms die Bildung einer vernetzten Membran nicht deutlich bestätigen kann. Ferner kann der Bereich der reversiblen Deformationen für solche dünnen Membranen leicht überschritten und diese bei der Überführung in den Spalt zerstört werden.

– Konzentrationsbereich $> 0,05$ mM (3 Moleküle/nm²)

Die bei einer hohen Silankonzentration hergestellten Mikro kapseln werden erst nach einer Polymerisationszeit von einer Stunde untersucht. Für Silankonzentrationen oberhalb von 0,05 mM können kugelförmige Mikro kapseln mit einem Achsenverhältnis von 0,98 - 0,99 hergestellt werden. Mit steigender OTS-Konzentration wird keine weitere Abweichung von der Kugelform festgestellt. Im Gegensatz zu den Mikro kapseln mit Silankonzentrationen unter 0,05 mM zeigen diese ein anderes Verhalten im Bereich kleiner Deformationen sowie im Bereich großer Deformationen und des Kapselbruchs auf.

Bereich der kleinen Deformationen

Mit steigender OTS-Konzentration nimmt die Elastizität der gebildeten Membranen stark zu, was folglich zu einer geringeren Deformation führt. Dies kann am Verlauf der Achsenverhältnisse verdeutlicht werden (Abb. 4-37). Der Verlauf der X -Achse ist konstant für den gesamten Scherratenbereich bis zum Kapselbruch und bestätigt damit die erwartete Deformation. Aufgrund der hohen Membranelastizität ändert sich der Verlauf der Haupt- bzw. Nebenachse kaum. Die Kurven weisen größere Streuungen auf, die eine Folge der Formoszillation sind.

Mittels scherrheologischer Untersuchungen der ebenen Filme wird mit Erhöhung der Silankonzentration die Bildung von dichteren und dickeren Membranen mit einer Elastizität zwischen 0,27 - 0,45 N/m bestätigt. Für die mit der gleichen Grenzflächenkonzentration hergestellten Mikro kapseln ist die Deformation bei geringeren Scherraten mit bloßem Auge kaum erkennbar. (Abb. 4-38, a - c). Erst direkt vor dem Kapselbruch wird eine deutliche, nahezu ellipsoide Deformation erreicht (f).

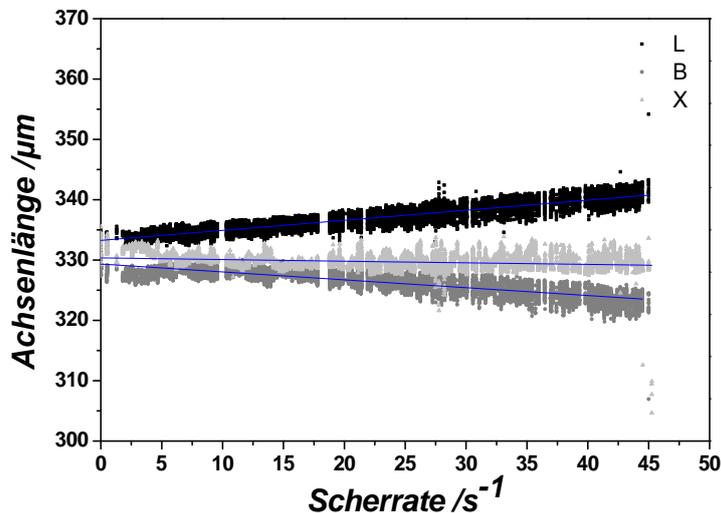


Abb. 4-37: Änderung der Kapseldimensionen mit zunehmender Scherrate im Scherfeld ($c_{OTS} = 0,1$ mM).

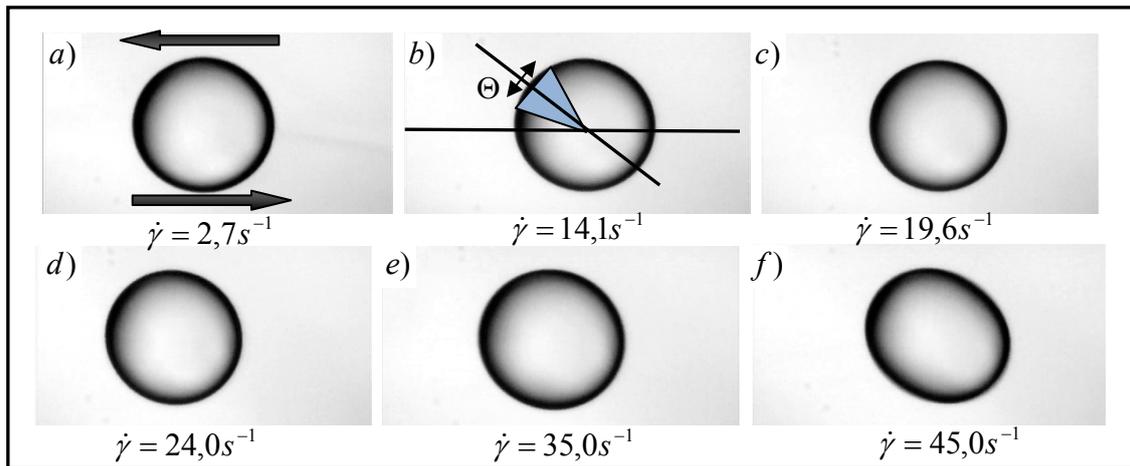


Abb. 4-38: Deformation einer Polysiloxanmikrokapsel für unterschiedliche Schergeschwindigkeiten ($d = 320 \mu\text{m}$, $c_{\text{OTS}} = 0,2 \text{ mM}$; $\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$; $c_{\text{Wasser}} = 0,0058 \pm 0,0002 \%$).

Theoretische Betrachtungen zeigen, dass bei sehr dünnen Membranen eine vernachlässigbare Biegesteifigkeit im Bereich kleiner Scherraten (bzw. Kapillarzahlen) Falteninstabilitäten auftreten kann^[32,33]. Frühere Untersuchungen von Polysiloxanmikrokapseln sowie Polyamidmikrokapseln haben eine Faltenbildung bei geringen Scherraten experimentell belegt^[9]. Bei den hier mit den wasserfreien Lösungsmitteln hergestellten Polysiloxanmikrokapseln sind keine Falteninstabilitäten erkennbar. Ein Grund hierfür können die durch die Wasserdiffusion in der dispersen, wasserfreien organischen Phase auftretende osmotische Effekte sein, die Vorspannung der Membranen und die Bildung dichterere Netzwerke verursachen können. Laut numerischen Berechnungen kann ein positiver osmotischer Druck eine geringe Kapseldeformation bewirken und dadurch die Faltenbildung verhindern^[33]. Allerdings sind die Effekte nicht so groß, um eine signifikante Kapselvergrößerung mit Hilfe der VEC-Mikroskopie zu beobachten.

Eine Folge der geringen Deformierbarkeit der Kapseln ist ihre Orientierung bei kleinen Anstellwinkeln. Der bei einer stationären Orientierung theoretisch berechnete Anstellwinkel von 45° kann nicht erreicht werden. Erst ab einer bestimmten Scherrate werden die Kompressionskräfte so groß, dass die Kapseln eine nahezu elliptische Form und eine konstante Orientierung von ca. 35° erreichen können (f). Diese stationäre Orientierung wird von einer „Membranrotation“ („*tank-treading*“; TT) begleitet. Bei dieser Membranrotation dreht sich die Membran mit einer bestimmten Frequenz um die flüssige innere Phase. Zusammen mit den vorhandenen geringen Abweichungen von der Kugelform und dem Formgedächtnis werden Form- und Orientierungsoszillation hervorgerufen. Das Phänomen Formgedächtnis („*shape memory*“) wurde zum ersten Mal von T. Fisher bei Erythrozyten beobachtet und beruht auf der Annahme der günstigsten energetischen Position^[148].

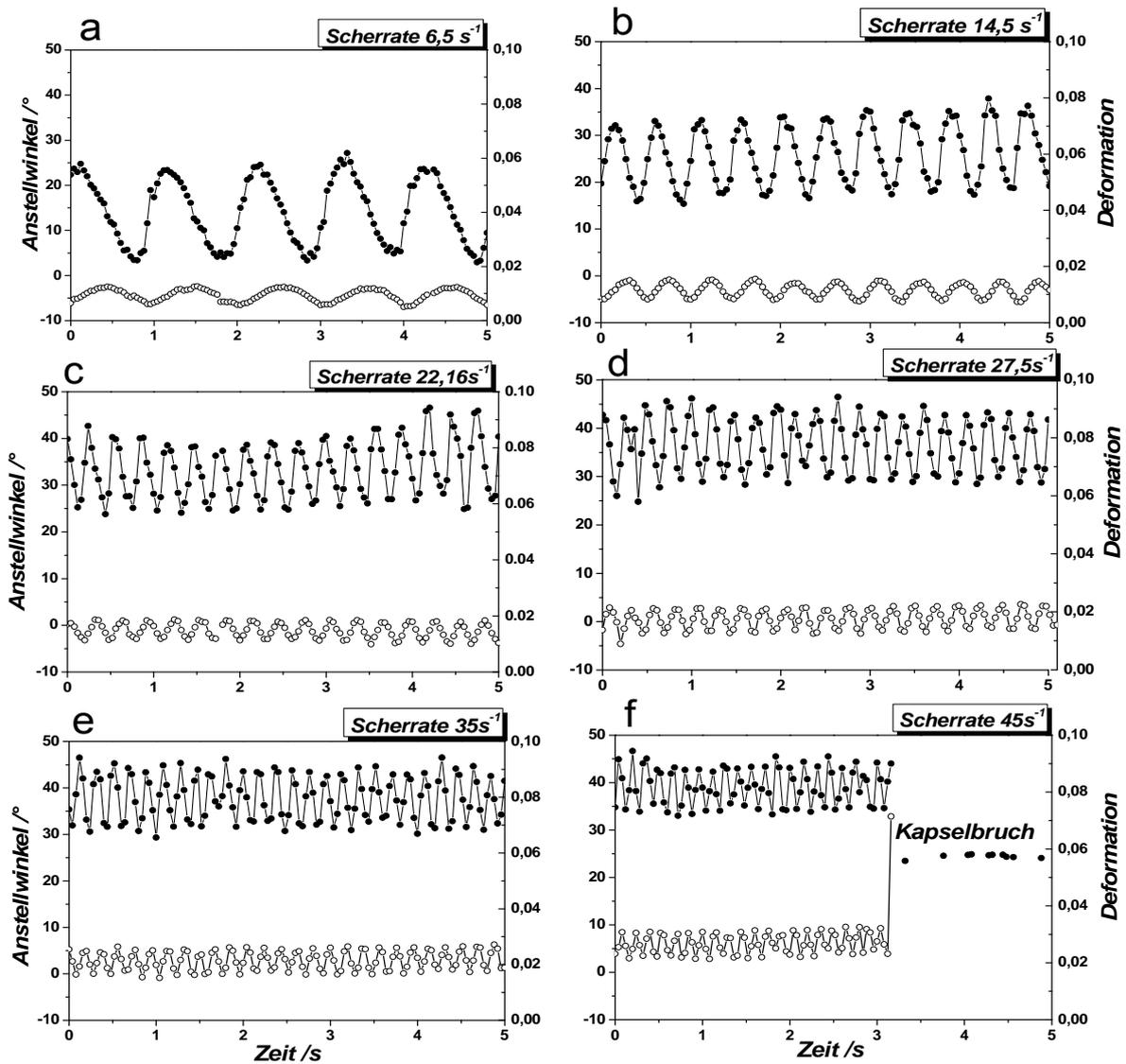


Abb. 4-39: Korrelation zwischen den Deformations- (○) bzw. Anstellwinkeloszillationen (●) für unterschiedliche Scherraten in Abhängigkeit der Zeit ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$; $d = 320 \text{ }\mu\text{m}$).

Während der „*tank-treading*“-Bewegung findet eine periodische Verspannung der Membran statt, die sich in Oszillationen der Deformation und des Anstellwinkels äußert^[147]. Der Anstellwinkel oszilliert dabei um einen positiven Wert, dessen Größe von der Größe der momentanen Scherrate abhängt. Diese Bewegung wird als „*Schwingung*“ („*swinging motion*“; SW) bezeichnet. Theoretisch wurde diese Schwingungsbewegung in der erten Theorie von J. M. Skotheim und T. W. Secomb^[30] beschrieben und in den numerischen Simulationen von Sui et. Al.^[37], Bagchi et al.^[34] und Kessler et al.^[168] berechnet. Die Kapselmembranrotation wurde zum ersten Mal bei Polyamidmikrokapseln experimentell untersucht^[6,7].

Abb. 4-39 stellt die „*Schwingungs*“-Bewegung als Korrelation zwischen den Deformations- und den Anstellwinkeloszillationen als Funktion der Zeit für ausgewählte konstante Scherraten dar. Bis zum Kapselbruch ($\dot{\gamma} = 45 \text{ s}^{-1}$) sind gut ausgeprägte Oszillationen ersichtlich. Obwohl die Abweichungen von der Kugelform geringfügig sind, bewirkten diese durch die Kapselrotation zusammen mit dem „*shape memory*“ Effekt eine nahezu sinusoidale Änderung der Form und der Orientierung. Diese Oszillationen sind phasenverschoben um $\pi/2$ und unabhängig von der Größe der Schergradienten.

Anhand der Lissajous-Diagramme kann dieser Effekt sehr gut mit der Bildung eines Kreises^[9] veranschaulicht werden (Abb. 4-40). Es werden große Ähnlichkeiten mit experimentellen Ergebnissen von Polyamidmikrokapseln beobachtet^[6,7]. So bleibt z. B. die Amplitude der Deformationsoszillationen nahezu konstant und ist unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Ihre Frequenz nimmt dagegen zu. Im Gegensatz dazu ist die Amplitude der Anstellwinkeloszillationen scherratenabhängig und nimmt mit zunehmender Scherrate ab. Dies wird in Kapitel 4.5.2 anhand eines Vergleichs zwischen unterschiedlichen Kapseltypen veranschaulicht.

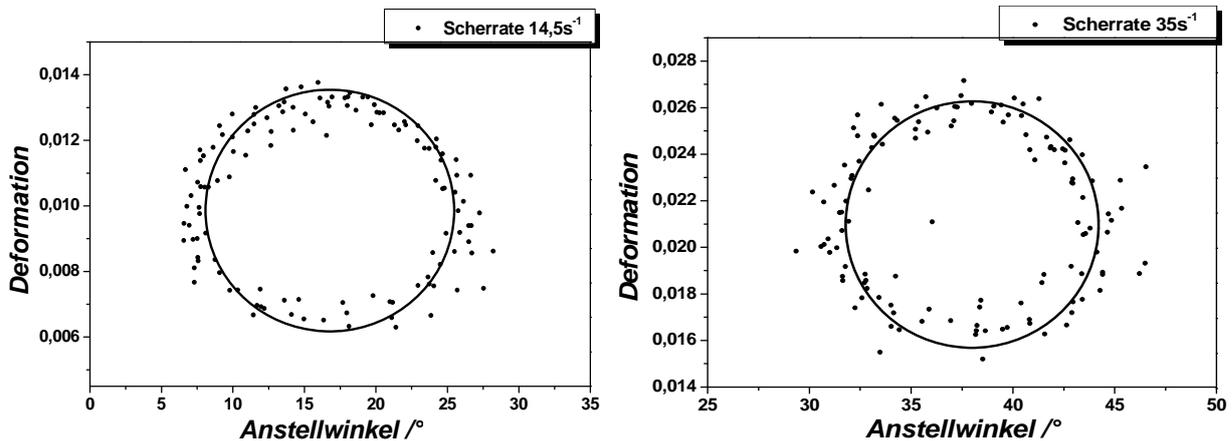


Abb. 4-40: Lissajous-Diagramme für unterschiedliche Scherraten ($\dot{\gamma} = 14,5 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma} = 35 \text{ s}^{-1}$).

Berechnung des Young Moduls E_s und der Poissonzahl ν_s

Der zweidimensionale Elastizitätsmodul kann anhand der Theorie der kleinen Deformationen von Barthès-Biesel berechnet werden. Die Berechnung des Young-Moduls wird innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs, der für die unterschiedlichen Silankonzentrationen bei maximalen Deformationen von $D_{max} = 0,8 \text{ \%}$ - $1,7 \text{ \%}$ liegt, vorgenommen. Auf die genaue Bestimmung dieses Bereichs wird im nächsten Punkt eingegangen.

Für die Berechnungen werden die nahezu symmetrischen Formoszillationen nicht berücksichtigt und die gemittelten Werte verwendet. Aufgrund des sehr kleinen Bereichs reversibler Deformationen (max. $1,7 \text{ \%}$) sollte die geringe Kapselvordeformation von ca. $0,2 - 0,5 \text{ \%}$ abgezogen werden, um die Kapseldeformation später mit der maximalen Scherdeformation aus den scherrheologischen Messungen korrelieren zu können. Die Differenz $\Delta D'$ zwischen der momentanen und der ursprünglichen Deformation kann anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\Delta D' = D - D_o \tag{4.4}$$

Für alle Silankonzentrationen ist die mittlere Kapseldeformation im Bereich der kleinen Scherraten eine lineare Funktion (Abb. 8-9, Anhang). Die Steigung dieses linearen Teils wird zur Berechnung des Young-Moduls E_s verwendet. Im Bereich kleiner Deformationen können drei Gesetze verwendet werden: das Hookesche Gesetz (H, Gleichung (2.41)), das Mooney-Rivlin Gesetz (MR, Gleichung (2.38)) und das Skalak Gesetz (SK, Gleichung (2.44)). Gemäß den theoretischen Berechnungen liefern alle Gesetze im Deformationsbereich $D < 10 \text{ \%}$ - 15 \% das gleiche Ergebnis^[29]. Zur Berechnung von

4. Ergebnisse und Diskussion

E_s und zur Überprüfung der Gültigkeit der Theorie werden hier das Hookesche und das Mooney-Rivlin Gesetz für die Berechnungen herangezogen. Für die Berechnung der Young-Elastizität mit Hilfe der Gleichung (2.41) wird ein zusätzlicher Parameter benötigt - die Poissonzahl ν_s . Dieser Parameter kann mit Hilfe der Gleichung (2.42) bei bekanntem Schermodul μ' berechnet werden. Das Einsetzen des Wertes von ν_s in Gleichung (2.41) erlaubt eine Berechnung von E_s . Die anhand dieser Gleichungen ermittelten Werte sind in Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3: Vergleich des Youngschen Moduls E_s für unterschiedliche Silankonzentrationen bei einer Polymerisationszeit von 1 Stunde.

Γ Moleküle/nm ²	c_{OTS}/mM	$E_{s,MR}$ N/m	$E_{s,H}$ N/m	ν_s	μ_s
3	0,1	1,59 ± 0,38	-2,99 ± 1,45	-6,33	0,28 ± 0,03
6	0,2	1,47 ± 0,39	1,21 ± 0,11	0,552	0,39 ± 0,01
12	0,4	1,68 ± 0,48	1,42 ± 0,43	0,820	0,39 ± 0,04
18	0,6	1,79 ± 0,38	1,52 ± 0,28	0,520	0,51 ± 0,11
30	1,0	1,74 ± 0,43	1,71 ± 0,69	0,583	0,56 ± 0,14

Ein Vergleich der Werte zeigt, dass für alle OTS-Konzentrationen die berechneten Module $E_{s,MR}$ sehr ähnlich sind. Die Werte des Elastizitätsmoduls innerhalb einer Konzentration weisen eine größere Standardabweichung von 25 % - 28 % auf, die auf mehreren Faktoren beruht. Zum einen werden für die Berechnungen die Formoszillationen nicht berücksichtigt und eine mittlere Formdeformation für die einzelnen Kapseln berechnet. Die Abweichungen in der Amplitudengröße unterschiedlicher Mikrokapseln haben einen Einfluss auf die mittleren Deformationswerte (Kapitel 4.5.2). Ferner können diese Abweichungen durch Unterschiede in der Membranstruktur bedingt sein, die z. B. durch Unterschiede in den Polymerisationsmechanismus hervorgerufen sind. Unterhalb der kritischen Temperatur (28 °C) läuft die Polymerisation über einen Mischmechanismus aus Insel- und homogenem Wachstum ab (Kapitel 2.2.2.2.). Die Zahl und die Größe der Inseln sind dabei stark temperaturabhängig.

Die Ähnlichkeit zwischen den Werten von E_s^{MR} unterstützt die Resultate der scherrheologischen Messungen für die Bildung von Membranen gleicher Elastizität über den umgerechneten Konzentrationsbereich. Anhand der erhaltenen Ergebnisse lässt sich darauf schließen, dass die gebildeten Kapselmembranen für die verwendeten Polymerisationszeiten von 1 Stunde eine ähnliche Struktur aufweisen.

Ferner kann überprüft werden, ob die beiden konstitutiven Membrangesetze die gleichen Ergebnisse bei Verwendung der Schermoduln μ' liefern. Die berechneten Werte von E_s^H liegen in der gleichen Größenordnung wie die Mooney-Rivlin Werte E_s^{MR} mit einer Abweichung von maximal 32 %. Die negativen Werte für die kleinste OTS-Konzentration deuten auf Unterschiede in den elastischen Eigenschaften der ebenen und der gekrümmten Membranen hin. Diese können einerseits an den Abweichungen bei der Verwendung der groben Näherung zur Berechnung der Grenzflächenkonzentration liegen oder durch die Aggregatbildung noch in der Bulk-Lösung hervorgerufen werden. Diese Unterschiede werden an der unteren Grenze des Konzentrationsbereichs besonders gut bemerkbar. Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung

(DLS) zeigen, dass der sehr geringe Lösungsmittelassergehalt für OTS-Konzentrationen die Bildung von Partikeln mit einer breiten Größenverteilung zwischen 60 nm und 500 nm in den Lösungen mit höherer Silankonzentration (von 0,1 mM bis 1 mM) begünstigt (Abb. 8-10, Anhang). Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass gleichzeitig viele kleine Partikel gebildet werden, die aufgrund der Abhängigkeit zur sechsten Potenz zwischen der Partikelgröße und der Streuintensität nicht detektierbar sind. Anhand der Kryo-TEM Untersuchungen der Kapselmembran ist festzustellen, dass in der Membranstruktur viele kleine rundförmige Aggregate von unterschiedlicher Größe vorhanden sind (Abb. 4-41 a). Es lässt sich nicht deutlich ermitteln, ob diese erst durch die Adsorption an der Grenzfläche gebildet wurden oder ein Resultat von frühzeitigen Selbstorganisationsprozessen bereits in der Lösung sind. Lindèn et al. haben über ähnliche, rundförmige Aggregate für unter basischen Bedingungen ($\text{pH} > 11,4$) gebildeten Langmuir-Filme berichtet (Abb. 2-6).

Die Bildung von mehrschichtigen Membranen ist deutlich in Abb. 4-41, a) zu sehen. Die helleren und dunkleren Stellen deuten auf eine unterschiedliche Dicke hin. Nähere Aufnahmen verdeutlichen die relativ homogene Struktur der kugelförmigen Aggregate. Die genaue Dicke der Kapselmembranen ist durch diese Messungen schwer zu bestimmen, aber sie liegt in der Größenordnung von einigen hundert Nanometern.

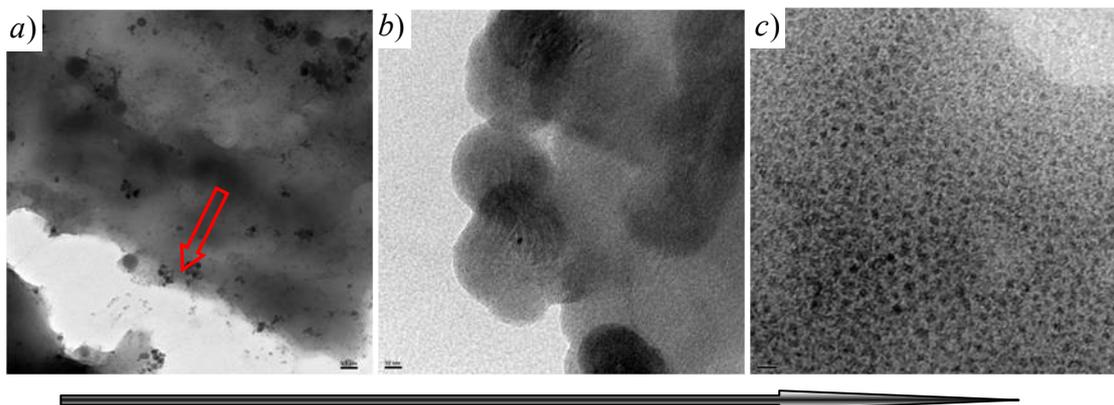


Abb. 4-41: Schnitt der Kapselmembran in Kryo-TEM Messungen ($c_{\text{OTS}} = 0,4 \text{ mM}$; Skalierung a) 100 nm, b) 10 nm c) 5 nm).

Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs

Zur Bestimmung der Grenze der linearen Viskoelastizität werden Experimente mit einer stufenweisen Erhöhung der Scherrate durchgeführt. Bei diesen Messungen werden die Kapseln zuerst bis zu einem bestimmten Grad stufenweise deformiert. Nach jeder Deformationsstufe wird bei Abwesenheit von Scherkräften die vollständige Relaxation in Ausgangsform abgewartet, bevor die Scherrate auf die nächste Stufe erhöht wird (Abb. 4-42, a:1-7). Da der Deformationswert bei einer bleibenden Kapseldeformation nach der vollständigen Kapselrelaxation detektiert wird, wird als maximale mittlere Deformation D_{max} definiert. Dieser Wert wird als Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs definiert (Abb. 4-42, b)). Der Wert der Deformation, die auf den Zusammenbruch des Netzwerks hinweist, wird als D_{krit} bezeichnet. Neben den Abweichungen von der ursprünglichen Kapselform können die auftretenden Unterschiede des Orientierungsverhaltens der Mikrokapseln das Ende der reversiblen Deformationen zusätzlich belegen (Abb.4-42, c und d). In diesem Punkt variiert der Anstellwinkel

zwischen positiven und negativen Werten von -90° und $+90^\circ$ (d) mit begleitender Zunahme der Formoszillationsamplituden (a).

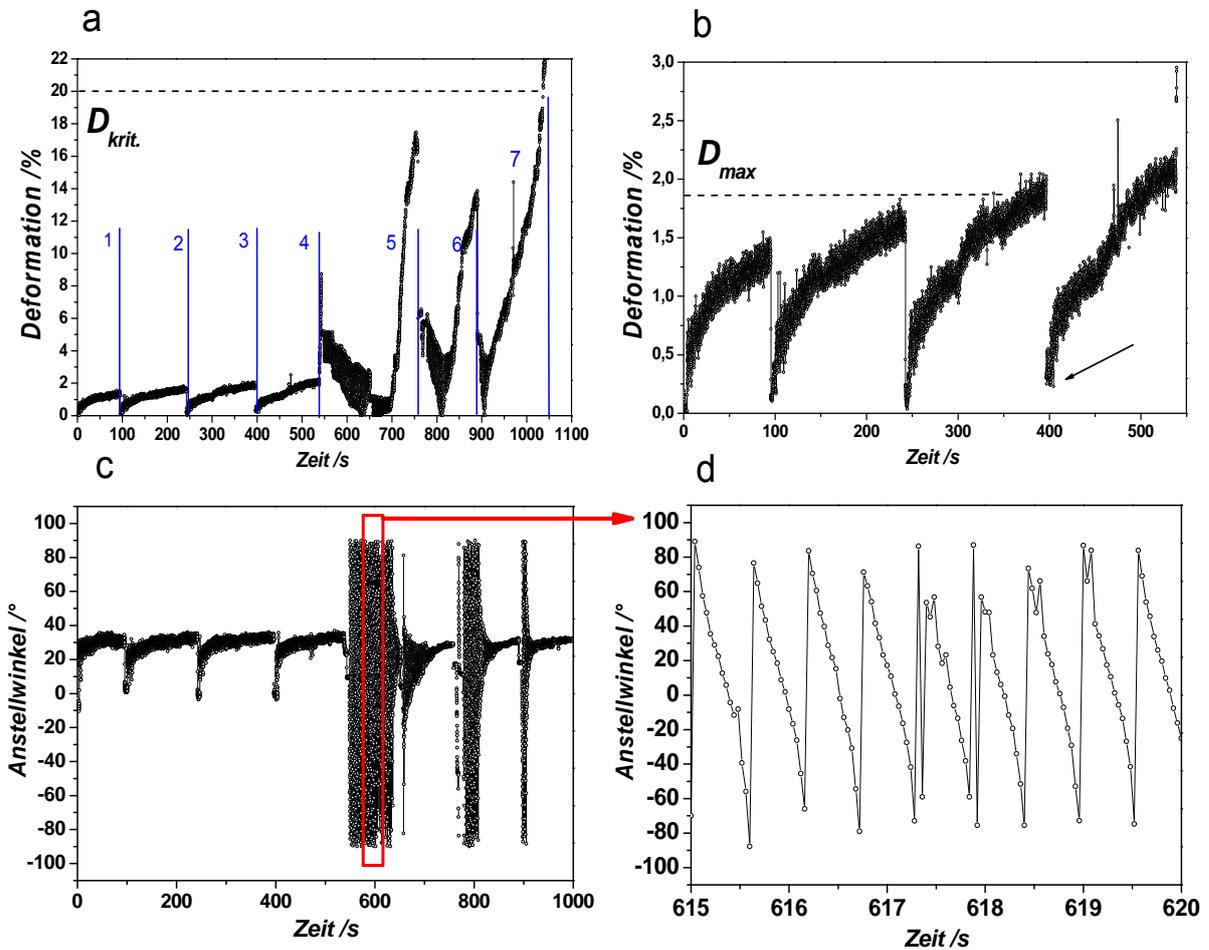


Abb. 4-42: Deformation (a, b), Anstellwinkel (c, d) in Abhängigkeit der Zeit mit einer stufenweisen Erhöhung der Scherrate ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$).

Für die Bestimmung des Bereichs der linearen Viskoelastizität werden zusätzlich aus dem zeitlichen Verlauf der Messungen die Young Elastizitäten der Membranen für die entsprechenden Stufen berechnet. Ein paralleler Vergleich zwischen den Membranelastizitäten und dem Verlauf der Deformationskurve liefert Aussagen über die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs. Eine Abnahme der erhaltenen Young Moduln wird als ein Zeichen für die ersten, irreversiblen Veränderungen im Polymernetzwerk herangezogen (Abb. 4-43).

Aus dem zeitlichen Verlauf der Deformation in Abb.4-42, b) ist zu sehen, dass bis zu einer Deformation D_L von ca. 1,0 % der lineare Verlauf der Kurven erhalten bleibt. Die Kapseldeformation strebt mit weiterer Erhöhung der Scherrate einen konstanten Wert von 1,7 % an. Für diesen Wert wird die ursprüngliche Kugelform nicht erreicht und dies ist ein Zeichen für geringe, aber staffgefundene irreversible Strukturänderungen. Dieser Verlauf ist bei den unterschiedlichen Mikrokapseln mehr oder weniger ausgeprägt. Einige zeigen eine lineare Abhängigkeit bis zum Kapselbruch (Abb. 8-9, Anhang). Ein ähnliche nicht-lineare Abhängigkeit ist für Polyamidmikapseln beobachtet worden und mit einer auftretenden Scherverfestigung in Verbindung gebracht worden^[9]. Allerdings wurde diese mit Hilfe

der 2D-scherrheologischen Messungen sowohl für Polysiloxanmembranen als auch für Polyamidmembranen nicht beobachtet. Die theoretischen Betrachtungen der Kapseldeformation zeigen, dass das Erreichen eines konstanten Wertes der Deformation eine Folge der viskoelastischen Eigenschaften der Membranen ist. Die hier untersuchten Polysiloxannetzwerke besitzen eine kleine, aber messbare Scherviskosität.

Bis zum Erreichen der maximalen Deformation $D_{max.}$ kann eine Relaxation in die ursprüngliche Kugelform festgestellt werden. Bei unterschiedlichen Silankonzentrationen variiert diese zwischen 0,9 % und 1,7 % (Tabelle 4-4). Eine identische Steigung und Verlauf der Deformationskurven unterstützt die Bestimmung dieses Bereichs.

Beim Überschreiten der maximalen Deformation $D_{max.}$ steigt die Kapseldeformation sprunghaft auf ca. 9 %. In Abwesenheit von Scherkräften zieht sich die Kapsel aufgrund der noch vorhandenen Elastizität der Membran zusammen bis zu einer restlichen Deformation von 5 %. Diese Beobachtung bestätigen die eintretenden irreversiblen Deformationen, aber das Polymernetzwerk ist für diese Deformationswerte noch nicht vollständig zerstört. Unterschiede sind auch durch die Kapselorientierung deutlich zu sehen. Während im linear-viskoelastischen Bereich eine „Schwingungs“-Bewegung mit periodischen Oszillationen zu beobachten ist, geht diese nach Überschreiten der $D_{max.}$ in eine „Taumel“-Bewegung über, indem sich die Kapsel in der Strömung als elastischer Festkörper dreht. Diese komplexe Bewegungsdynamik wird in Kapitel 4.5.1.2 ausführlich beschrieben.

Die weitere Erhöhung der Scherrate wird vorgenommen, um diejenige Deformation $D_{krit.}$ zu ermitteln, bei der die Membran komplett zerstört wird. Bei einer Deformation von 17 % ist die Netzwerkzerstörung weiter fortgeschritten. Die minimale Deformation von 6 % nach der vollständigen Kapselrelaxation deutet aber auf die Existenz von elastischen Eigenschaften hin. Erst für Deformationen von ca. 20 % ist eine komplette Netzwerkzerstörung zu beobachten, wobei die Kapsel in Abwesenheit von Scherkräften die Form eines Tropfens annimmt.

Der Vergleich der berechneten Module E_s gibt Informationen über den Grad der Netzwerkzerstörung wieder. Im linear-viskoelastischen Bereich weisen die übereinander laufenden Kurven auf ähnliche Elastizitätswerte und keine permanenten Änderungen der Netzwerkstruktur hin (Abb. 4-43). Alle Kurven verlaufen bis zur kritischen Deformation von maximal 1,7 % mit der gleichen Steigung bzw. liefern ähnliche Elastizitäten. Dies unterstützt die Annahme, dass permanente Deformationen oberhalb der Deformation von 1,7 % auftreten.

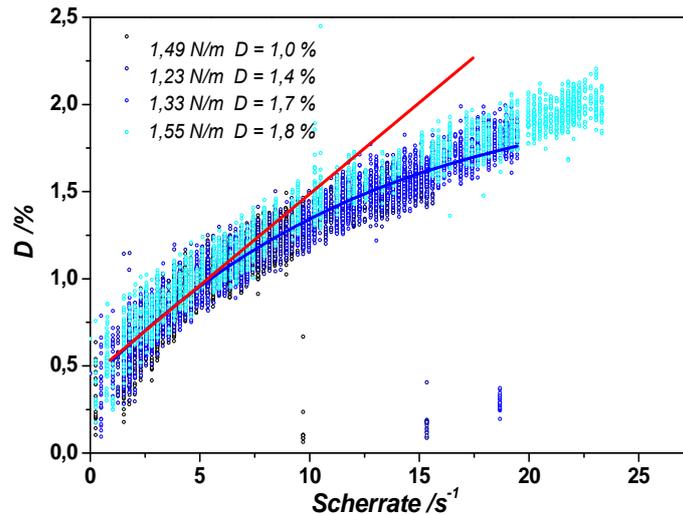


Abb. 4-43: Verlauf der Deformation in Abhängigkeit der Scherrate für die Messungen im linear-viskoelastischen Bereich (LVE).

Die Breite der Kurven, die die Amplitude der nahezu sinusoidalen Formoszillationen repräsentiert, bleibt ebenfalls innerhalb des Bereichs konstant. Dies ist ein zusätzliches Zeichen dafür, dass keine Änderungen in der Membranstruktur auftreten. Eine Zunahme ist erst bei Überschreiten der kritischen Deformation zu sehen.

Um eine Korrelation zwischen der maximalen Dehnung der ebenen und der gekrümmten Membranen durchführen zu können, kann das Dehnungsverhältnis (Verstreckungsverhältnis) λ der ebenen Membranen aus der Scherdeformation γ berechnet werden. Das Dehnungsverhältnis $\lambda = L/L_0$ gibt das Verhältnis zwischen der Endlänge L und ursprünglichen Länge L_0 wieder. λ kann aus der Scherdeformation anhand der folgenden Gleichung berechnet werden ^[169]:

$$\gamma = \lambda - \frac{1}{\lambda} \quad (4.5)$$

Durch Umformung dieser Gleichung kann λ anhand der folgenden Formel ermittelt werden:

$$\lambda^2 - \gamma \cdot \lambda - 1 = 0 \quad (4.6)$$

mit den entsprechenden Lösungen:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 + 4}}{2} \quad (4.7)$$

Anhand der Werte kann die Dehnung ε ($\varepsilon = \Delta L/L_0$, mit ΔL die Längeänderung) mit Hilfe der Beziehung $\varepsilon = \lambda - 1$ berechnet werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die theoretisch berechneten Dehnungswerte zeigen, dass die für alle Silankonzentrationen gebildeten Membranen sehr geringe Werte der Dehnung aufweisen. Die daraus berechneten Werte sind ebenfalls sehr klein. Die mittlere Kapseldeformation D_{max} ist viel größer als die aus der Scherdeformation erhaltenen Werte für ε (Tabelle 4-4). Die beiden Größen können allerdings nicht direkt verglichen werden, da der Taylor-Parameter D einen gemittelten Wert der Deformation über die Kapseloberfläche darstellt.

Tabelle 4-4: Vergleich zwischen den theoretischen Werten des maximalen Dehnungsverhältnisses λ_{max} , der Dehnung ε_{max} , den experimentellen Deformationen D_L , $D_{krit.}$ und D_{max} und der experimentellen, maximalen Scherdeformation γ_{max} für unterschiedliche Silankonzentrationen.

$\gamma_{max\ exp.} / \%$	$\lambda_{theor.}$	$\varepsilon_{max\ theor.} / \%$	$D_{max.\ exp} / \%$	$D_L\ exp / \%$	$D_{krit.\ exp} / \%$	c_{OTS} / mM
$0,76 \pm 0,06$	1,0038	0,38	$0,92 \pm 0,38$	$0,84 \pm 0,10$	$13,50 \pm 1,29$	0,1
$0,95 \pm 0,14$	1,0048	0,48	$1,59 \pm 0,44$	$0,92 \pm 0,15$	$22,03 \pm 2,21$	0,2
$1,04 \pm 0,33$	1,0052	0,52	$1,68 \pm 0,63$	$0,95 \pm 0,18$	$20,67 \pm 3,78$	0,4
$0,96 \pm 0,08$	1,0041	0,41	$1,10 \pm 0,47$	$0,73 \pm 0,09$	$16,15 \pm 0,50$	0,6
$0,81 \pm 0,29$	1,0050	0,50	$0,89 \pm 0,29$	$0,57 \pm 0,21$	$15,25 \pm 1,71$	1,0

Bereich der großen Deformationen und des Kapselbruchs

Im Bereich großer Deformationen werden zwei Arten von Kapseldeformationen ausführlich behandelt. Während der erste Kapseltyp eine kontinuierliche, langsame Deformation bis zum Kapselbruch darstellt, erfolgt beim zweiten ein rascher Kapselbruch.

Für den ersten Mikrokapseltyp erfolgt außerhalb von LVE ein kontinuierlicher Übergang von der nicht-linearen Viskoelastizität zu der kompletten Membranzertsörung, der sich in einer starken Zunahme der Kapseldeformation (Abb. 4-44, Knick der Kurve) äußert.

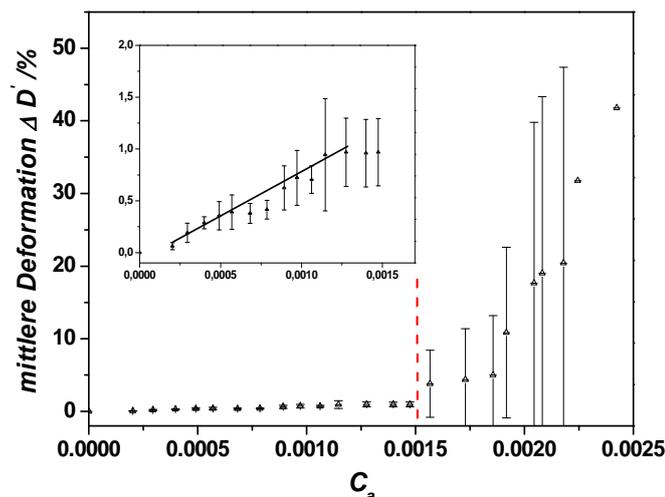


Abb. 4-44: Abhängigkeit der mittleren Deformation von der Kapillarzahl ($c_{OTS} = 0,1\ mM$; $\Gamma = 3\text{Moleküle}/\text{nm}^2$).

Die nach dem Knick auftretenden großen Standardabweichungen beruhen auf einer nicht elliptischen Deformation, einer unterschiedliche Kapselform (Abb. 4-45: e) und dem unterschiedlichen Deformationsgrad nach dem Auftreten des Netzwerkbruchs. In Abb. 4-44 ist die Abhängigkeit der

mittleren Deformation mehrerer Mikrokapselfen von der Kapillanzahl C_a dargestellt. Zur Berechnung der Kapillanzahl anhand der Gleichung (2.33) wird der berechnete Young-Modul laut Tabelle 4-4 eingesetzt. Eine Auftragung gegen die Kapillanzahl wurde vorgenommen, da diese eine Berücksichtigung der Kapselradien und somit einen Vergleich mehrerer Kapseln ermöglicht.

Unter dem Einfluss der steigenden hydrodynamischen Kräfte erfolgt eine stärkere Kapseldeformation mit einem Netzwerkbruch ursprünglich im Bereich der Kapselpole (Abb. 4-45, b)). Aufgrund der Membranrotation ändern diese Stellen ständig ihre Position und bewegen sich weiter zur Kapselmitte (c). Die kritische Kapillanzahl C_a beträgt für diese Kapseln $C_a = 0,0019$. Bei einigen Kapseln sind bei steigender Deformation wenige kleine Falten in der mittleren Kapselregion zu sehen (d). Dabei weicht die Kapselform stark von der eines Ellipsoids ab (d und e). Mit weiterer Erhöhung der Scherkräfte wird eine kontinuierliche, langsam zunehmende Deformation beobachtet, die mit einer weiteren Kapselverlängerung einhergeht.

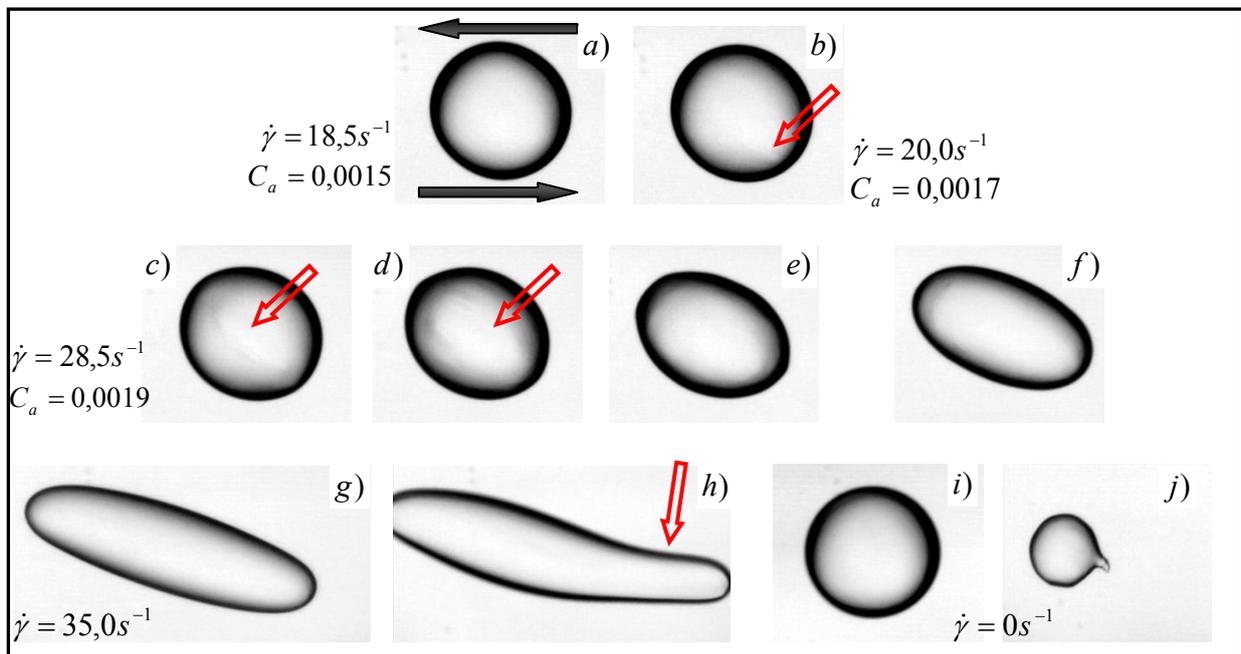


Abb. 4-45: Kapselbruch einer Polysiloxanmikrokapselfen ($C_{OTS} = 0,1 \text{ mM}$; $d = 324 \text{ }\mu\text{m}$).

Bei Scherraten über 35 s^{-1} ($C_a = 0,003$) findet der Übergang von der ellipsoidalen zur sigmoidalen Form (g) statt. In diesem Punkt ist die Membran aufgrund der sehr großen Deformationen (über 30 %) komplett zerstört. Die Kapselform und der Deformationsgrad werden durch die Flüssigkeitsphase und die Membranteile an der Kapseloberfläche bestimmt. Mit weiterer Erhöhung der Scherrate tritt die Ausbildung von Staupunkten und anschließend eine Kapselteilung ein (g und h). Der Kapselbruch erfolgt ähnlich wie bei mit geringeren OTS-Konzentrationen hergestellten Mikrokapselfen. Allerdings wird mit Zunahme der Membranelastizität bzw. der Membrandicke die Bildung der Staupunkte zur Kapselmitte verschoben (h) wie für die Kapsel mit einem größeren Viskositätsverhältnis. Aufgrund der größeren Membrandicke werden die in Richtung der Staupunkte verschobenen Membranteile an den Kapselenden dicht gepackt. Dadurch können große Bereiche der Kapselenden belegt werden und die Bildung der verengten Regionen wird zur Mitte der Kapsel verschoben.

Bei der zweiten Art von Kapseln mit einem linearen Deformationsverlauf und größeren Werten der maximalen Deformation wird ein unterschiedliches Deformationsverhalten bis zum Kapselbruch beobachtet (Abb. 4-47: a und b). Die Abhängigkeit zwischen der Deformation und der C_a bleibt linear bis zum Kapselbruch (Abb. 4-47: a und b). Die Standardabweichungen resultieren aus den unterschiedlichen mittleren Deformationswerten, die durch die Abweichungen in den Oszillationsamplituden bedingt sind.

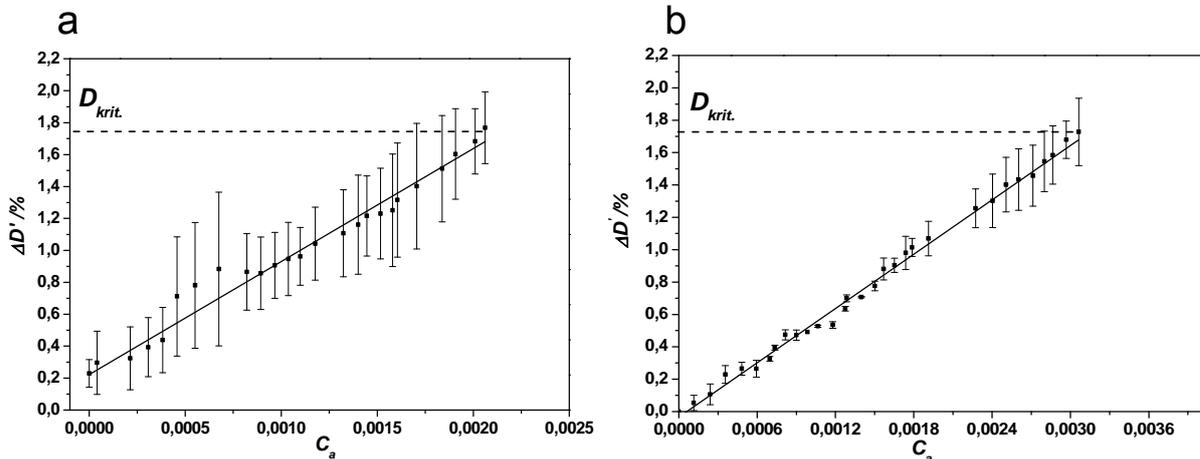


Abb. 4-46: Deformation in Abhängigkeit der Kapillarzahl ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$ ($\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$); $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$ ($\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$)).

Bei höheren Kapillarzahlen ist zusätzlich eine erhöhte Kapselschwingung vor dem Bruch zu beobachten. Im Gegensatz zu den anderen Mikrokapseln folgt ein Kapselbruch mit deutlich ausgeprägten Spitzen (Abb. 4-47, b). Diese besitzen eine andere Krümmung als die Strömungsrichtung (b). In diesen stark deformierten Bereichen der Kapselspitzen treten die ersten Brüche auf. Innerhalb von Sekunden erfolgt eine rasche Kapselverlängerung zu einer langgezogenen Struktur (e), die mit einer kompletten Membranzerstörung verbunden ist. Eine Kapselteilung erfolgt entweder gleichzeitig an beiden Enden oder nur auf der einen Seite. Dabei gelangen die Teile schnell auf die Kreislinien der entgegengesetzten Strömung.

Die Vorgänge vor dem Kapselbruch und die Bildung von Krümmungsspitzen wurden theoretisch von E. Lac und D. Barthès-Biesel^[29,32] berechnet. Die numerischen Ergebnisse sind in Abb. 2-24 illustriert. Experimentell sind keine Ergebnisse außer eine Studie für den Bruch von Nylonkapseln bei kleinem Viskositätskontrast von $\lambda = 0,0038$ mit einer ähnlichen Spitzenbildung bekannt^[7]. Das Verhalten vor Kapselbruch wurde analytisch mit Ausbildung von Kompressionsbereichen im Bereich der Kapselspitzen infolge der negativen Werte der Hauptspannungen erklärt^[137].

Zurzeit fehlen andere experimentelle Ergebnisse aufgrund der hohen Resistenz der Kapselmembranen oder der nicht ausreichend großen Scherkräfte für eine Kapselzerstörung.

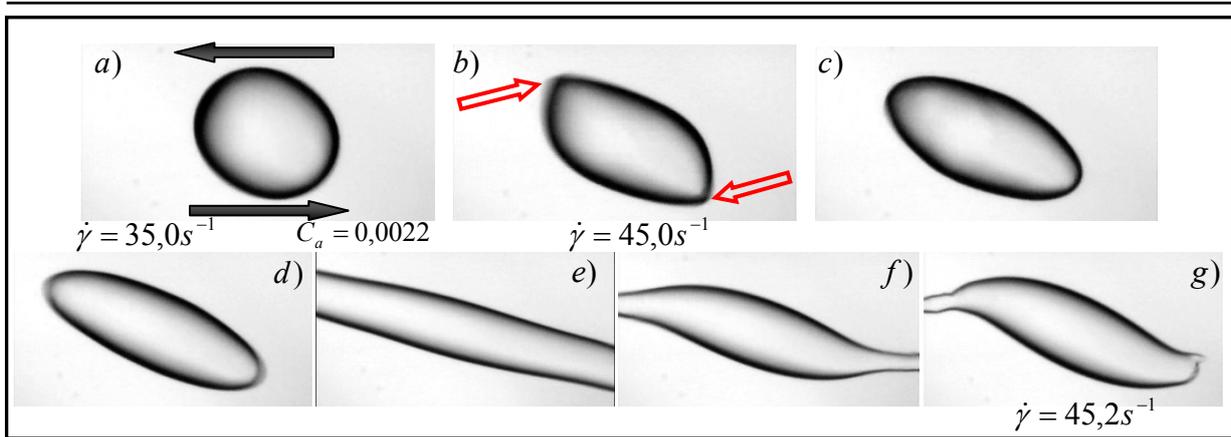


Abb. 4-47: Deformation und Bruch einer Polysiloxankapsel ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$; $\lambda = 0,0012$).

Obwohl die theoretischen Beschreibungen im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen ($\lambda = 0,0012$) für ein Viskositätsverhältnis von $\lambda = 1$ berechnet wurden, ist ein sehr ähnliches Deformationsverhalten festzustellen. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Silankonzentrationen zeigt, dass die mit 0,2 mM und 0,4 mM die Bildung von Spitzen aufweisen. Mit Erhöhung der OTS-Konzentration ist mehr eine langsame, kontinuierliche Deformation bis zum Bruch ausgeprägt.

Bei der höchsten OTS-Konzentration verläuft die Deformation für sehr kleine Scherraten bis $C_a = 0,0008$ (Abb. 8-11: b, Anhang) nahezu konstant. Dies deutet auf eine kleine Deformation und Taumelbewegungen im Scherfeld aufgrund der höheren Membranelastizität (Tabelle 4-4) hin. Danach nimmt die Deformation mit weiter steigender Scherrate bis zur Deformation $D_{max} = 0,9 \%$ zu. Die Zunahme der Streuungen der Werte mit Erhöhung der Silankonzentration beruht auf unterschiedlichen Amplituden der Kapselformoszillation, die einen Hinweis für den steigenden Unterschied in der Membranstruktur und Netzwerkdefekte liefert.

Orientierungsdynamik

Die Orientierungsdynamik der mit höheren Silankonzentrationen hergestellten Mikrokapseln unterscheidet sich stark im Vergleich zu den reinen Emulsionstropfen und bei niedriger Silankonzentration hergestellten Kapseln (Abb. 4-35). Aufgrund der hohen Elastizität der Polymermembran ist die Kapseldeformation erschwert und es kann keine elliptische Deformation erreicht werden. Für Kapillarzahlen kleiner als 0,002 nimmt der Anstellwinkel Werte zwischen 5° und 15° an. Mit Erhöhung der Scherrate und der leichten Zunahme der Kapseldeformation erreicht der Winkel einen konstanten Wert, der kleiner als die theoretisch berechneten Winkel von 45° ist. Dieser Plateauwert variiert für die verschiedenen Silankonzentrationen zwischen 25° und 35° .

In Abb. 4-48 sind die mittleren Anstellwinkel für die OTS-Konzentrationen 0,1 mM und 0,2 mM dargestellt. Die Auftragungen für die restlichen Konzentrationen befinden sich im Anhang (Abb. 8-12). Die theoretische Orientierung wurde für Kapseln mit rein elastischen Membranen und einer vernachlässigbaren Biegesteifigkeit berechnet^[27]. Membranen mit viskoelastischen Eigenschaften können aufgrund des Einflusses der Viskosität der Membran kleinere Werte aufweisen.

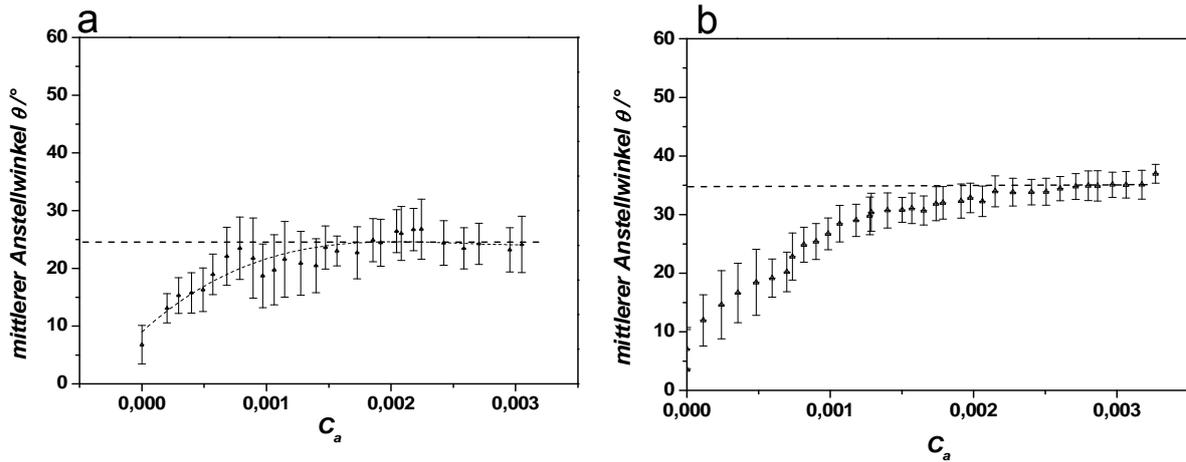


Abb. 4-48: Mittlere Anstellwinkel für unterschiedliche Silankonzentrationen (a) 0,1 mM, b) 0,2 mM.

Die hier untersuchten Polysiloxanmikrokapseln besitzen sehr hohe Elastizitäten sowie eine geringe messbare Viskosität. Abweichungen zu den theoretisch berechneten Werten sind aus diesen Gründen zu erwarten. Für Polyamidmikrokapseln mit viskoelastischen Membranen wurden experimentell auch kleinere Anfangsanstellwinkel erhalten. Im Gegensatz zu den hier untersuchten Polysiloxanmikrokapseln wurde eine Abnahme mit steigender Scherrate festgestellt^[9]. Die konstante Orientierung der Polysiloxanmikrokapseln bis zum Kapselbruch ist hier eine Folge des sehr kleinen Deformationsgrades der Kapseln, der aus der Anwesenheit von relativ kurzen effektiven Ketten und hohen Vernetzungsdichten resultiert.

- Abhängigkeit von der Polymerisationszeit

Mit scherrheologischen Messungen für geringe Silankonzentrationen wird den konstanten Verlauf der Elastizität nach Bildung eines Polymernetzwerks für mehrere Stunden bestätigt. Ähnliche Untersuchungen des Kapseldeformationsverhaltens in Abhängigkeit der Polymerisationszeit können bei den rheoskopischen Messungen durchgeführt werden. Die für Polymerisationszeiten von 3 Stunden berechneten Young Modulen E_s (Gleichung (2.38)) sind in Tabelle 4-5 dargestellt.

Tabelle 4-5: Young Module für $t_{\text{polymerisation}} = 3$ Stunden.

c_{OTS}/mM	$E_s/N/m$
0,1	$1,43 \pm 0,22$
0,2	$1,33 \pm 0,21$
0,4	$1,59 \pm 0,30$
0,6	$0,74 \pm 0,24$
1,0	$0,15 \pm 0,01$

Die Elastizitäten im Konzentrationsbereich von 0,1 mM bis 0,4 mM unterscheiden sich geringfügig von diesen für 1 Stunde Polymerisationszeit. Dies bestätigt die Annahme, dass nach der Bildung einer Membran keine weitere Polymerisation stattfindet.

Allerdings sind die Elastizitäten für die zwei höchsten Konzentrationen von 0,6 mM und 1 mM wesentlich kleiner. Diese weisen auf eine Abnahme der Elastizität der gebildeten Membranen mit der

Zeit und eintretenden Abbauprozessen hin. Die Rauigkeit der Kapseloberfläche nimmt dabei stark zu, was auf die Bildung von dickeren Membranen (Abb. 4-49) hinweist.

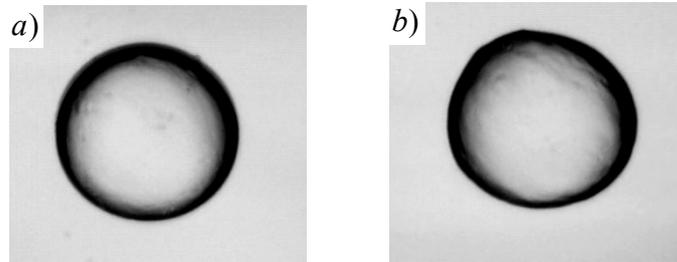


Abb. 4-49: Polysiloxanmikrokapseln nach 3 Std. Polymerisation a) $c_{OTS} = 0,6$ mM, $d = 298$ μm ; b) $c_{OTS} = 1,0$ mM, $d = 315$ μm .

Diese Beobachtungen sind der aus den scherrheologischen Messungen der ebenen Membranen gemessenen zeitlichen Zunahme der Elastizität mit anschließenden Netzwerkabbauprozesse sehr ähnlich. Allerdings werden diese erst bei höheren Grenzflächenkonzentrationen beobachtet.

Auf der anderen Seite können aufgrund der steigenden Elastizität viel steifere Membranen mit einem sehr kleinen Bereich der reversiblen Deformationen gebildet werden. Dieser kann leicht bei der Übertragung im Spalt überschritten werden und zu irreversiblen Deformationen der Membran vor der Messung führen. Als Folge werden kleinere Werte für E_s berechnet. Messungen für noch längere Polymerisationszeiten können aufgrund der Kapselverformung als Resultat von Sedimentations- bzw. Adhäsionsprozessen nicht durchgeführt werden.

Mikrokapseln mit noch höheren OTS-Konzentrationen konnten nicht untersucht werden. Die mit einer Grenzflächenkonzentration über $\Gamma = 30$ Moleküle/nm² gebildeten Polysiloxanmikrokapseln zeigten eine sehr raue Oberfläche und starke Abweichungen von der Kugelform.

4.5.1.2 Lösungsmittelwassergehalt $0,0127 \pm 0,0045$ %

- Abhängigkeit von der Silankonzentration

- Herstellung aus der Verdünnungsreihe ($c_{OTS} = 1$ mM)

Der Einfluss des Wassergehaltes wird anhand der Untersuchungen von Kapseln mit Silankonzentrationen von 0,2 mM und 0,4 mM festgestellt. Der Verlauf der Deformation in Abhängigkeit von der Scherrate ist für die beiden Konzentrationen linear. Er ähnelt dem Verlauf eines Tropfens (Abb. 4-50: a) und der Kapseln mit geringen Silankonzentrationen (Kapitel 4.5.1.1).

Die Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluss des erhöhten Wassergehaltes auf die Bildung von Aggregaten in der Stammlösung. Bei der Herstellung der Lösungen mittels einer Verdünnungsreihe können Abweichungen in der berechneten Konzentration aufgrund der vorzeitigen Aggregation von Molekülen in der Lösung auftreten. Aus diesem Grund sind viele Aggregate in der verdünnten Lösung vorhanden. Die Bildung von Membranen mit kleinen Elastizitäten ist sehr ähnlich der von ebenen Membranen für den gleichen Wassergehalt. Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung bestätigen die Bildung von unterschiedlich großen Aggregaten mit einer sehr breiten Verteilung (Abb.

8-10, Anhang). Nur wenige Lösungen konnten innerhalb von einigen Minuten aufgrund der schnell zunehmenden Größe und Polydispersität gemessen werden. Eine Untersuchung der Stammlösung von 1 mM war nicht möglich.

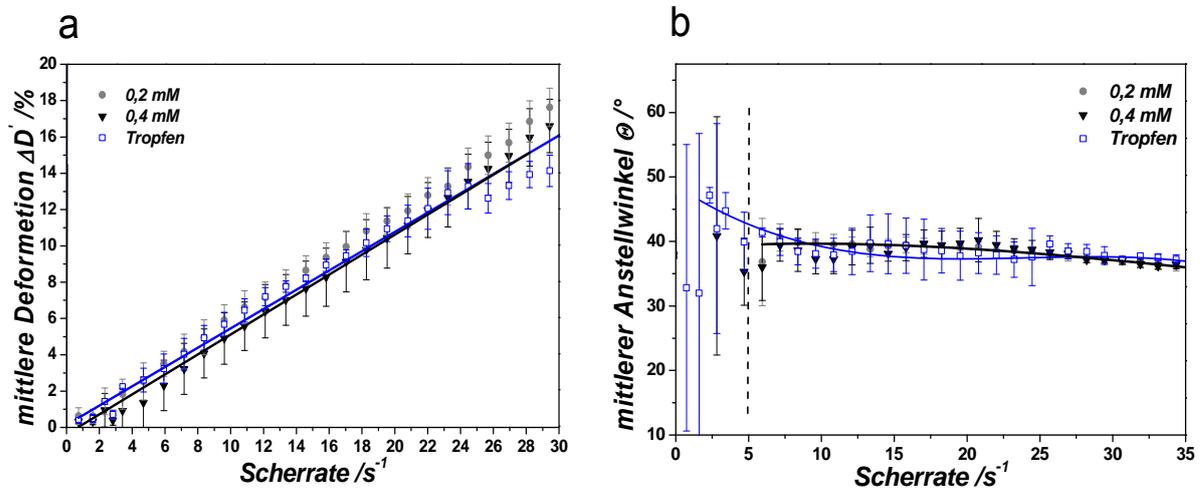


Abb. 4-50: Vergleich der mittleren Deformation ΔD (a) und des mittleren Anstellwinkels θ von der Scherrate (b) ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$ und $0,4 \text{ mM}$, $\lambda = 0,0012$).

Es wurden auch keine Form- oder Anstellwinkeloszillationen beobachtet, die die Bildung einer Membran eindeutig bestätigen können. Die Deformationskurve der Kapsel verläuft für Deformationen bis 1 % mit einer geringen Steigung, jedoch ist eine Berechnung der Elastizitäten hier aufgrund der wenigen Punkte nicht sinnvoll.

Keine Indizien zur Membranbildung sind auch im Orientierungsverhalten zu finden (Abb. 4-50: b). Die Unterschiede bei sehr kleinen Scherraten sind aufgrund der wenigen Punkte nicht aussagekräftig. Die Orientierung von ca. 40° wird für Scherraten bis ca. 25 s^{-1} konstant gehalten. Eine geringfügige Abnahme des Orientierungswinkels für Scherraten über 30 s^{-1} ist eine Folge der großen Deformationen und des Übergangs zur sigmoidalen Form. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass hier Membranen mit sehr geringen Elastizitäten gebildet werden, die bei sehr kleine Scherraten vermutlich zerstört werden.

– Direkte Herstellung der Lösungen

Aufgrund des Einflusses des Wassergehaltes auf die Konzentration werden die gewünschten OTS-Konzentrationen direkt hergestellt. Es müssen allerdings die Abweichungen in den Konzentrationen zu den wasserfreien Lösungen bei dieser Herstellungsart berücksichtigt werden.

Unter diesen Bedingungen konnten auch nahezu kugelförmige Mikrokapseln für alle verwendeten Konzentrationen erhalten werden (Achsenverhältnis $a = 0,96 - 0,97$). Der größte Teil der hergestellten Mikrokapseln ist durch ein neues Deformations- bzw. Orientierungsverhalten gekennzeichnet.

Die Abhängigkeit zwischen der Deformation und der Scherrate ist im Bereich kleiner Scherraten konstant und zeigt den in Abb.4-51 (vergrößerte Abbildung, (I)) dargestellten Verlauf.

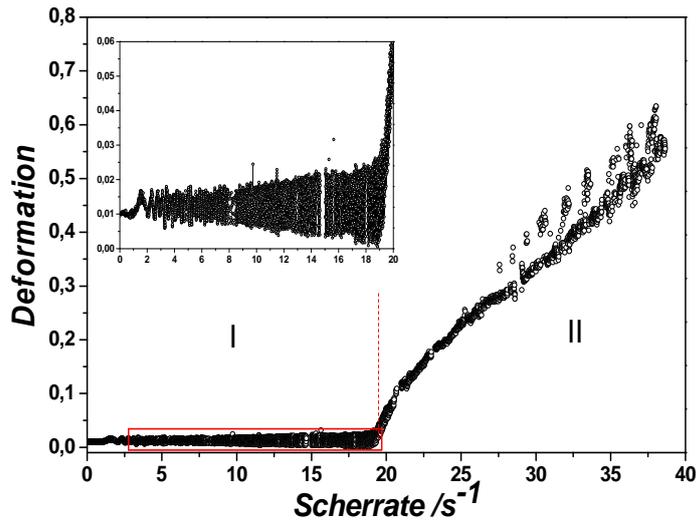


Abb. 4-51: Deformation einer Polysiloxanmikrokapsel ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $d = 300 \mu\text{m}$).

In diesem Bereich sind relativ große Formoszillationen (steigende Breite der Kurve) zu sehen. Im Gegensatz zu den Kapseln mit dem niedrigen Wassergehalt des Lösungsmittels nimmt die Amplitude der Formoszillation mit steigender Scherrate stark zu. Erst beim Erreichen einer bestimmten Scherrate erfolgt eine lineare Deformationszunahme (im zweiten Teil der Kurve) mit steigender Scherrate.

Analog zu den mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellten Kapseln wird zuerst die erwartete Kapseldeformation im Scherfeld unter Berechnung der unbekanntenen X-Achse überprüft. Ähnlich wie bei den anderen Mikrokapseln findet eine Deformation nur in Richtung des Strömungsfeldes statt, was den konstanten Verlauf der X-Achse bestätigt. Die Haupt- bzw. Nebenachsen oszillieren ebenfalls um einen nahezu konstanten Mittelwert. Die Formdeformation und die Oszillationen nehmen dabei mit steigender Scherrate stark zu (Abb. 4-52).

Im Gegensatz zu den konstanten, sinusoidalen Oszillationen im „Schwingungsbereich“ (Kapitel 4.5.1.1), wird hier eine starke Vergrößerung der Oszillationsamplituden mit weiter steigender Scherrate zu (Abb. 4-52. a). Während für kleine Scherraten eine nicht symmetrische Oszillation mit kleiner Amplitude zu finden ist (c), nehmen für große Scherraten die Oszillationsamplituden der Achsenlängen zu (d - 2). In diesem Bereich großer Kapsel­fluktuationen (ca. 17 s^{-1} (3 - b)) weisen die Achsen in bestimmten Punkten sogar Überschneidungen auf. Diese Beobachtung lässt auf Deformation mit gleich großen Achsenlängen schließen, die der einer Kugel entsprechen. Sehr ähnliche Fluktuationen sind theoretisch von rein viskosen Membranen ^[132] und für Vesikel berechnet worden ^[121].

Eine weitere Erhöhung der Schergeschwindigkeit bewirkt eine ellipsoide Kapsel­deformation und einen merkbaren Unterschied zwischen den beiden Achsenlängen (e-4).

4. Ergebnisse und Diskussion

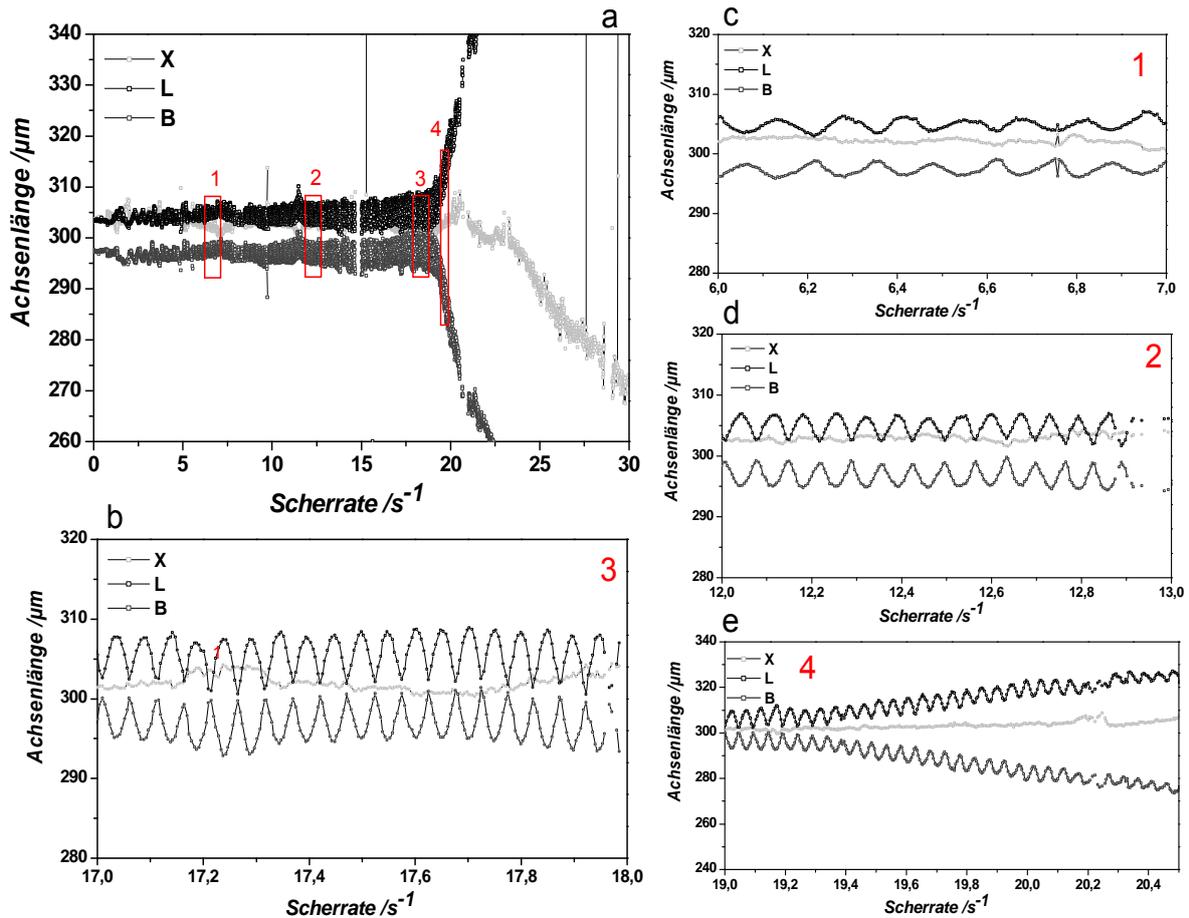


Abb. 4-52: Achsenoszillationen für unterschiedliche Scherraten ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $d = 300 \text{ }\mu\text{m}$).

Für Scherraten über $\dot{\gamma} = 22 - 25 \text{ s}^{-1}$ sind keine Oszillationen mehr zu finden, was auf den kompletten Zusammenbruch des Netzwerks hinweist. Diese sehr komplexe Deformations- bzw. Orientierungsdynamik der Kapseln wird weiter anhand einer engen Korrelation zwischen der Kapseldeformation und -orientierung ausführlich erläutert.

Die bei dieser Herstellungsart erhaltenen Mikrokapseln sind sehr geringfügig deformierbar und taumeln unter dem Einfluss des Rotationsanteils des Feldes bei geringen Schergeschwindigkeiten. Diese Bewegungsart ist als „*Taumeln*“ („*tumbling motion*“, TU) definiert (Abb. 4-53: a und b) und von kleinen Formfluktuationen begleitet. Für ellipsoide Kapseln sind sowohl theoretische^[30,31] als auch numerische Berechnungen in der Literatur für diese Kapseldynamik zu finden^[4,34,37,168]. Die experimentellen Ergebnisse sind jedoch nicht bekannt. Obwohl Polysiloxanmikrokapseln sehr geringe Abweichungen von der Kugelform aufweisen, sind diese aufgrund ihrer hohen Elastizität und dadurch kleinen Deformierbarkeit deutlich zu sehen. Aufgrund der breiten Aggregatgrößenverteilung bei dieser Lösungsvorbereitung sind die Membranen vermutlich viel dicker und weisen unterschiedlich dicke Regionen im Vergleich zu den mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellten Kapseln auf. Untersuchungen des Wassergehalt-Einflusses auf die OTS-Polymerisation auf festen Trägern haben belegt, dass die Dicke der Polymerfilme mit zunehmender Wasserkonzentration steigt^[77]. Durch die Absorption der Aggregate aus der Lösung ist zusätzlich eine Bildung von nicht homogenen Membranen, die viele Defekte aufweisen, begünstigt. Es konnten für diese Herstellung nicht

vergleichbare scherrheologischen Messungen durchgeführt werden, da eine direkte Herstellung der Silanlösungen mit so eine geringen Konzentration nicht möglich ist.

In diesem Bereich kann keine Membranrotation aufgrund der nicht ausreichend großen hydrodynamischen Kräften erfolgen und die Kapseln rotieren^[147,168]. Die Taumelbewegung wird mit einer wechselnden Orientierung zwischen -90° und $+90^\circ$ charakterisiert. Dadurch, dass die Kapsel keinen Festkörper darstellt, werden begleitend geringe Fluktuationen der Kapseloberfläche beobachtet (Abb. 4-53: a, Deformationskurve). Mit steigender Scherrate bis $9,2 \text{ s}^{-1}$ bleibt die Anstellwinkelamplitude konstant, lediglich ihre Frequenz nimmt zu. Die Formoszillation dagegen zeigt eine Zunahme sowohl der Amplitude als auch ihrer Frequenz. Die Bestimmung des genauen Punktes, an dem eine Membranrotation auftritt, war aufgrund der Schwierigkeiten beim Aufbringen von ausreichend großen Tracerpartikeln auf der dünnen Kapselmembran nicht möglich. Eine Detektierung von kleinen Latexpartikeln erwies sich als nicht ausreichend für eine qualitative Auswertung der Membranfrequenz. Die großen Partikel dagegen können Risse in der Membran verursachen.

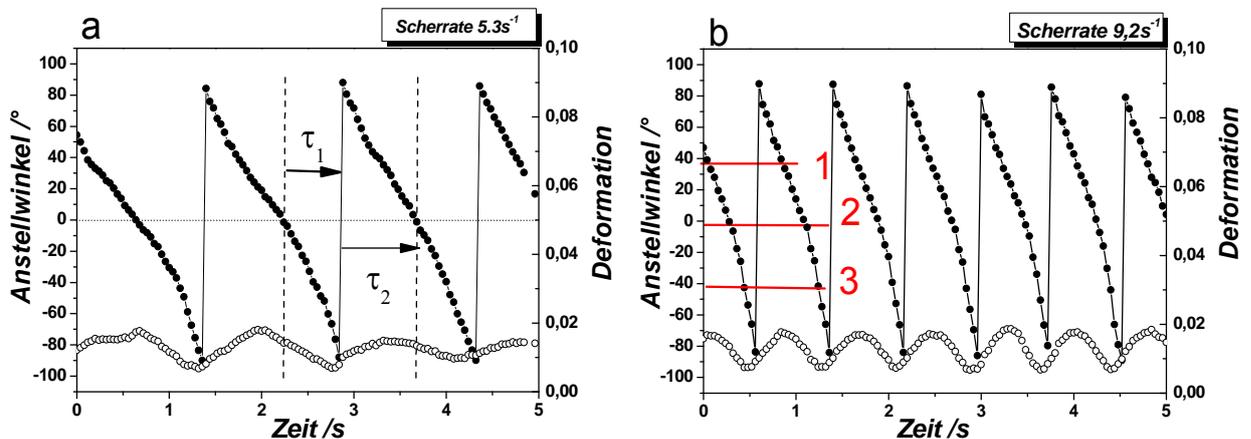


Abb. 4-53: Taumelbewegungen a) $\dot{\gamma} = 5,3 \text{ s}^{-1}$; b) $\dot{\gamma} = 9,2 \text{ s}^{-1}$ (1 - maximale Deformation; 2 - mittlere Deformation; 3 - minimale Deformation, Deformation (\circ), Anstellwinkel (\bullet); $c_{\text{OTS}} = 0,2 \text{ mM}$).

Die Taumelbewegung der Kapsel im Bereich der kleinen Scherraten zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit den theoretischen Beschreibungen und numerischen Simulationen für ellipsoide, elastische Kapseln. Abb. 4-54 ist die Kapselform beim „Taumeln“ (TU) dargestellt.

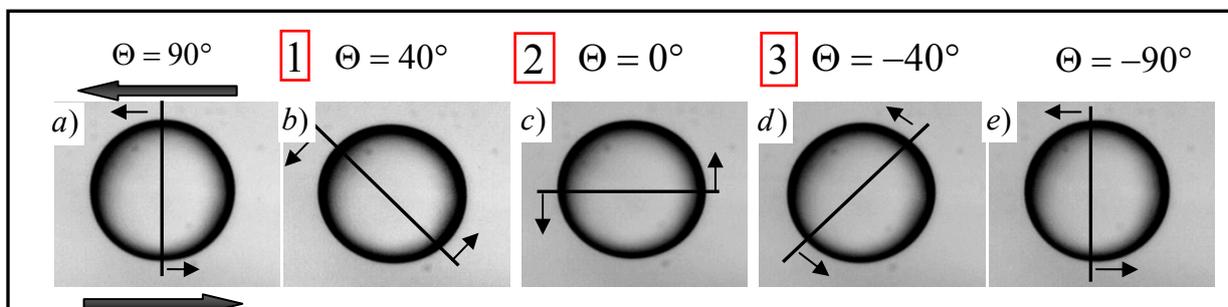


Abb. 4-54: Kapselrotation beim „Taumeln“ für die konstante Scherrate $\dot{\gamma} = 9,2 \text{ s}^{-1}$ ($c_{\text{OTS}} = 0,2 \text{ mM}$, $d = 300 \mu\text{m}$).

Die Korrelation zwischen der Deformationsamplitude und der Kapselorientierung verdeutlicht, dass die Kapseln bei einer Position von -40° am wenigsten deformiert sind. Bei einer Orientierung auf ca. $+40^\circ$

(Abb. 4-54: 1) weist die größte Deformationsamplitude auf die größte Formänderung auf. Das Amplitudenmaximum der Deformation (von ca. 2 %) überschreitet die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs der Kapselmembranen und kann zum Auftreten irreversibler Deformationen führen. Dabei erfolgt eine zusätzliche Kapseldeformation. Bei weiterer Drehung auf ca. 0° (2) nimmt die Deformationsamplitude wieder ab. Die Kapsel rotiert weiter und erfährt bei ca. -40° ihre kleinste Deformation. Die Längsachse ist hierbei gegen die Richtung des Feldes orientiert und das Feld versucht, die ellipsoidale Kapsel wieder senkrecht zu stellen.

Eine wichtige Beobachtung ist die asymmetrische Oszillation des Anstellwinkels, die auch für ellipsoidale Partikel mit unterschiedlichem Viskositäts- und Achsenverhältnis numerisch von Bagchi et al. berechnet wurde^[34]. Um die Asymmetrie des Anstellwinkels zu beschreiben, führen Bagchi für den TU-Bereich die Zeiten τ_1 und τ_2 ein, in der der Anstellwinkel negativ bzw. positiv ist. Die Asymmetrie kann durch das Verhältnis τ_2/τ_1 definiert werden. Die experimentellen Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse, dass sich die Kapseln bezüglich ihrer Hauptachse in die entgegengesetzte Richtung des Strömungsfeldes schneller $\tau_2 > \tau_1$ (Abb. 4-53. a) bewegen. Das daraus resultierende Verhältnis von $\tau_2/\tau_1 = 1,33$ steht im Einklang mit den numerischen Berechnungen und bestätigt somit nicht die Theorie von S. R. Keller und R. Skalak, die ein konstantes Verhältnis von 1 postulierten^[31].

Mit Erhöhung der Scherkräfte wird eine „Schwingungs“-Bewegung (SW) der Kapseln mit positiven Werten des Anstellwinkels vorgeschlagen. Der Übergang zu diesem Bewegungsmodus erfolgt anhand des von J. M. Skotheim und T. W. Secomb postulierten Übergangsbereichs („Intermittent“, IN), der mit alternierenden Taumel- und Schwingungsbewegungen charakterisiert wird^[30]. Sui et al. haben in ihren Simulationen einen ähnlichen Bereich detektiert, konnten aber anhand der wenigen Ergebnisse die Existenz dieses Bereichs nicht bestätigen^[37]. Experimentelle Studien von ellipsoidalen Kapseln, die die Existenz eines solchen Bereichs bestätigen, sind nicht publiziert.

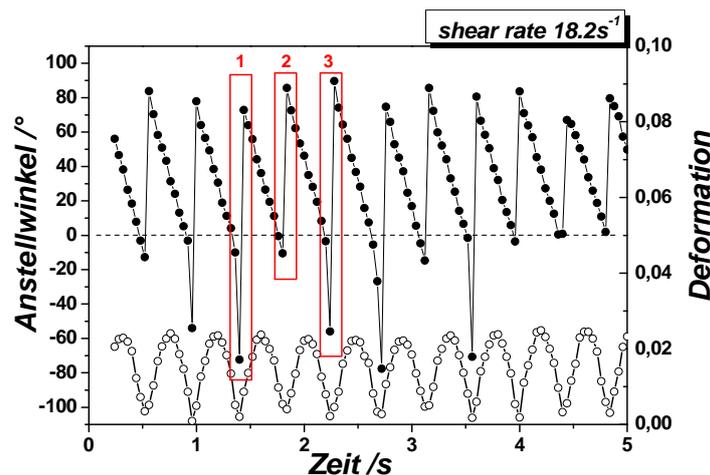


Abb. 4-55: Orientierung und Kapseldeformation im Übergangsbereich zwischen „Taumeln“ und „Schwingen“ (Deformation (○), Anstellwinkel (●); $c_{OTS} = 0,2mM$).

Für die hier untersuchten Polysiloxanmikrokapseln wird ein Übergang zwischen dem Taumel- und Schwingungsbereich festgestellt. In diesem Bewegungsmodus werden Taumel- bzw.

schwingungsähnliche Oszillationen beobachtet. Die taumelähnlichen Oszillationen variieren zwischen -50° und $+70^\circ$ bzw. -70° und $+90^\circ$ (Abb. 4-55: 1, 3). Für die schwingungsähnlichen Oszillationen sind Winkeln zwischen -10° und $+70^\circ$ (Abb. 4-55: 2) ermittelt worden. Die Zahl und Abwechslung der Oszillationen ist dabei immer unterschiedlich. Zwischen den einzelnen Halbumdrehungen treten immer einige Schwingungsbewegungen auf.

In diesem Bereich werden die Werte von $-\pi/2$ bzw. $+\pi/2$ nicht erreicht und die Kapseln können keine vollständige Umdrehungsbewegung durchführen. Die komplizierte Kapseldynamik im Übergangsbereich kann mit Hilfe der in Abb. 4-56 dargestellten Bilder erklärt werden.

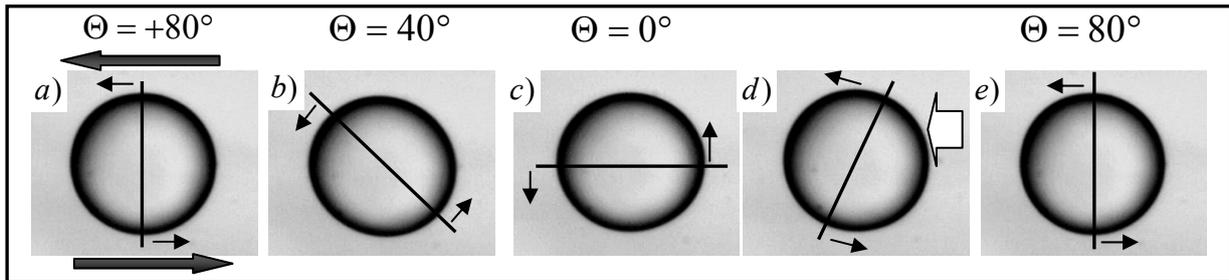


Abb. 4-56: Deformations- und Orientierungsdynamik einer Mikrokapsel im Übergangsbereich.

Beim „*Taumeln*“ startet die Orientierung bei ca. $+80^\circ$ in Richtung der kleineren Winkel. Ihre größte Deformation erfährt die Kapsel bei ca. $+40^\circ$ (b) mit nachfolgender Drehung auf ca. 0° (c). Diese Bewegung ist gleich der beobachteten Orientierung in der Taumel-Region. Der weitere Verlauf beschreibt aber nicht die nachfolgende Orientierung auf -40° , sondern eine schnelle Orientierung auf die ursprünglichen 80° aufgrund der durch die große Kompression auftretenden Formdeformation (e). Ein deutliches Zeichen für die auftretenden großen Formdeformationen liefern die Deformationsoszillationsamplituden, die in diesem Bereich die größten Werte besitzen (Abb. 4-55). Teilweise sind ihre Maxima größer als der Wert der berechneten maximalen Deformation D_{max} . Die Minima zeigen Werte in der Nähe von 0 an, die auf gleiche Achsenlängen und Erreichen einer Kugelform zurückzuführen sind (d). Beim Übergang zu den schwingungsähnlichen Oszillationen erfährt die Kapsel eine noch größere Deformation und wird stationär orientiert.

Diese experimentellen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den analytischen Berechnungen von Skotheim-Secomb und den numerischen Simulationen von Sui et al. für die Existenz eines Übergangsbereichs überein. Allerdings werden keine alternierenden reinen Taumel und Schwingungsbewegungen festgestellt. Eine ähnliche der hier beobachteten Kapselorientierung mit Anstellwinkeln zwischen ca. -27° und $+47^\circ$ finden Bagchi et al. in ihren Simulationen bei einem höheren Viskositätskontrast von $\lambda = 7$.

Der Übergangsbereich dauert einige Sekunden und tritt für unterschiedliche Mikrokapseln innerhalb einer Konzentration sowie für verschiedene Konzentrationen bei Scherraten im Bereich zwischen $7,0 \text{ s}^{-1}$ und 20 s^{-1} ein. Der Grund dafür liegt in der Struktur der aufgebauten Polysiloxannetzwerke. Aufgrund der vorzeitigen Aggregatbildung in der Bulklösung steigen die Inhomogenität und die Zahl von Defekten in der Membran. Es kommt zur Bildung von unterschiedlich dicken Stellen (Abb. 4-57). Die nicht homogene Struktur der Membran wurde durch Kryo-TEM Messungen belegt. Die Aufnahmen zeigen ca. 100 nm große Aggregate auf der Kapseloberfläche. Aufgrund der sehr

4. Ergebnisse und Diskussion

aufwendigen Vorbereitung und Durchführung der Mikroskopiemessungen konnten nur wenige Membranen dieser Art untersucht werden (Kapitel 3.3.5.4).

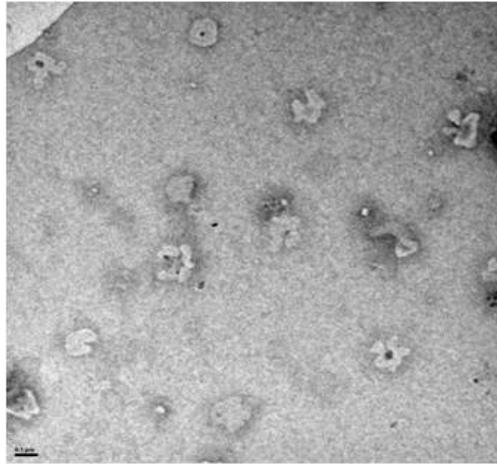


Abb. 4-57: Kryo-TEM Aufnahme der Polysiloxanmembran (Skalierung = 100 nm; $c_{\text{Wasser}} = 0,0127 \pm 0,0045 \%$; $c_{\text{OTS}} = 0,4 \text{ mM}$).

Mit steigender Scherrate bzw. Kapseldeformation werden die Kapsel auf positive Anstellwinkel im Bereich zwischen 0° und 80° orientiert (Abb. 4-58: a). Eine kontinuierliche Abnahme der Amplitude der Anstellwinkel zwischen 20° und 40° tritt mit weiterer Zunahme der Scherrate auf (b).

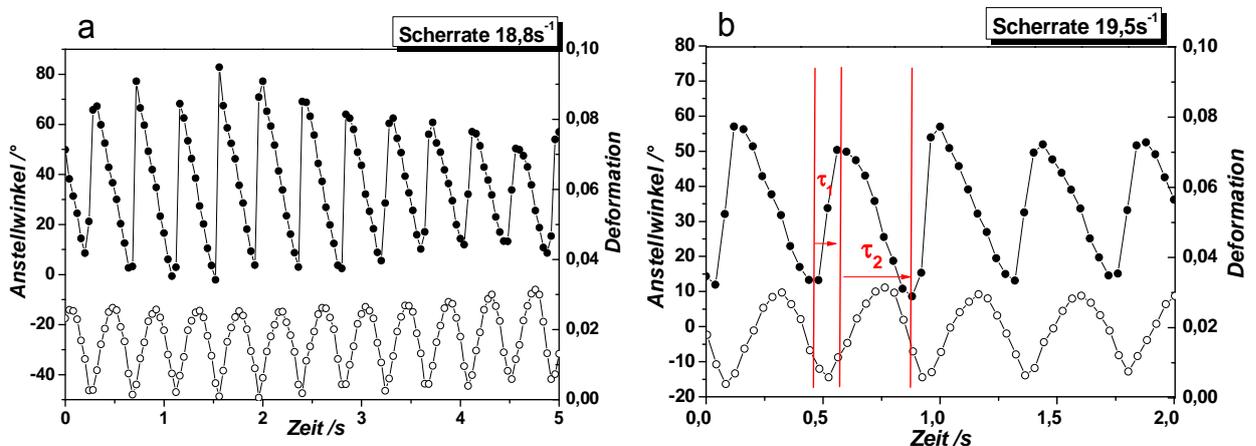


Abb. 4-58: Korrelation zwischen der Deformation (\circ) und dem Anstellwinkel (\bullet) für den Schwingungsbereich (SW) für unterschiedliche Scherraten ($c_{\text{OTS}} = 0,2 \text{ mM}$).

Dieser Bereich ist der „Schwingungs“-Bewegung („*swinging*“, SW) (Abb. 4-59) sehr ähnlich. Für diesen positiven Bereich werden die Zeiten folgendermaßen definiert: τ_1 die benötigte Zeit zum Erreichen des Amplitudenmaximums und τ_2 vom maximalen Amplitudenwert bis zum Minimum. Das Verhältnis $\tau_2/\tau_1=3$ steigt im Schwingungsbereich weiter. Dies deutet auf Beibehalten der schnellen Bewegung in der Strömung in entgegengesetzter Richtung hin. Bagchi et al. postulieren als Erklärung eine viel schneller erfolgende Kapselverlängerung anstelle einer Kompression.

Eine weitere Zunahme der Scherrate bzw. der Deformation bewirkt irreversible Deformationen und eine fortgeschrittene Membranzerstörung. Im Gegensatz zu den Kapseln mit niedrigem

4. Ergebnisse und Diskussion

Lösungsmittelwassergehalt nimmt die maximale Deformation viel geringere Werte an. Das Ende des linear-viskoelastischen Bereichs liegt innerhalb des Übergangsbereichs.

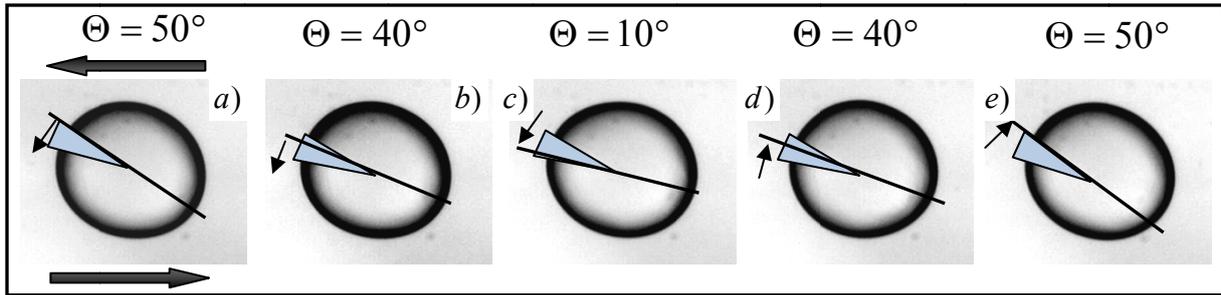


Abb. 4-59: Deformations- und Orientierungsverhalten für den Schwingungsbereich (SW); $c_{OTS} = 0,2mM$.

Für kritische Deformationen größer als 20 %, die mit dem kompletten Zusammenbruch des Netzwerks verbunden ist, verschwinden die Oszillationen (Abb. 4-61: b). In Abwesenheit der Scherkräfte nimmt die Kapsel eine Kugelform an.

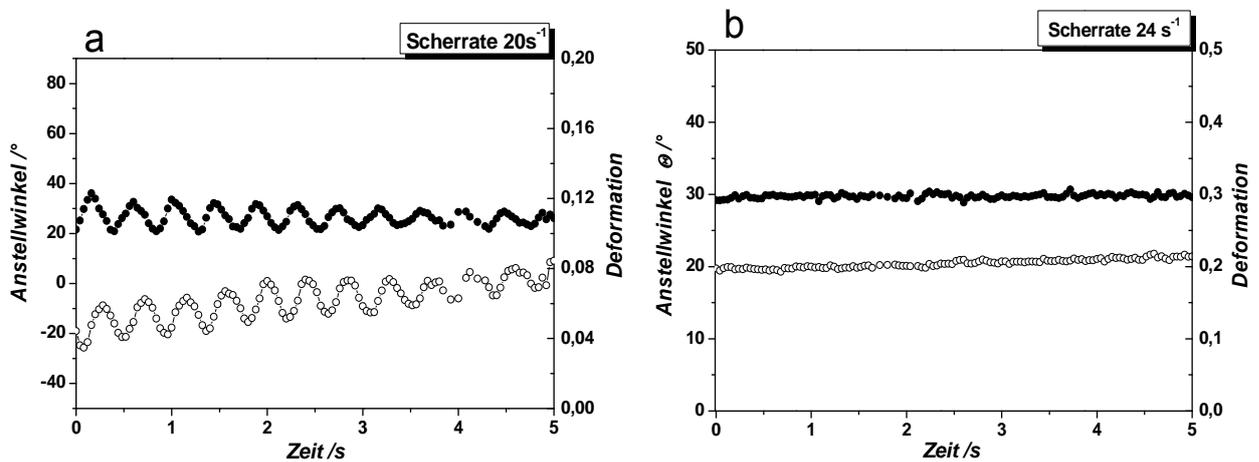


Abb. 4-60: Übergang vom Schwingungsbereich zum Kapselbruch (Deformation (○), Anstellwinkel (●); $c_{OTS} = 0,2mM$).

Für große Deformationen und in Abwesenheit einer Membran wird eine sigmoidale Form erreicht. Es bilden sich Staupunkte, an denen der Kapselteil später erfolgt. Die Bildung der Staupunkte erfolgt ähnlich den Kapseln mit höheren Silankonzentrationen in der Nähe der Kapselmitte.

Die zerstörte Kapsel verhält sich, als ob sie eine höhere Viskosität besäße. Ein Vergleich zwischen einer Kapsel mit zerstörter Membran und einem Flüssigkeitstropfen mit einer Viskosität von 1,13 Pas zeigt deutlich dieses Ergebnis (Abb. 4-62). Die Tropfen gleicher Viskosität wie die Kapseln weisen eine viel kleinere Deformation bei den gleichen Scherraten auf. Ein Grund dafür kann die Bewegung der Membranteile auf der Tropfenoberfläche sein. Durch die Erhöhung der Reibung kann die Geschwindigkeit der inneren Zirkularströmungen erhöht werden. Diese Erhöhung spiegelt sich in der sprunghaften Zunahme der Kapsel/Tropfendeformation mit Zerstörung der Membran wider. Durch die Membranzersörung ist die hohe Elastizität nicht mehr vorhanden und die Grenzfläche wird durch die viel kleinere Werte der Grenzflächenspannung charakterisiert. Eine intakte Membran dagegen speichert die Reibungsenergie in Form elastischer Energie und verhindert eine Schubspannungübertragung an die innen liegenden Flüssigkeitsschichten.

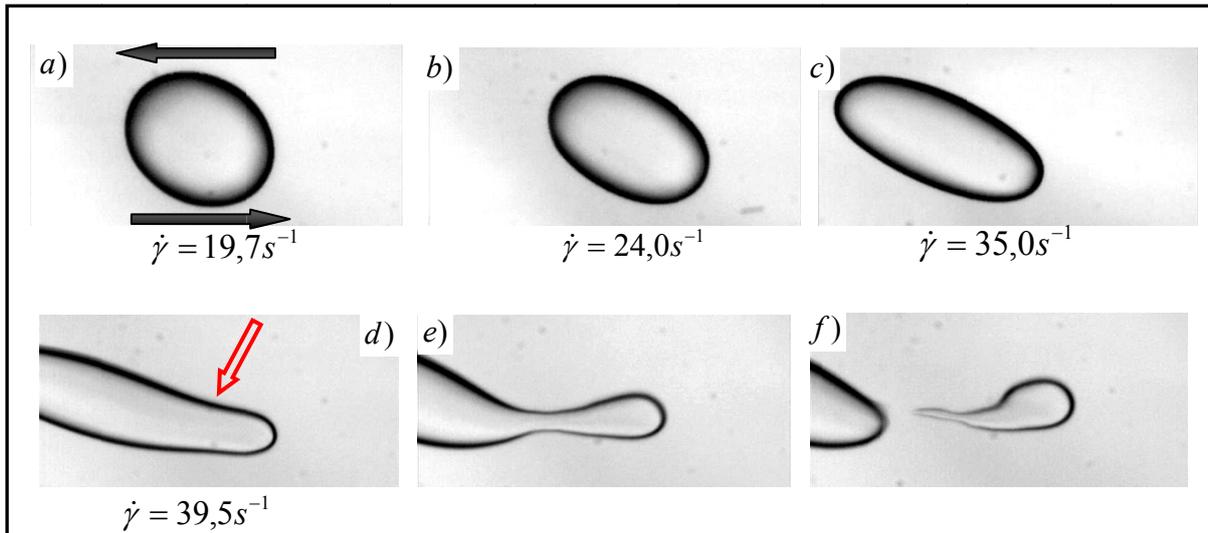


Abb. 4-61: Kapseldeformation im Bereich der großen Deformationen und des Kapselbruchs.

Auf diese Weise wird die Geschwindigkeit der inneren Strömungen gedämmt und die Kapsel dadurch in einem geringen Maße deformiert als ein Tropfen (Abb. 4-62: schwarze Kurve, erste Messung). In Anwesenheit von Membranteilen an der Grenzfläche kann die Geschwindigkeit der inneren Strömungen durch die Bewegung der äußeren Flüssigkeit verringert werden und dadurch die Tropfendeformation erhöht werden.

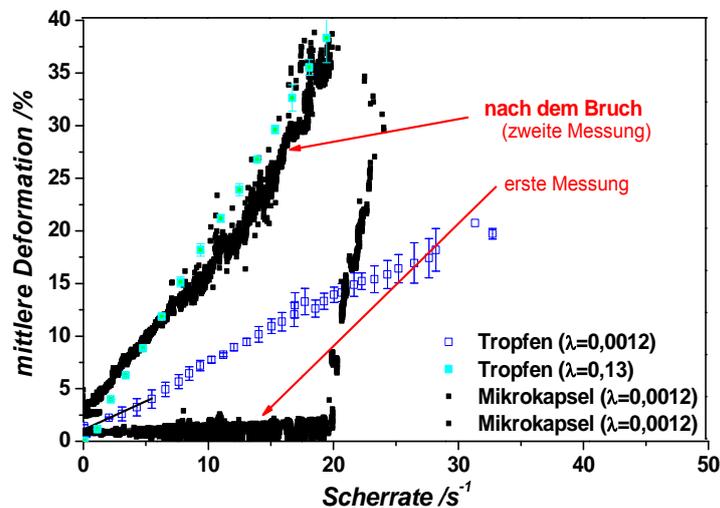


Abb. 4-62: Vergleich des Deformationsverhaltens zwischen einer Kapsel und einem Tropfen bei unterschiedlichem Viskositätsverhältnis ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$).

Dieser Effekt ist weniger oder stark ausgeprägt und von der Membranelastizität abhängig.

Alle Kapseln zeigen die beschriebene Deformations- bzw. Orientierungsschwingungsdynamik. Unterschiede sind lediglich beim Eintreten des Übergangsbereichs zu finden. Als Folge der Bildung von nicht homogenen Membranen liegt der Übergangsbereich immer bei unterschiedlichen Scherraten und weist große Abweichungen in seiner Dauer auf.

Aufgrund der nicht symmetrischen Oszillationen ist ein quantitativer Vergleich der Kapseln bezüglich der Berechnung der mittleren Deformationswerte sowohl bei unterschiedlichen Konzentrationen als auch innerhalb einer Konzentration sehr schwierig. Eine Möglichkeit stellt der Vergleich des Verlaufs der Oszillationsamplituden dar. Diese Korrelation wird ausführlich in Kapitel 4.5.2 erläutert.

4.5.1.3 Scherinduzierte Faltenbildung

Bei einigen Mikrokapseln, die mit bei Raumlufffeuchtigkeit aufbewahrten Lösungsmitteln ($0,0084 \pm 0,0043$ %) hergestellt wurden, wird eine scherinduzierte Faltenbildung festgestellt. Die Faltenbildung wird für Mikrokapseln, die mit OTS-Konzentrationen von 0,2 mM und 0,4 mM polymerisiert wurden, beobachtet. Faltenbildung von dünnen Membranen ist eine Folge der Scherelastizität der Membran.

Die scherinduzierte Faltenbildung von Kapselmembranen wurde zum ersten Mal für Polyamidmikrokapseln sowie für Polysiloxanmikrokapseln von A. Walter experimentell studiert^[6,9,10]. Allerdings zeigten die beiden Systeme sehr unterschiedliche Faltenbildungsmechanismen. Bei den Polysiloxanmikrokapseln bildeten sich die Falten auf der gesamten Kapseloberfläche bereits bei sehr kleinen Scherraten. Mit Erhöhung der Scherkräfte trat lediglich eine Verengung der Falten auf.

Der hier beobachtete Faltenbildungsmechanismus unterscheidet sich von den früheren Untersuchungen. Bei sehr kleinen Scherraten sind zuerst keine Falteninstabilitäten zu sehen. Ab einer bestimmten kritischen Scherrate $\dot{\gamma}_{krit.}$ wird in einem engen Bereich des Kapseläquators eine Faltenbildung detektiert. (Abb. 4-63, a). Die experimentell ermittelte, kritische Scherrate variiert zwischen $10,0 \text{ s}^{-1}$ und $14,0 \text{ s}^{-1}$. Mit weiterer Erhöhung der Schergeschwindigkeit vergrößern sich die Falten. Dadurch belegen diese mit steigenden Kräften eine größere Fläche (b, c).

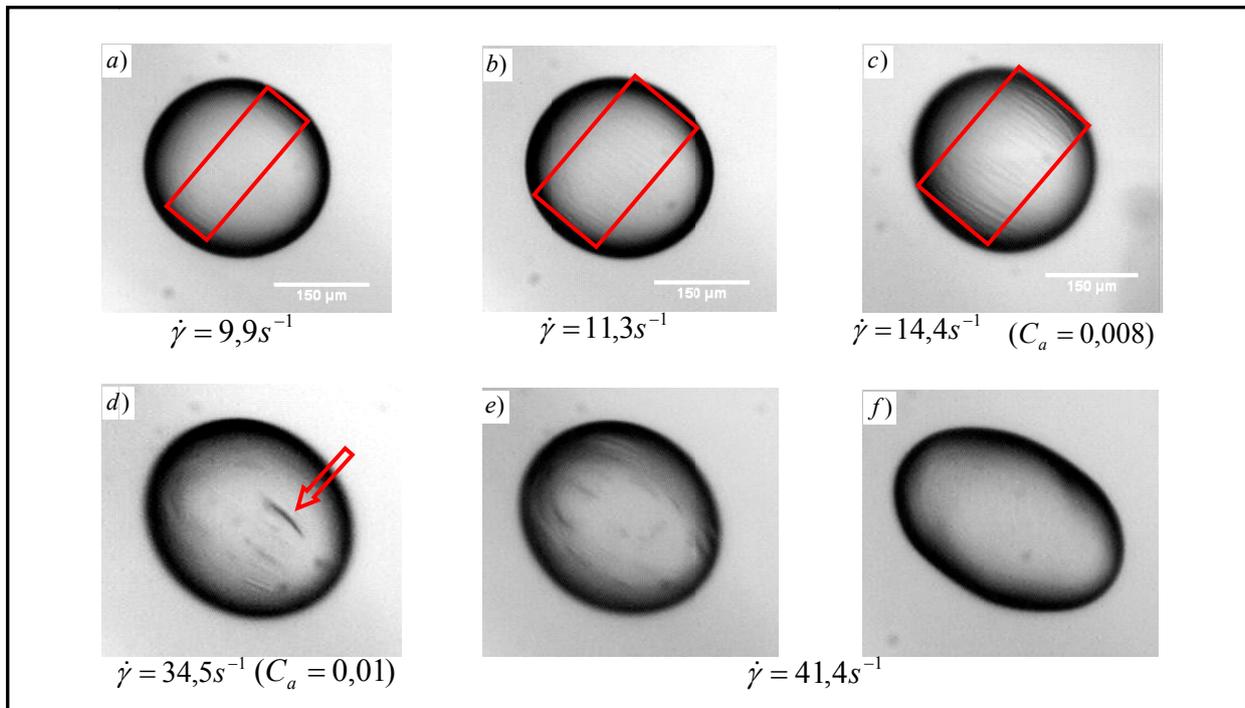


Abb. 4-63: Scherinduzierte Faltenbildung für Polysiloxanmikrokapseln ($d = 326 \mu\text{m}$; $c_{OT} = 0,4 \text{ mM}$).

Eine Beschreibung des experimentell beobachteten Faltenbildungsmechanismus ist im analytischen Ansatz von R. Finken und U. Seifert^[145] zu finden (Abb. 2-25). Sie postulieren einen Zusammenhang zwischen der kritischen Scherrate, der kritischen Wellenzahl und der Biegesteifigkeit der Membran. Durch diesen Zusammenhang kann die sonst schwer zugängliche Biegesteifigkeit der Membran aus den experimentell bestimmbaren Größen berechnet werden.

Für die Berechnungen muss allerdings eine exakte Bestimmung der Wellenzahl erfolgen. Aufgrund der nicht ausreichenden Auflösung wurde eine Berechnung der Biegesteifigkeit im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen.

Die Falten behalten ihre Position und Orientierung in Richtung des Feldes während der Membranrotation bei. Für diese Kapseln wird auch eine „Schwingungs“-Bewegung mit dem gleichen Amplitudenverlauf für den gesamten Scherratenbereich festgestellt. Ein Vergleich des Amplitudenverlaufs wird in Kapitel 4.5.2 näher vorgestellt.

Die gefalteten Polysiloxanmikrokapseln zeigen im Gegensatz zu Kapseln mit niedrigem Wassergehalt eine größere Deformierbarkeit und reversible Deformationen bis zu einer maximalen Deformation von 3 %. Innerhalb dieser Deformationen kann eine reversible Faltenbildung detektiert werden. Die lineare Abhängigkeit zwischen der Scherrate und der Deformation liegt auch bis zu einer höheren Deformation von ca. 2,3 % vor. Für die Berechnung der Young Module E_s im Bereich kleiner Deformationen wird die Gleichung (2.38) unter Vernachlässigung der Formoszillationen verwendet.

Die berechneten Werte von $E_s = 0,44 \pm 0,03$ N/m sind relativ klein. Aufgrund der gleichen Herstellung der Lösungen (durch Verdünnen) waren die kleinen Module zu erwarten. Die gemessenen Speichermodule an ebenen Membranen gleicher Grenzflächenkonzentration zeigen sehr ähnliche Werte ($\mu' = 0,467 \pm 0,06$ N/m). Aus dem Zusammenhang zwischen den Scher- und Dehmodulen kann die Poissonzahl dieser Membranen anhand der Gleichung (2.41) berechnet werden. Die erhaltene Poissonzahl zeigt einen negativen Wert von $\nu_s = -0,53$. Negative Werte der Poissonzahl weisen auf eine Membran hin, die sich in transversaler Richtung bei longitudinaler Dehnung ausbreitet. Negative Poissonzahlen wurden für zweidimensionale Netzwerke mit bereits im Ruhezustand vorhandenen Falten gefunden^[117] und sind durch Entfaltungsprozesse zu erklären. Sowohl negative Poissonzahlen als auch Werte in der Nähe von 0 sind schon für Polysiloxankapselmembranen beobachtet worden, allerdings bei viel geringeren Silankonzentrationen (bis zu 10 Moleküle/nm²) und mit *n*-Dodecan als Lösungsmittel^[13]. Für diese Membranen wurden auch kleine Young Module E_s gemessen, die in der Größenordnung der Schermodule zwischen 0,3 N/m und 0,5 N/m lagen.

Im Bereich großer Deformationen und des Kapselbruchs verhalten sich die Kapsel anders im Vergleich zu den Mikrokapseln ohne Falten. Die ersten Risse in der Membran sind im Bereich der Falten anstelle im Bereich der Kapselpole zu sehen (d und e). Mit weiterer Erhöhung der Scherkräfte bricht das Netzwerk fortlaufend und die Kapselteilung erfolgt über die Bildung von Staupunkten.

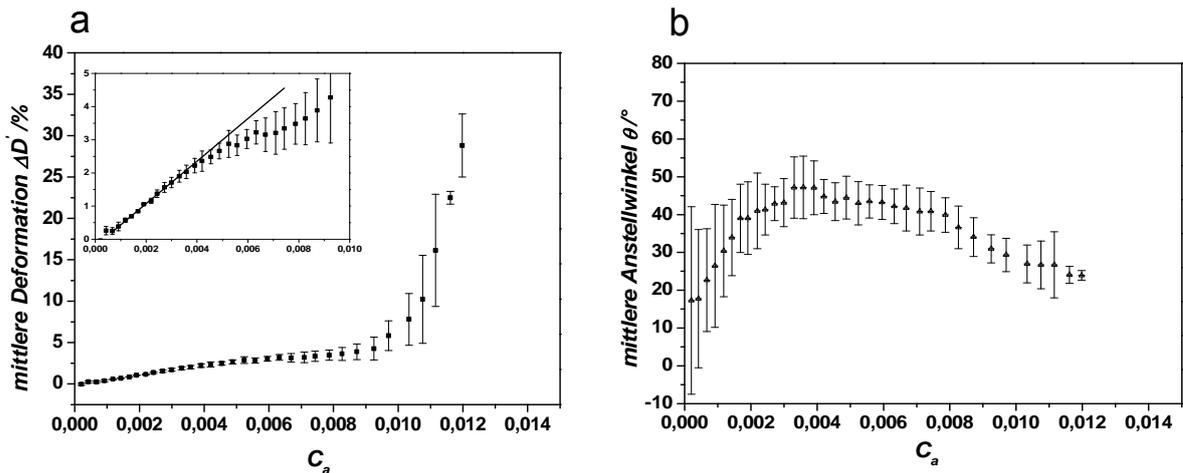


Abb. 4-64: Mittlere Deformation (a) und mittlerer Orientierungswinkel (b) für Mikrokapselfalten mit scherrinduzierten Falteninstabilitäten.

Die größere Deformation der Kapseln bis zum Erreichen der maximalen Deformation $D_{max.}$ kann eine Folge der Entfaltungsprozesse sein. Die geknitterten Membranen können sich ursprünglich im Ruhezustand bilden. Solche Falten der Kapseloberfläche konnten allerdings mit Hilfe der Video-Kontrast-Verstärkungsmikroskopie nicht beobachtet werden. Dies könnte an der Größe der Falten unterhalb der Auflösung des Mikroskops liegen.

Bei kleinen Scherraten findet vermutlich zuerst eine Entfaltung der Membran statt. Bei höheren Kapillarnumern strebt die Deformation einen konstanten Wert von ca. 3 % an, bevor sie weiter zunimmt. Mit weiterer Erhöhung der Scherrate erscheinen die ersten Membranrisse (Abb. 4-63: d).

Die genaue Stelle ist aufgrund der großen Frequenz der begleitenden Membranrotation schwer bestimmbar. Bei Scherraten oberhalb $41,4 \text{ s}^{-1}$ sind eine infolge des Kapselbruchs kontinuierliche Kapselverlängerung und die Bildung von Staupunkten zu sehen.

Scherinduzierte Falteninstabilitäten sind nicht für alle Kapseln zu beobachten. Die Lösungsmittelgemische bei der Herstellung dieser Membranen wurden bei Raumluftfeuchtigkeit aufbewahrt. Es können dadurch kleine Abweichungen in der Wasserkonzentration auftreten.

Ferner kann die Abwesenheit von Falteninstabilitäten anhand osmotischer Effekte erklärt werden. Theoretische Betrachtungen von D. Barthès-Biesel zeigen, dass keine Falten bei vorgespannten Membranen^[33] sowie für Netzwerke mit einer geringen, aber nicht vernachlässigbaren Biegesteifigkeit^[170] beobachtet werden können. Eine Vorspannung bei Polysiloxanmikrokapseln kann durch Wasserdiffusion ins Kapselinnere verursacht werden und könnte sowohl die Kapseldeformation als auch die scherrinduzierte Faltenbildung beeinflussen. Aus diesem Grund zeigen vermutlich die mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellten Mikrokapselfalten keine Falteninstabilitäten.

Die Faltenbildung ist ein komplexes Phänomen und stellt eine Kombination aus vielen Faktoren dar. Es kann in diesen Membranen z. B. auch eine bevorzugte Kettenorientierung der Silankohlenstoffketten vorliegen. Ferner ist es möglich, dass eine Quellung der Netzwerke Falteffekte hervorrufen kann. Nicht zuletzt steht der anisotrope Charakter der gebildeten Membranen.

Zum jetzigen Zeitpunkt der Untersuchungen kann noch nicht bestätigt werden, ob die Faltungsprozesse infolge der Bildung von vorgespannten oder relaxierten Netzwerken zustande kommen.

Die Orientierungsdynamik der Kapseln ähnelt der mit niedrigem Wassergehalt. Der Anstellwinkel besitzt auch für niedrige Scherraten kleinere Werte (15°) und steigt erst mit zunehmender Scherrate bzw. Kapseldeformation auf 43° an (Abb. 4-64: b). Die Abnahme auf 40° ist mit dem Auftreten der ersten permanenten Deformation und Brüchen im Netzwerk verbunden (Abb. 4-63: d-f).

4.5.2 Vergleich des Amplitudenverlaufs unterschiedlicher Mikrokapseln

Die unterschiedliche Deformations- bzw. Orientierungsdynamik zwischen den verschiedenen Mikrokapselarten kann sehr gut anhand des Vergleichs der Amplituden der Form- bzw. der Orientierungszillationen in Abhängigkeit der Scherrate dargestellt werden. Zunächst kann überprüft werden, ob die Faltenbildung einen Einfluss auf die „Schwingungs“-Bewegung ausübt.

Diese Bewegungsdynamik ist mit einem konstanten Verlauf der Formoszillationsamplituden für den ganzen Scherratenbereich charakterisiert. (Abb. 4-65, a).

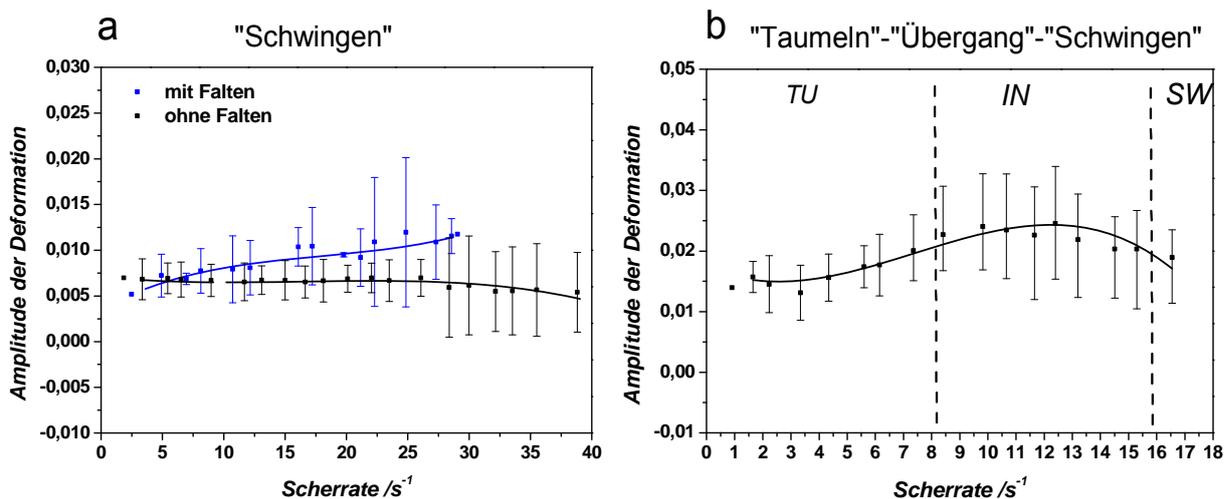


Abb. 4-65: Verlauf der Formoszillationsamplituden in Abhängigkeit der Scherrate beim „Schwingen“ (a) und „Taumeln“ (b) ($c_{OTS} = 0,4\text{mM}$).

Ein Vergleich der Kurven mit und ohne Faltenbildung zeigt eine große Ähnlichkeit des Verlaufs der beiden Kapseltypen. Die Amplituden für die Kapseln ohne Falten bleiben konstant über den gesamten Scherratenbereich bis zum Kapselbruch. Für die Kapseln mit Falten wird eine leichte Zunahme der Amplituden direkt vor dem Erscheinen der ersten Risse beobachtet (Abb. 4-63, a). Die relativ großen Standardabweichungen verdeutlichen die Unterschiede in der Größe der Amplituden zwischen den mit der gleichen Silankonzentration hergestellten Kapseln.

Die Kapseln mit Taumelbewegungen zeigen dagegen zwei große Unterschiede. Zum einen liegen die mittleren Amplitudenwerte bei 0,015 und somit höher als die Werte (zwischen 0,005 - 0,01) im „Schwingungs“-Bereich. Zum anderen ist im Gegensatz zu einem unabhängigen Verlauf in Abhängigkeit der Scherrate eine Zunahme der Werte innerhalb des Übergangsbereichs auf doppelt so hohe Werte zu sehen. Mit dem Verlassen des IN-Bereichs und dem Übergang zum „Schwingen“ bzw. bei der stationären Kapselorientierung nehmen die Amplituden wieder ab und verschwinden komplett

bei der Membranzerstörung (Abb. 4-65, b). Sehr ähnliche Ergebnisse wurden in den Simulationen von Sui et al. für nicht-kugelförmige Partikel erhalten^[37]. Große Differenzen sind auch in der Orientierungsdynamik der Mikrokapseln mit und ohne Falten zu sehen (Abb. 4-66: a)). Die Oszillationsamplituden nehmen mit steigender Scherrate ab, was auch früher für Polyamidmikrokapseln gefunden wurde^[6,7,10]. Für die Kapseln mit Falten bildet sich allerdings kleines Plateau bei Scherraten zwischen 13 s^{-1} und 20 s^{-1} . Die Abnahme der Amplituden mit steigender Schergeschwindigkeit erfolgt viel schneller im Vergleich zu den Kapseln ohne Faltenbildung. Dies verdeutlicht die Beobachtung, dass die Kapseln mit Falten schneller eine nahezu konstante Orientierung im Scherfeld erreichen. Bei dieser Orientierung beträgt die Amplitude ca. 12° und bleibt für kurze Zeit konstant (blaue Kurve). Ein Vergleich mit dem Deformationsverlauf zeigt, dass dieser Bereich mit dem Plateaubereich des Deformationsverlaufs vor dem Auftreten der ersten Risse im Bereich der Falten übereinstimmt. Die Amplitude nimmt mit fortschreitender Zerstörung der Membran weiter ab.

Für die Kapseln ohne Falten ist allgemein eine lineare Abnahme mit zunehmender Scherrate zu sehen. Im Bereich großer Deformationen ohne Zerstörung der Membran sinken die Amplituden auf den gleichen Wert von 10° .

Das unterschiedliche Orientierungsverhalten der Kapseln mit den Bereichen „Taumeln“-„Übergang-Schwingen“ ist sehr deutlich anhand des Verlaufs der Anstellwinkeloszillationen festzustellen (Abb. 4-66: b)). Dieser Verlauf ist sehr ähnlich der von Sui et al.^[37] berechneten Orientierung und zeichnet sich durch einen abnehmenden Amplitudenverlauf von „*Taumeln*“- zum „*Schwingungsreich*“ aus. Die Standardabweichungen sind im Bereich des „*Schwingens*“ und „*Taumelns*“ sehr gering und deuten auf sehr ähnliche Amplitudenwerte hin. Im Übergangsbereich sind dagegen unterschiedlich große Amplituden (Spitze-Spitze-Wert) festzustellen, die eine Folge der alternierenden, taumelähnlichen und schwingungsähnlichen Oszillationen sind. Die Breite dieses Bereichs kann als ein Maß für die Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Mikrokapseln verwendet werden. Der Übergang erfolgt bei Scherraten zwischen 10 s^{-1} und 20 s^{-1} für die verschiedenen Mikrokapseln. Diese Unterschiede verdeutlichen die Bildung nicht homogener Netzwerke sowie unterschiedlicher Kapselformen bei diesen Scherraten.

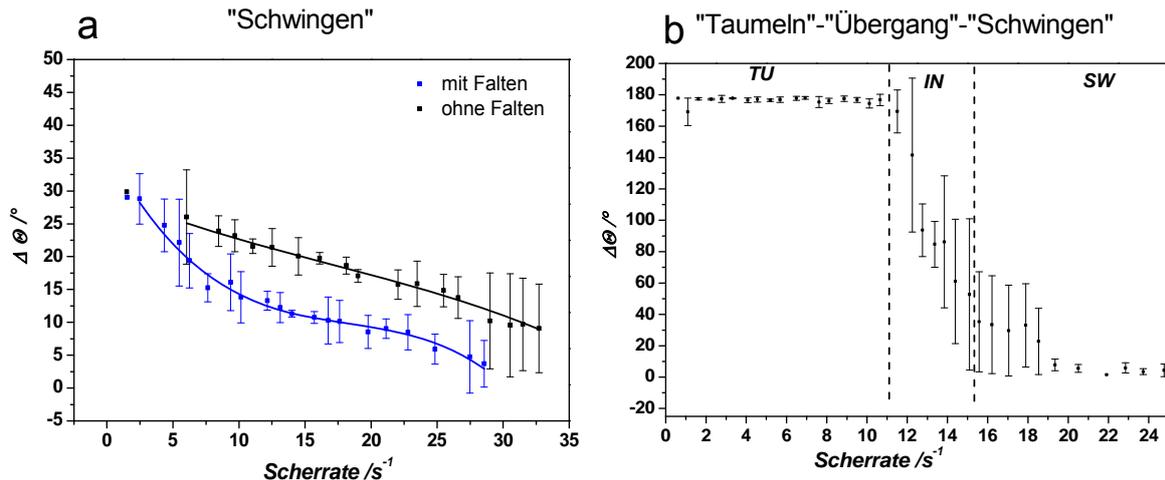


Abb. 4-66: Verlauf der Amplituden des Anstellwinkels in Abhängigkeit von der Scherrate beim „Schwingen“ (a) und „Taumeln“ (b); $c_{OTS} = 0,4\text{mM}$.

Aus einer Korrelation der Anstellwinkel mit den Deformationsoszillationsamplituden wird ersichtlich, dass in diesem Bereich die größten Formfluktuationen stattfinden. Am Anfang der „Schwingungs“-Bewegung werden diese Abweichungen weiter aufgrund der Differenzen im Deformationsgrad erhalten. Für Scherraten über 20 s^{-1} nehmen die Amplituden wieder ab und erreichen kleine Werte. Der unterschiedliche Verlauf der Form- sowie der Anstellwinkeloszillationen für die drei Arten von Mikrokapseln zeigt deutlich, dass die Deformation und die Kapselorientierung gleichzeitig von vielen Faktoren wie der Kapselform, der Elastizität und der Membranstruktur stark beeinflusst werden.

4.5.3 Deformation von hochviskosen Polysiloxanmikrokapseln

Der Einfluss der Viskosität der dispersen Flüssigkeit auf die Kapsel deformations- bzw. Orientierungsdynamik im Scherfeld ist bei vielen industriellen Anwendungen von Interesse. Viele analytische Beschreibungen sowie numerische Berechnungen werden für identische Viskositäten der flüssigen Phasen durchgeführt, so dass die Dynamik von Erythrozyten besser beschrieben werden kann^[28,42]. Anhand der experimentellen Untersuchungen wurde der Einfluss des Viskositätsverhältnisses auf die Deformationsdynamik der Flüssigkeitstropfens bestätigt^[143]. Im Gegensatz zu den vorhandenen Experimenten von Emulsionstropfen ist wenig über die Deformationsdynamik von viskosen Mikrokapseln im Scherfeld bekannt.

Bis jetzt vorgestellten Polysiloxanmikrokapseln besser vergleichen zu können, sollen zum einen die Kapselmembranen möglichst ähnliche rheologische Eigenschaften aufweisen und zum anderen sollten sowohl die Dichte als auch die Viskosität der dispersen Ölphase variierbar sein. Mittels scherrheologischer Untersuchungen wurde die Bildung von Membranen mit Scherelastizitäten zwischen $0,25\text{ N/m}$ und $0,3\text{ N/m}$ bei Viskositätsverhältnissen von $0,13$ und $1,34$ unter Verwendung von Saccharose Benzoat (SB) bestätigt.

4.5.3.1 Viskositätsverhältnis $\lambda = 0,13$

Zur Herstellung von Mikrokapseln mit einem Viskositätsverhältnis von $\lambda = 0,13$ werden Lösungen mit einer Dichte von $1,24\text{ g/cm}^3$ ($\eta_{25^\circ\text{C}} = 113\text{ mPas}$) (Tabelle 8-3, Anhang) verwendet.

Aufgrund des Einflusses von SB auf die OTS-Polymerisation wurde ein breiter Konzentrationsbereich untersucht (0,2 mM, 1 mM, 5 mM, 15 mM und 30 mM). Die erhaltene glatte Kapseloberfläche für eine Silankonzentration von 0,2mM unterscheidet sich optisch nicht stark von der Oberfläche eines Tropfens. Der Vergleich der Deformation eines Flüssigkeitstropfens und einer Kapsel ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$, $t = 1 \text{ Std.}$) zeigt auch keinen Unterschied im Deformationsverhalten (Abb. 4-67, a). Die berechneten Elastizitätsmodule sind sehr klein ($0,025 \pm 0,0094 \text{ N/m}$) und liegen in der Größenordnung der Grenzflächenspannungswerte ($0,021 \text{ N/m}$). Im Gegensatz dazu liegen die Elastizitäten von Kapselmembranen bei gleicher Silankonzentration und $\lambda = 0,0012$ in der Größenordnung von $1,7 \text{ N/m}$.

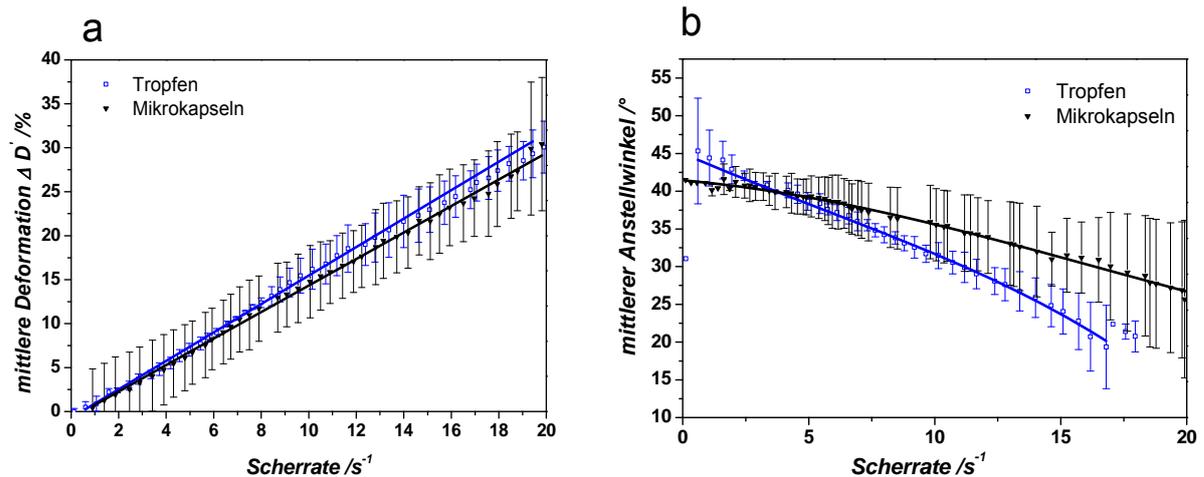


Abb. 4-67: Deformations- (a) bzw. Orientierungsverhalten von hochviskosen Tropfen und Polysiloxanmikrokapseln $c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $\lambda = 0,13$.

Ein geringfügiger Unterschied ist auch im Orientierungsverhalten zu sehen (Abb. 4-67: b). Der mittlere Anfangsorientierungswinkel der Tropfen liegt bei ca. 45° , womit eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten vorliegt. Die Anfangsorientierung der Kapsel liegt in der gleichen Größenordnung. Die Unterschiede im weiteren Verlauf können durch kleine Abweichungen in der Tropfen- bzw. Kapselgröße bedingt sein. Für die Scherrate 20 s^{-1} werden höhere Werte (ca. 27°) im Vergleich zu den Tropfen-Werte von 18° - 20° gemessen. Oberhalb dieser Geschwindigkeit sind aufgrund der fadenförmigen Deformation die Werte der Deformation und des Anstellwinkels stärker fehlerbehaftet.

Mit Erhöhung der OTS-Konzentration wird ein deutlicher Unterschied sowohl in der Struktur der Kapseloberfläche als auch in der Kapselform festgestellt. Bei einer Konzentration von 15 mM sind die Rauigkeiten auf der Oberfläche optisch sichtbar und die Kapselform weicht von der Kugelform stärker ab. Die Kapselmembranen sind leicht deformierbar und können bei der Überführung im Spalt vordeformiert werden. Die mit dieser Konzentration hergestellten Kapseln zeigen für Polymerisationszeiten von 2 Stunden sehr kleine Elastizitäten von ca. $0,09 \text{ N/m}$. Diese beruhen auf verlangsamer Polymerisation mit zunehmender Viskosität der organischen Phase. Der deutliche Einfluss der Viskosität auf die Polymerisationszeiten wurde anhand der scherrheologischen Messungen studiert. Für OTS-Lösungen gleicher Konzentration und Dichte, aber mit unterschiedlicher Viskosität ist eine deutliche Verlangsamung der Polymerisation festgestellt worden (Abb. 4-68).

Trotz der relativ hoch gewählten OTS-Konzentration wurde die Polymerisation in Lösungen mit 113 mPas erst nach ca. 14 Stunden abgeschlossen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Viskosität sind auch die durch Temperaturschwankungen bedingten Unterschiede zu berücksichtigen. Die Temperaturabhängigkeit der Lösungen verschiedener Konzentration sind in Tabelle 8-3 (Anhang) zu finden.

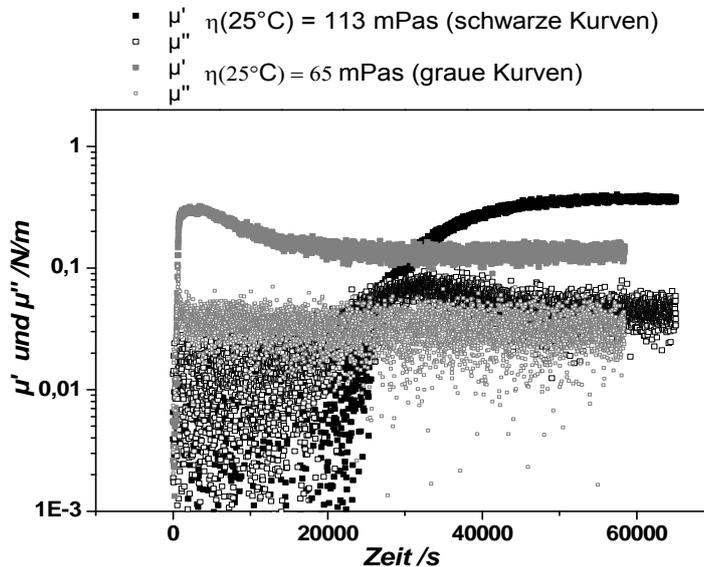


Abb. 4-68: Einfluss der Viskosität der Lösungen auf die Polymerisation von OTS (für die Messungen im Scherfeld $\eta = 113 \text{ Pas}$, $\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$ und für die zwei dimensionale Scherrheologie $\eta = 65 \text{ mPas}$, $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$).

Bei Verwendung einer höheren Silankonzentration (30mM) ist die Bildung einer elastischen Membran schnell abgeschlossen und nach 2 Stunden konnten ausgeprägte elastische Eigenschaften gemessen werden. Der mittlere Wert der anhand der Gleichung (2.38) berechneten Elastizitätsmodule beträgt $E_s = 1,15 \pm 0,24 \text{ N/m}$. Neben der Rauigkeit der Kapselmembran deuten die vielen dunklen und hellen Bereichen auf unterschiedlich dicke Stellen.

Für diese Kapseln wird im Bereich sehr kleiner Scherraten eine „*Taumbewegung*“ beobachtet (ca. 4 s^{-1}). Bei dieser Bewegung wird eine sehr kleine Kapseldeformation dank der Verhinderung der Übertragung der tangentiellen Spannungen zu inneren Flüssigkeitsschichten durch die Membran gemessen. Die geringe Kapseldeformation resultiert aus dem Einfluss der äußeren Phase, da lediglich eine Rotation der dispersen Phase ohne Erzeugung von inneren Strömungen erfolgt. Eine lineare Zunahme der Deformation ist nur für sehr kleine Kapillarzahlen zwischen 0,0005 und 0,001 (Scherraten $4,26 \text{ s}^{-1}$ und $8,27 \text{ s}^{-1}$) zu beobachten und dieser Bereich ist somit viel kürzer im Vergleich zu den niedrigviskosen Mikrokapseln (Abb.4-69).

Für Kapillarzahlen über 0,0012 (Scherrate $12,3 \text{ s}^{-1}$) wird der linear-viskoelastische Bereich verlassen. Dieser beträgt für diese Kapseln 0,4 % und ist somit doppelt so klein im Vergleich zu den der niedrigviskosen Mikrokapseln. Die Untersuchungen der zweidimensionalen Scherrheologie zeigen, dass die mit gleicher Grenzflächenkonzentration hergestellten, ebenen Netzwerke eine maximale Scherdeformation im Bereich bis $0,59 \pm 0,080 \%$ besitzen. Nach dem Verlassen von LVE und

Eintreten irreversibler Deformationen folgt eine schnelle komplette Zerstörung der Membran ($C_a > 0,0015, 13,4 \text{ s}^{-1}$). Dieser Punkt ist durch eine starke Zunahme der Deformation gekennzeichnet. Bei der Deformation der hochviskosen Mikrokapseln spielt nicht nur die Membranelastizität eine Rolle. Die Kapseldynamik wird zusätzlich durch die Viskosität der inneren Phase beeinflusst. Numerische Berechnungen zeigen, dass für hochviskose Mikrokapseln Kompressionsbereiche an den Kapselspitzen sowie im Bereich des Kapseläquators auftreten. Diese können zu Falteninstabilitäten führen^[137].

Analog zu den niedrigviskosen Mikrokapseln mit hoch-elastischen Membranen wird ein größerer Deformationsgrad im Vergleich zum reinen Tropfen beobachtet. Dieser Effekt ist anhand der Bildaufnahmen in Abb. 4-70 sehr gut veranschaulicht.

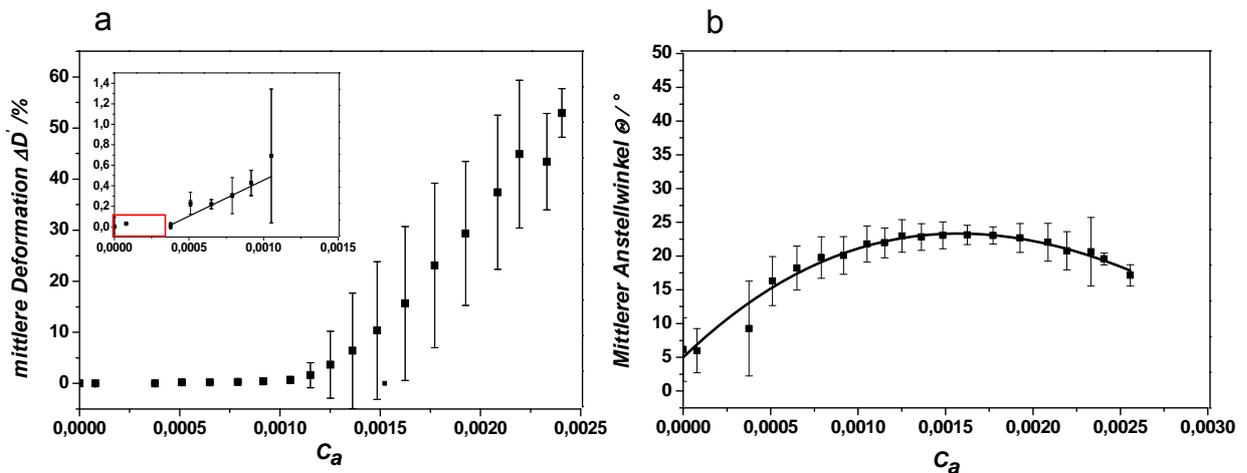
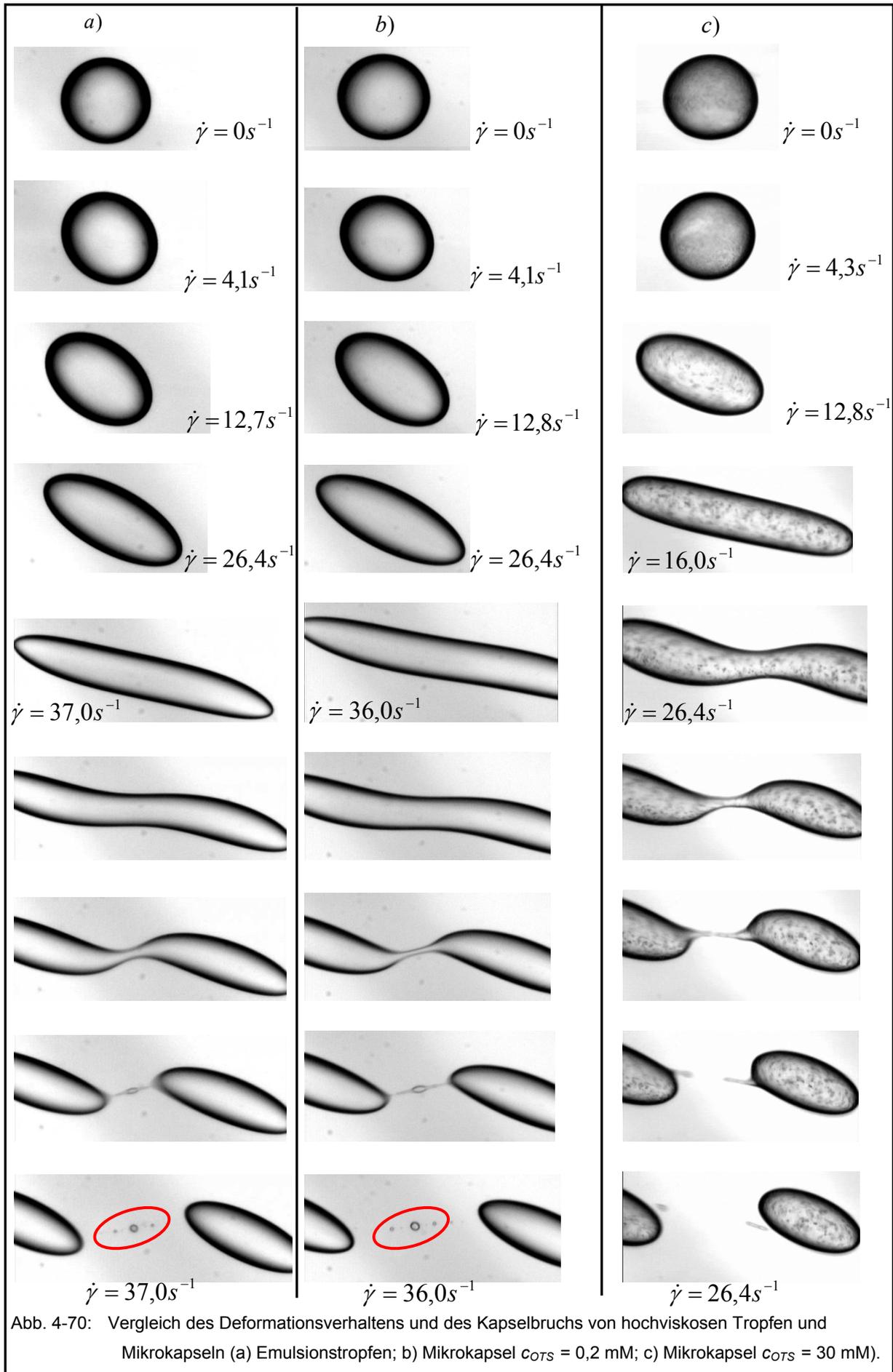


Abb. 4-69: Mittlere Deformation ΔD (a) und mittlerer Anstellwinkel θ (b) für hochviskose Mikrokapseln ($\eta_{25^\circ\text{C}} = 113 \text{ mPas}$; $c_{OTS} = 30 \text{ mM}$).

Bei den Messungen mit einer stufenweisen Erhöhung der Deformation kommt es bis zur kompletten Membranzerstörung nach der Relaxation bei jeder Stufe zu kleinen Spitzen an den Kapselpolen, die sich mit Erhöhung des Deformationsgrades immer weiter verstärken. Bei der kompletten Zerstörung der Membran wird bei der Kapselrelaxation die ursprüngliche Kugelform wieder erreicht. Die Standardabweichungen in diesem Bereich sind viel größer und beruhen sowohl auf den unterschiedlichen Deformationsgraden der Kapsel beim Netzwerkbruch als auch auf den Abweichungen von der elliptischen Kapselform (Abb. 4-70: c)

Die scherrheologischen Messungen zeigen eine leichte Zunahme der Verlustmoduln μ'' der ebenen Membranen, die durch die hohe Viskosität der Lösungen beeinflusst wird. Allerdings behalten die Verlustmoduln ihren konstanten Verlauf sowohl für kleine als auch für große Frequenzen (Abb. 8-6, Anhang). Die Erhöhung der Silankonzentration hat keinen Einfluss auf den Verlauf der Verlustmodule.



Die Anfangswerte der Kapselorientierung analog zu den viskosen Kapseln mit hoch-elastischen Membranen unterscheiden sich im Vergleich zu den Emulsionstropfen (Abb. 4-69: b). Für geringe Scherraten sind die kleinen Anstellwinkel durch die große Membranelastizität beeinflusst. Mit Erhöhung der Kapseldeformation erreichen die Kapseln eine Orientierung von 25° . Allerdings treten gleichzeitig mit Erreichen des stationären Zustandes die ersten irreversiblen Deformationen auf. Die nachfolgende Abnahme der Werte ist eine Folge der Membranzerstörung und einer fadenförmigen Deformation. Beim Kapselbruch liegen die Werte bei ca. 17° und unterscheiden sich somit nicht signifikant von den Anstellwinkeln der Emulsionstropfen. Das Kapselverhalten im Bereich größerer Deformationen in Abwesenheit einer Membran ist grundsätzlich durch die Viskosität der inneren Phase beeinflusst.

Im Gegensatz zu den Kapseln mit einem kleineren Viskositätsverhältnis von $\lambda = 0,0012$ bildet sich bei den hochviskosen Kapseln eine Einschnürung in der Mitte. In diesem Bereich erfolgt später der Kapsel- bzw. Tropfenaufbruch (Abb. 4-70: a, b). Eine ähnliche Einschnürung wurde für hochviskose Emulsionstropfen (Typ II) experimentell beobachtet und ist eine Folge der auftretenden Dehnspannung zwischen den Tropfenenden ^[130,143].

Die Grenzflächenspannung wirkt entgegen dieser Kapseldeformation und aufgrund der auftretenden Krümmungen teilt sich der Tropfen im Bereich der Einschnürung unter Bildung mehrerer Satellitentropfen. Dieser Effekt wird auch „*end-pinching*“ genannt und ist bei herausgeschleuderten Tintentropfen zu beobachten ^[130]. Beim Bruch bilden sich jeweils neben den zwei großen Tropfen mehrere kleine Satellitentropfen. Die unterschiedliche Zahl der Satellitentropfen und ihre Größe sind von den Instabilitäten der Kapillarwellen und Relaxationszeiten abhängig und könnten durch eine Erhöhung des Viskositätsverhältnisses aufgrund der Schwingungsdämpfung durch die höhere innere Viskosität minimiert werden. Die experimentelle Bestimmung der genauen Zahl der Satellitentropfen ist durch das Auflösungsvermögen des Mikroskops begrenzt. Die erkennbaren Tropfen variieren zwischen 5 und 7. Die drei großen Satellitentropfen sind vergrößert in Abb. 4-71 dargestellt.

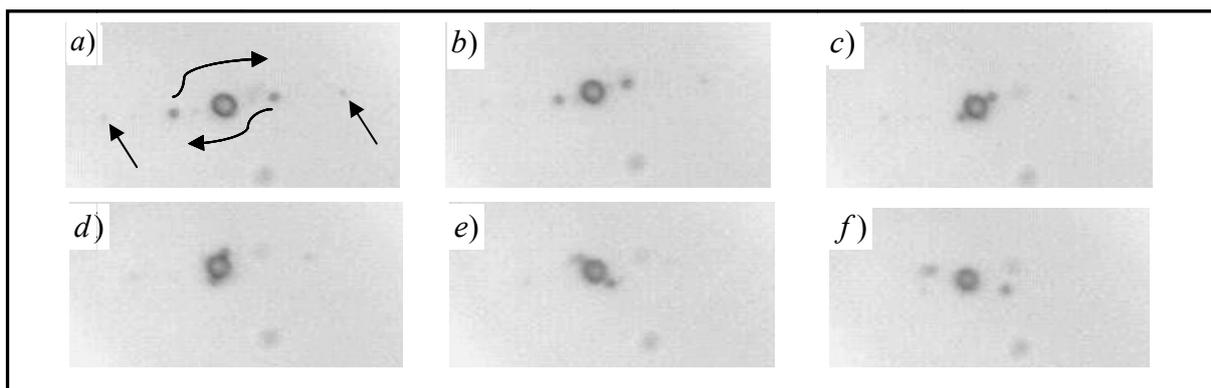


Abb. 4-71: Bewegungstrajektorien der Satellitentropfen beim Bruch eines Emulsionstropfens.

Zwischen den beiden kleinen Subtropfen und dem mittleren großen Tropfen sowie an ihren Seiten befinden sich noch jeweils zwei sehr kleine Subsatellitentropfen, die schwer erkennbar sind (Abb. 4-71: a). Die Tropfen bewegen sich beim Kapselbruch in entgegengesetzte Richtungen, wobei nur der mittlere Tropfen eine Drehbewegung um seine Achse erfährt. Die Satellitentropfen und Subtropfen unterschiedlicher Volumenverhältnisse führen eine Drehbewegung um den mittleren Tropfen aus.

Der Unterschied im Deformationsgrad zwischen diesen Mikrokapseln und den niedrigviskosen Mikrokapseln ist deutlich zu sehen. Nach dem Kapselbruch erfolgt eine schnellere Deformationzunahme und der Bruch findet bei kleineren Scherkräften statt (Abb. 4-70: c). Die kann durch die Membranteile, die die Rotationsgeschwindigkeit der dispersen Phase beeinflussen können, verursacht werden. Aufgrund der größeren Membrandicke kann die Bewegung der Membranteile sehr gut verfolgt werden.

Die hochviskosen Kapseln zeigen wenig ausgeprägte Form- bzw. Anstellwinkeloszillationen, die nur in einem sehr kleinen Bereich beobachtet werden konnten. Es waren keine Falteninstabilitäten erkennbar. Allerdings zeigen die Mikrokapseln mit einem Viskositätsverhältnis von $\lambda=0,0012$ und $\lambda=0,13$ ein sehr ähnliches Deformationsverhalten in Anwesenheit einer Membran. Unterschiede treten erst mit der Membranzerstörung und Zunahme des Einflusses der inneren Phase auf.

4.5.3.2 Viskositätsverhältnis $\lambda \approx 1,34$

Zur Einstellung größerer Viskositätsverhältnisse werden Lösungen mit einer erhöhten Konzentration an Saccharose Benzoat verwendet. M. Pella hat im Rahmen ihrer Bachelorarbeit unter meiner Betreuung die strömungsinduzierte Deformation von Polysiloxanmikrokapseln mit einem Viskositätsverhältnis von $\lambda \approx 1,34$ für die OTS-Konzentrationen 5,0 mM, 7,5 mM und 10,0 mM sowie unterschiedlichen Polymerisationszeiten untersucht ^[166]. Die für alle OTS-Konzentrationen verwendeten Polymerisationszeiten liegen im Bereich von 30 - 180 Minuten. Die Kapseloberfläche weist noch im Ruhezustand viele Rauigkeiten und Falten auf. Ferner erschienen die Netzwerke viel dicker als bei Mikrokapseln mit Viskositätsverhältnis 0,13. Die anhand von Gleichung (2.38) berechneten Young-Module E_s besitzen sehr kleine Werte und blieben nahezu konstant sowie unabhängig von der Polymerisationszeit (Abb. 4-72).

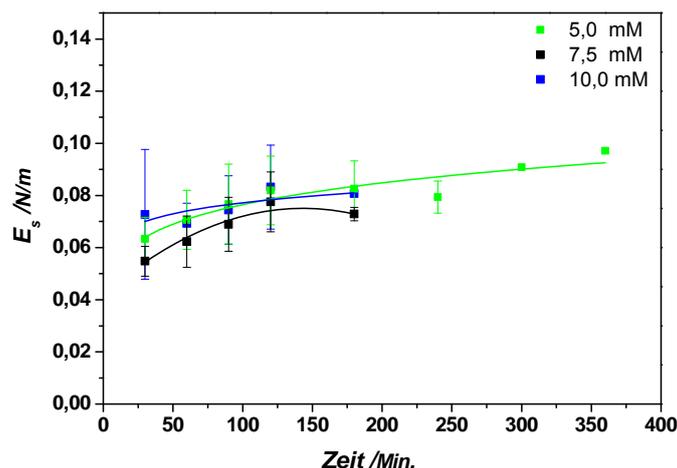


Abb. 4-72: Vergleich der Young-Module E_s für unterschiedliche Polymerisationszeiten und OTS - Konzentrationen.

Es ist eine langsame kontinuierliche Zunahme der Elastizität mit der Zeit festzustellen, was auf eine langsamere, weiterlaufende Polymerisation hinweist. Nach mehr als 72 Stunden steigen die Module auf 0,176 N/m an. Für die verwendeten Silankonzentrationen kann anhand der scherrheologischen

Messungen eine Netzwirkbildung nicht bestätigt werden. Es könnten jedoch die Speichermodule für diese Konzentrationen unterhalb der Messgrenze des Scherrheometers liegen.

Ein Vergleich des Deformationsverlaufs bzw. der Kapsel- bzw. Tropfenorientierung zeigt deutliche Unterschiede sowohl bei kleinen als auch bei höheren Scherkräften (Abb. 4-73: a).

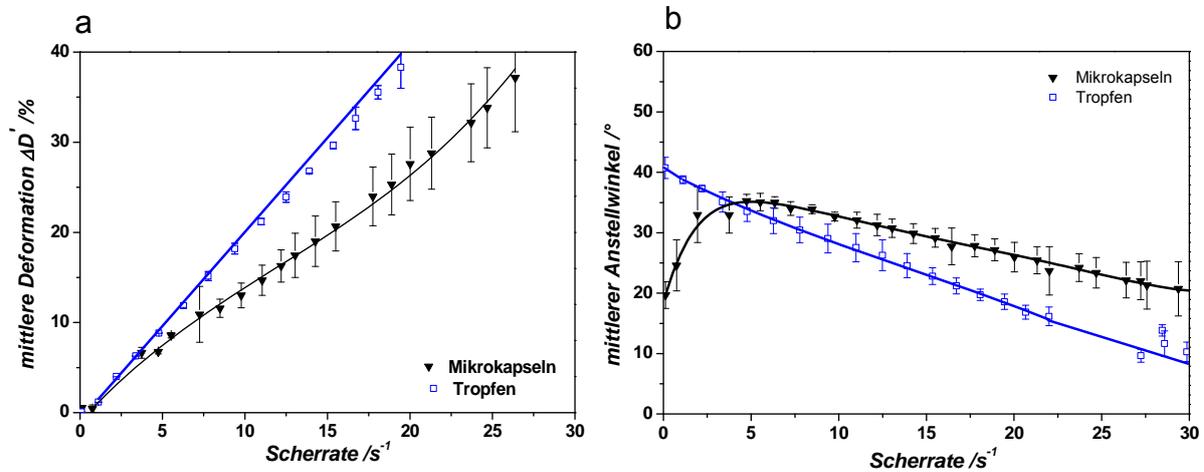


Abb. 4-73: Vergleich des mittleren Deformations- (a) bzw. des Orientierungsverhaltens (b) eines Tropfens und einer Mikrokapself ($\lambda \approx 1,34$; $c_{OTS} = 10$ mM).

Die Abhängigkeit der Deformation von der Scherrate ist bis zu 10 % linear. Die kleinere Steigung der Kurve im Vergleich mit der eines Tropfens ist ein Zeichen dafür, dass sich eine Membran gebildet hat. Oberhalb dieser Deformation tritt eine Abweichung von der Linearität auf. Jedoch wird dieser Verlauf nicht durch Verlassen des linear-viskoelastischen Bereichs verursacht, da dieser für Polysiloxanmikrokapself bei einer Deformation von 10 % längst überschritten ist. Vielmehr nimmt die Viskosität der inneren Phase Einfluss auf den Deformationsverlauf. Der Einfluss des Viskositätsverhältnisses λ ist sehr komplex und eng mit der Kapillarzahl verbunden. Untersuchungen von D. Barthès-Biesel zeigen, dass unter einer kritischen Kapillarzahl $C_{a\text{ Krit.}}$ die Deformation mit steigendem Viskositätsverhältnis zunimmt. Mit weiterer Erhöhung des Viskositätskontrastes dagegen wird eine Abnahme der Deformation beobachtet^[116]. Dieses Phänomen wurde durch eine Dämpfung der Scherspannungen durch die hohe Viskosität der inneren Phase erklärt. Ab einer bestimmten Viskosität wird nur eine Taumel-Bewegung beobachtet, da die übertragenen Spannungen völlig durch die höhere Viskosität kompensiert werden. Bei einem noch höheren Viskositätsverhältnis von $\lambda = 2,6$ wird diese Abnahme der Deformation deutlich (Abb. 8-16, Anhang).

Die Unterschiede sind zusätzlich anhand der deutlich voneinander abweichenden Anfangsanstellwinkel erkennbar. Durch eine Extrapolation erhaltene Werte des Anfangsanstellwinkels eines Tropfens von ca. 42 - 43° liegen im Bereich der theoretisch berechneten Werte von 45^[138,141] und sind gleich der Anfangsorientierung von niedrigviskosen Tropfen (Abb. 4-73: b). Im Gegensatz dazu verhindert die Membranelastizität für kleine Scherraten (bis 5 s⁻¹) eine leichte Kapseldeformation. Mit Erhöhung der Scherrate bzw. der Deformation findet eine konstante Orientierung bei ca. 35° statt.

Im Bereich der großen Deformationen direkt vor dem Kapselbruch sind keine signifikanten Unterschiede zwischen der Form eines Tropfens und der einer Kapsel zu sehen. Der Tropfen- bzw. der Kapselaufbruch erfolgt nach dem Typ II, im Einklang mit den theoretischen Berechnungen (Abb.

2-23). Dabei bilden sich Satellitentropfen und Subsatellitentropfen erhöhter Zahl und Größe ähnlich den Messungen mit einem Viskositätsverhältnis von $\lambda \approx 0,13$.

Der Einfluss einer hoch elastischen Membran auf das Deformationsverhalten der Kapseln wird bei Verwendung einer erhöhten Silankonzentration von 55 mM erreicht. Die entsprechende Volumenkonzentration zur Bildung einer ebenen Membran mit ähnlichen Eigenschaften beträgt 0,375 mM. Bei dieser hohen Konzentration wird eine sehr schnelle Netzwerkbildung und Membranelastizität von 0,25 N/m mit Hilfe der scherrheologischen Messungen gemessen (Abb. 4-22). Für diese hohe Konzentration unterscheiden sich jedoch die Kapseln in ihrer Gestalt und Membranoberfläche stark voneinander. Es sind viele Defekte innerhalb der Membran zu sehen, die auf eine unterschiedliche Membrandicke hindeuten.

Eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen der Deformation und der Scherrate wird lediglich für sehr kleine Kapillardzahlen ($C_a < 0,002$, $\dot{\gamma} = 16 \text{ s}^{-1}$) festgestellt (Abb. 4-75: a). In diesem Bereich werden die Kapseln geringfügig deformiert und taumeln mit begleitenden Formoszillationen. Die Oszillationsamplituden liegen dabei außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs und setzen bei sehr geringen Beanspruchungen eine irreversible Deformation voraus.

Die Orientierung der Kapseln unterscheidet sich sehr stark von der mit einer kleinen OTS-Konzentration. Die Anfangsanstellwinkel zeigen aufgrund der geringen Deformierbarkeit der Kapseln sehr kleine Werte von ca. 25° (Abb. 4-74: b), die für die Kapseln mit einem Viskositätsverhältnis von $\lambda \approx 0,13$ gemessen wurden. Diese Orientierung wird aufgrund der schnell steigenden Kapseldeformation mit eintretenden irreversiblen Deformationen nur sehr kurz beibehalten. Aufgrund der Netzwerkzerstörung nehmen die Werte weiter stark ab und die für Emulsionstropfen charakteristischen Werte von ca. 10° - 15° werden erreicht. Die Standardabweichungen nehmen mit der Zeit aufgrund des unterschiedlichen Deformationsgrades der Kapseln zu.

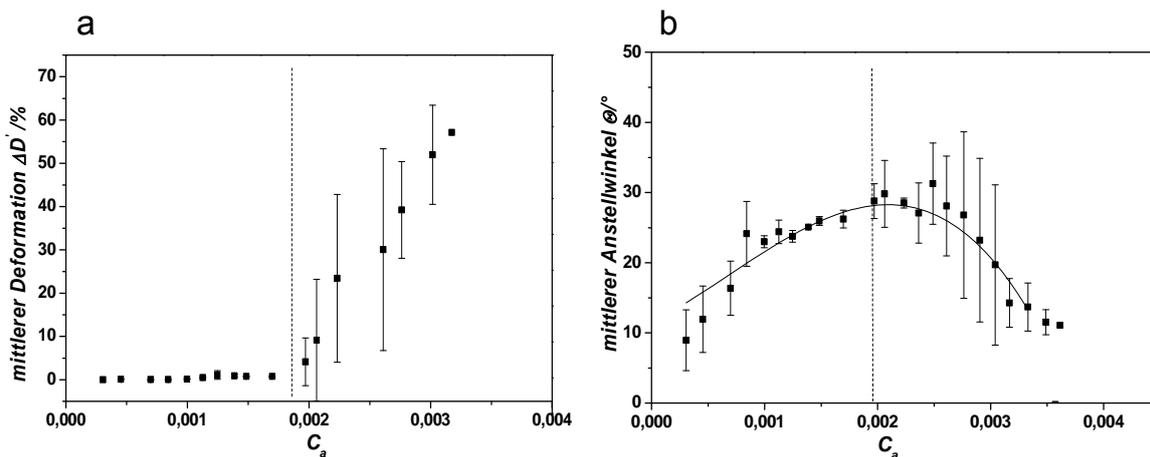


Abb. 4-75: Deformationsverlauf und Anstellwinkelverlauf für hochviskose Mikrokapseln ($C_{OTS} = 55 \text{ mM}$; η (innere Phase) $_{25^\circ\text{C}} = 1,14 \text{ Pas}$).

Es wird keine elliptische Deformation, sondern eine fadenförmige Kapselverlängerung beobachtet. Die mit Hilfe des Mooney-Rivlin Gesetzes berechneten Elastizitäten (Gleichung (2.38)) liegen bei $1,08 \pm 0,56 \text{ N/m}$.

Beim Kapselbruch werden keine Satellitentropfen gebildet. Aufgrund der größeren Membrandicke findet ein Kapselaufbruch in mehrere unterschiedlich große Teile statt.

Die Kapseldeformation ist von nicht gut ausgeprägten Form- und Anstellwinkeloszillationen begleitet. Vermutlich wird das Oszillationsverhalten durch die starken Rauigkeiten der Membran massiv beeinflusst. Ähnliche Ergebnisse werden für Proteinmembrane gefunden, die sehr stark gefaltete, inhomogene Membranen im Ruhezustand aufweisen (Kapitel 4.5.4).

Anhand der Messungen mit einer schrittweisen Erhöhung der Scherrate wird ein kurzer linear-viskoelastischer Bereich von ca. 0,5 % bestimmt. Sehr kleine Scherraten bewirken bleibende Abweichungen von der ursprünglichen Kugelform (Abb. 4-76). Bis Deformationen von 35 % kann die dicke Membran noch nicht komplett zerstört werden und dadurch bleibt eine restliche Deformation nach der Kapselrelaxation. Erst oberhalb der Deformationen von 50 % wird in Abwesenheit von Schergradienten die Kugelform wieder erhalten, die auf den kompletten Zusammenbruch des Netzwerks hinweist. Abb. 4-76 zeigt die Relaxationszustände nach bestimmten Deformationsgraden. Für geringe Beanspruchungen tritt zuerst eine ellipsoide Deformation auf und mit weiterer Erhöhung des Deformationsgrades wird eine an den Kapselspitzen stärker ausgeprägte Deformation beobachtet.

Interessanterweise werden hier viel größere Deformationen vor der kompletten Zerstörung der Membran erreicht. Mit zunehmender Kapseldeformation ist eine Strukturänderung mit der Bildung von großen Vertiefungen in der Membranoberfläche zu sehen. Diese werden mit zunehmender Deformation größer (e).

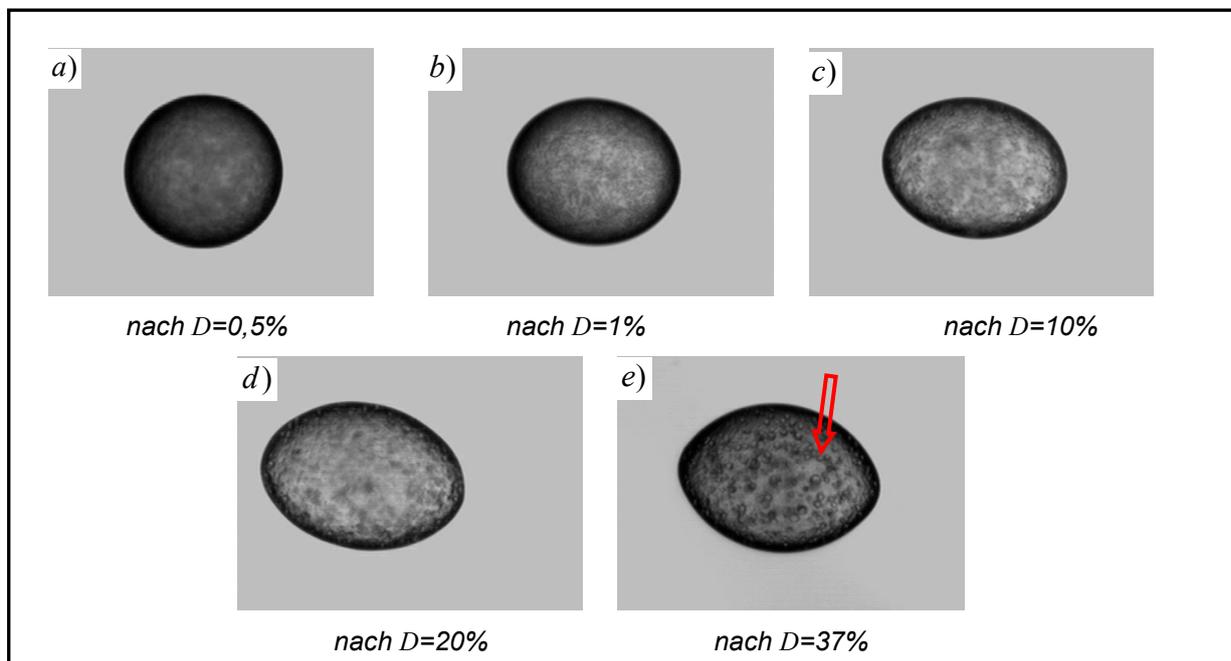


Abb. 4-76: Irreversible Deformationen im Ruhezustand nach der Relaxation bei einer stufenweisen Erhöhung des Deformationsgrades.

- Viskositätsverhältnis $\lambda \approx 2,6$

Ein größeres Viskositätsverhältnis bewirkt die Abnahme der Deformation sowohl der Tropfen als auch der Kapseln (Abb. 2-23). Die Tropfen erreichen eine konstante Orientierung im Scherfeld von ca. 10° mit einem endlichen Wert der Deformation (Abb. 8-16, Anhang). Eine weitere Erhöhung der Scherrate hat keinen Einfluss auf die Deformation bzw. auf die Orientierung.

Zum Einstellen des Viskositätskontrastes $\lambda > 2$ muss eine sehr hohe Zuckerkonzentration eingesetzt werden. Dadurch ist die Polymerisation stark verlangsamt und die Verwendung von hohen Silankonzentrationen notwendig. Des Weiteren nimmt die Herstellung der Lösung mit einer guten Homogenisierung über 1 Stunde in Anspruch. Für diese hohen Konzentrationen ist kein ideales Newtonsches Verhalten der dispersen Phase vorhanden. Mit einer Erhöhung der Viskosität geht andererseits eine noch stärker ausgeprägte Temperaturabhängigkeit einher.

4.5.4 Scherinduzierte Deformation von Proteinmikrokapseln

Von allen hergestellten Proteinmikrokapseln sind in Abhängigkeit der Gestalt und Deformation nur die in SO 70 hergestellten BSA-Mikrokapseln zur Untersuchung im Scherfeld geeignet. S. Demand hat im Rahmen ihrer Bachelorarbeit unter meiner Betreuung die Deformations- und Orientierungsdynamik von BSA-Mikrokapseln für unterschiedliche Vernetzungszeiten im Scherfeld untersucht ^[167].

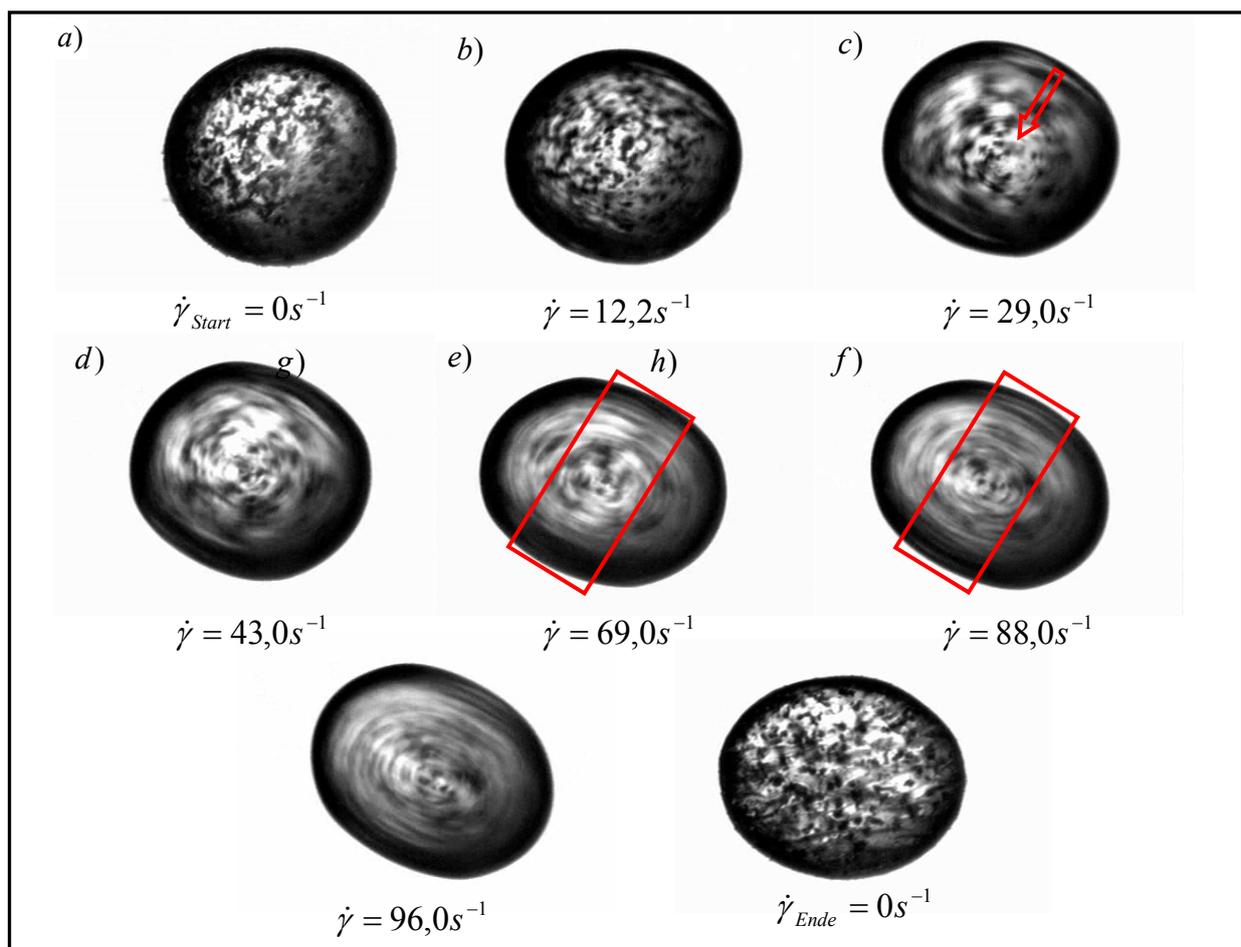


Abb. 4-77: Deformation von BSA-Mikrokapsel ($d = 335 \mu\text{m}$) für unterschiedliche Schergeschwindigkeiten ($t_{\text{Polymerisation}} = 60 \text{ Min.}; \lambda = 0,001$).

Aufgrund der komplizierten Selbstorganisationsprozesse von Proteinen an der Grenzfläche zeigen die hergestellten Mikrokapseln unterschiedliche Kapselformen und eine im Ruhezustand vorhandene starke Oberflächenfaltung (Abb. 4-77: a). Für geringe Geschwindigkeiten können die Kapseln aufgrund der hohen Elastizität ihrer Membranen nicht deformiert werden. Dabei erfolgt keine Membranrotation. Bei Scherraten, die für unterschiedliche Kapseln im Bereich zwischen 10 s^{-1} und 14 s^{-1} liegen, bilden sich die ersten Falten. Mit einer weiteren Erhöhung der Schergeschwindigkeit (29 s^{-1}) und Erreichen einer konstanten Orientierung erfolgt eine Membranrotation mit ausgeprägter Faltenbildung. Aufgrund der Abweichungen von der Kugelform und der Kapselrotation werden sowohl Form- als auch Anstellwinkeloszillationen beobachtet. Diese zeigen im Gegensatz zu Polysiloxanmikrokapseln und früher untersuchten Polyamidmikrokapseln^[6] keine periodische Änderung, sondern es wird ein unregelmäßiger Verlauf beobachtet (Abb. 8-13, Anhang). Dieses Verhalten kann mit der Rauigkeit und der Dicke der Membran verbunden sein, da sowohl die Polysiloxanmikrokapseln als auch die Polyamidmikrokapseln eine sehr gut ausgeprägte Oszillation und eine sehr glatte Oberfläche aufwiesen. Weiterhin werden ähnliche unregelmäßige Oszillationen bei hochviskosen Polysiloxanmikrokapseln ($\lambda = 1,34$) mit rauen Membranen gemessen.

Mit Erreichen der stationären Orientierung bildet sich eine Vertiefung im unteren Teil der Kapsel aus, die die kreisförmig gebildeten Falten verdeutlichen (Abb. 4-77, c). Eine Erhöhung der Scherrate bewirkt eine weitere Vertiefung dieser Region (c - g). Die Kapseln zeigen dabei keine elliptische, sondern vielmehr eine kantige Kapselgestalt. Diese Kapselgestalt wurde sowohl bei Polysiloxanmikrokapseln als auch für Polyamidkapseln mit scherinduzierten Falten beobachtet und kann mit dem Auftreten von Falteninstabilitäten verbunden sein.

Eine weitere Erhöhung der Scherrate bewirkt eine Verlängerung der Kapseln zu einer nahezu elliptischen Form (f). Dabei tritt ab einer Scherrate von 88 s^{-1} eine zusätzliche Faltenbildungsregion (f und g) auf. Die kleinen, engen Falten orientieren sich an der Feldrichtung (f) und behalten ihre Position und Ausrichtung während der Membranrotation bei.

Für das verwendete Viskositätsverhältnis von $\lambda = 0,001$ konnte kein Kapselbruch erzielt werden. Bei Abwesenheit von Scherkräften ziehen sie die Kapseln unter Erhalt einer kleinen Restdeformation zusammen. Die Kapseloberfläche erhält ihre ursprünglich gefaltete Form wieder (h).

Der Verlauf der Deformation in Abhängigkeit der Scherrate ist innerhalb eines sehr geringen Bereichs linear (Abb. 4-78: a). Mit Erhöhung der Scherrate nähert sich den Wert asymptotisch einem konstanten Wert an. Ein ähnlicher Verlauf wird für scherverfestigende Membranen erwartet^[3].

Eine konstante Orientierung wird unabhängig von der Größe der Scherkräfte gefunden (Abb. 4-78, b). Die Kapseln erreichten bei ihrer konstanten, stationären Orientierung einen von der Scherraten unabhängigen Winkel von ca. 25° .

Die Standardabweichungen der Deformationswerte mehrerer Kapseln sind aufgrund der unterschiedlich großen Oszillationsamplituden, die durch diverse Abweichungen von der Kugelform und dem Rauigkeitsgrad der Oberfläche verursacht wurden, sehr groß. Die Elastizitäten der nahezu kugelförmigen Mikrokapseln werden mit Hilfe von Gleichung (2.38) im Bereich der linearen Abhängigkeit der Deformationen berechnet. Bei Reaktionszeiten von 1 Stunde betragen die Module $1,006 \pm 0,260 \text{ N/m}$. Allerdings müssen hier die Fehler durch Vernachlässigung der Oszillationen und der nicht elliptischen Kapseldeformation berücksichtigt werden.

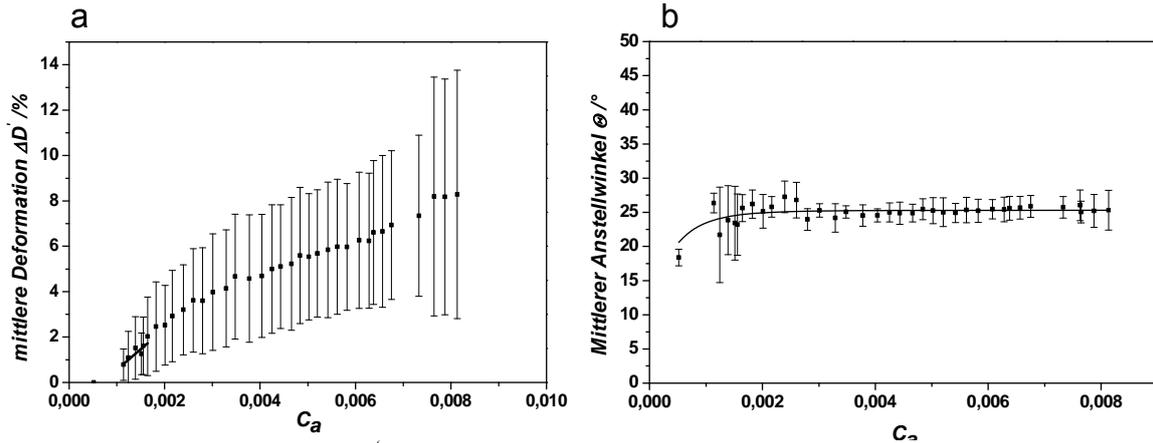


Abb. 4-78: Mittlere Deformation $\Delta D'$ und mittlerer Anstellwinkel Θ von BSA-Mikrokapseln ($C_{BSA} = 2$ Gew.%; $C_{TC} = 2$ Gew.%; organische Phase: S0 70; $\rho = 1,01$ g/cm³).

4.5.5 Hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen zwei Mikrokapseln

Die Untersuchungen der Wechselwirkungen von mehreren Partikeln im Scherfeld sind interessant, weil diese in vielen Suspensionen vorkommen. Erste theoretische Untersuchungen in diesem Bereich werden von G. Breyannis und C. Pozrikidis durchgeführt^[146]. Lac et al. modellierte die Wechselwirkung von zwei identischen Kapseln im Scherfeld^[29].

Im Rahmen dieser Arbeit werden wenige Experimente mit niedrigviskosen Mikrokapseln ($\lambda = 0,002$; Kapitel 4.5.1.2) vorgenommen, um die hydrodynamischen Wechselwirkungen auf die Kapseldynamik zu untersuchen. Es werden Mikrokapseln mit einer niedrigen Elastizität von $E_s = 0,3$ N/m gewählt, um eine größere Deformierbarkeit bei kleinen Scherraten erzielen zu können. Die Polysiloxanmikrokapseln können aufgrund ihrer sehr geringen kritischen Deformation nur für kleine Scherraten untersucht werden.

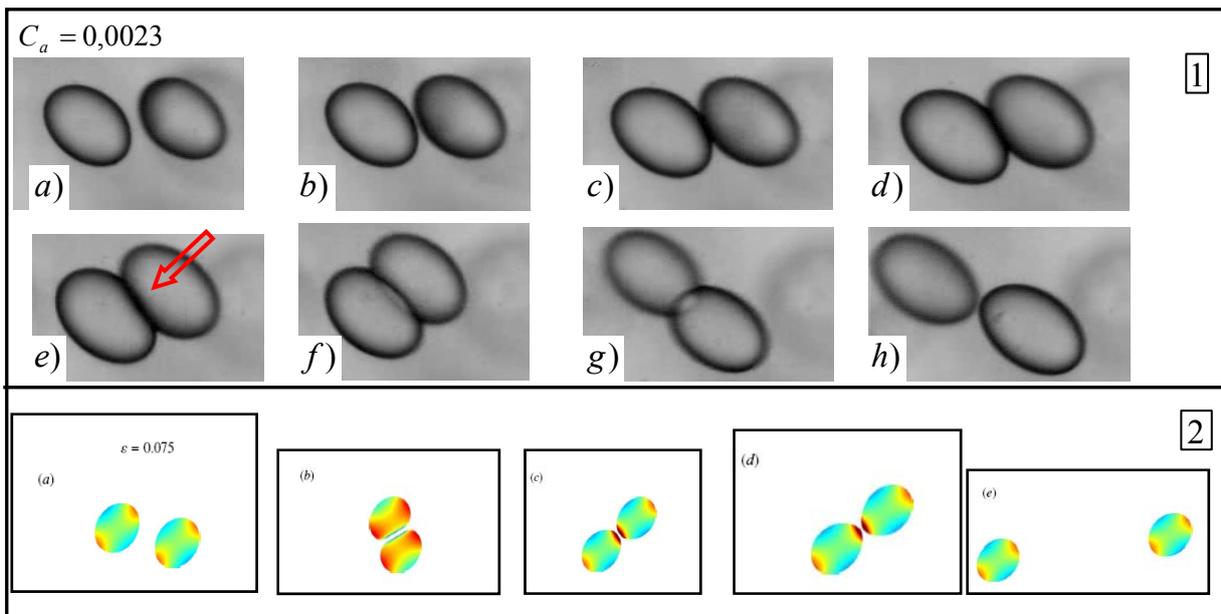


Abb. 4-79: Vergleich der experimentellen Wechselwirkung zwischen zwei Polysiloxanmikrokapseln 1: ($C_{OTS} = 0,2$ mM, $\lambda = 0,002$) und theoretisch berechneten Wechselwirkungen von Lac et al.; 2: (Bilder sind entnommen aus [29]).

Anhand der theoretischen Berechnungen ist der geringfügige Einfluss auf die Kapselform bei einer Distanz von mehreren Kapseldurchmessern zwischen den Partikeln belegt (Abb. 4-79: a). Erst bei einem geringen Abstand zwischen den Kapseln tritt entweder eine Abflachung der Kapselwände oder eine konkave Krümmung im Bereich der Überlappung (1 - e; 2 - b) als Resultat der Wechselwirkung zwischen den Partikeln auf. Nachdem die Kapseln aneinander vorbei-gegangen sind, wird die konvexe Krümmung wieder erhalten. Für die Polysiloxanmikrokapseln können die theoretischen Ergebnisse für größere Kapillarnzahlen aufgrund der kleineren linear-viskoelastischen Bereiche nicht überprüft werden.

Experimentelle Untersuchungen von mehreren Partikeln sind von großer Bedeutung, da die hydrodynamischen Wechselwirkungen im Punkt der Überlappung die elastischen Spannungen in der Membran im Vergleich mit den einzelnen Kapseln erhöhen^[29] und zusätzlich zum Kapselbruch beitragen können. Bei kleineren Kapillarnzahlen und eng aneinander liegenden Trajektorien ist bei dieser Überlappung eine Zerstörung der Membran im Bereich der Kontaktregionen möglich.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Tropfen sind zum jetzigen Zeitpunkt keine experimentellen Untersuchungen von mehreren Mikrokapseln im Scherfeld bekannt. Allerdings sollten die Experimente innerhalb der reversiblen Deformation erfolgen, um den reinen Einfluss der hydrodynamischen Wechselwirkung untersuchen zu können. Die verwendeten Polysiloxanmikrokapseln können diese Anforderung lediglich für sehr kleine Scherraten erfüllen.

4.6 Deformation von Mikrokapseln im Zentrifugalfeld

Das Deformationsverhalten der Polysiloxanmikrokapseln wird sowohl im LVE als auch im Bereich der großen Deformationen und des Kapselbruchs im Zentrifugalfeld untersucht. Die berechneten Young Module E_s werden zum Vergleich mit den erhaltenen Werten aus den Messungen im Scherfeld herangezogen. Es wurden die Elastizitäten, die maximale Deformation D_{max} und der Kapselbruchmechanismus von niedrigviskosen und hochviskosen Polysiloxanmikrokapseln studiert.

4.6.1 Deformation von niederviskosen Mikrokapseln

Die niedrigviskosen Mikrokapseln wurden in einem breiten Konzentrationsbereich untersucht. Für die Messungen werden 1.000 μm große Mikrokapseln direkt in der Glaskapillare bei einer geringen Kapillarrotation von 500 rpm hergestellt. Diese Geschwindigkeit zur Herstellung erwies sich als die minimal, erlaubte Geschwindigkeit, um nahezu kugelförmige Mikrokapseln herstellen zu können. Die optimale Kapselgröße von $d \approx 1.000 \mu\text{m}$ wird anhand von zwei wichtigen Gründen bestimmt. Für Kapseln mit einem Durchmesser größer als 1.000 μm sind die Randeffekte aufgrund des geringen Kapillardurchmessers von $d_m = 4 \text{ mm}$ stark bemerkbar. Auf der anderen Seite ist die Kapselkontur von kleineren Mikrokapseln aufgrund des niedrigen Auflösungsvermögens der integrierten Kamera nicht gut detektierbar. Als disperse Phase sollte reines *para*-Xylol verwendet werden, weil mit den Lösungsgemischen mit einer Dichte von $1,0 \text{ g/cm}^3$ eine zu geringe Deformation der Kapseln erzielt wurde. Diese ist sowohl durch die kleine Dichtedifferenz ($\Delta\rho = 0,12 \text{ g/cm}^3$) zwischen den flüssigen Phasen als auch die höhere Elastizität der Polysiloxanmembranen bedingt. Für die Messungen werden Membranen mit gleichen Grenzflächenkonzentrationen wie die ebenen Polysiloxannetzwerke hergestellt und ihre rheologische Eigenschaften mit denen der gekrümmten Membranen verglichen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der scherrheologischen Messungen konnte keine Bildung von viskoelastischen Membran mit Grenzflächenkonzentration von 3 Moleküle/nm² (0,00068 mM) belegt werden. Um dies zu überprüfen, wird sowohl eine Konzentration von 0,03 mM (3 Moleküle/nm²) als auch die um die Hälfte kleinere Konzentration von 0,015 mM (1,5 Moleküle/nm²) untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Polymerisationszeiten bei den scherrheologischen Messungen und Spinnig-Drop Messungen werden zeitabhängige Polymerisationen vorgenommen.

Die mit 0,015mM OTS-Konzentration hergestellten Mikrokapseln zeigen sehr kleine Module innerhalb der Polymerisationszeiten von 3 Stunden. Längere Zeiten werden aufgrund des großen Zeitaufwandes der Messungen nicht gewählt (Abb. 4-80).

Für die Konzentrationen von 3 Moleküle/nm² und 6 Moleküle/nm² verläuft die zeitliche Zunahme der Module stufenweise. Bei einer Silankonzentration von 3 Moleküle/nm² bleiben die Young-Moduln nach der Bildung von Membranen mit ursprünglich sehr kleinen Elastizitäten (0,15 - 0,25 N/m) innerhalb von 60 Min konstant. Danach folgt eine steile Zunahme der Elastizität bis zur anschließenden Bildung eines zweiten Plateaus bei ca. 1,7 N/m. Nach einem konstanten Verlauf innerhalb der nächsten 2 Stunden steigen die Module erneut auf ein neues Plateau von 2,5 N/m - 3 N/m.

Im Gegensatz zu den scherrheologischen Messungen bestätigen diese Ergebnisse die Bildung einer Membran mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften.

Für gleiche Grenzflächenkonzentrationen ist der Verlauf der Schermoduln der ebenen Membranen über einen Zeitraum von 5 Stunden konstant. Diese Unterschiede können durch die Diffusion vom Wasser in die wasserfreie, disperse, organische Phase bedingt sein. Dadurch wird eine ständige Ausdehnung der Membran hervorgerufen und eine weitere Polymerisation in den vergrößerten Poren ermöglicht.

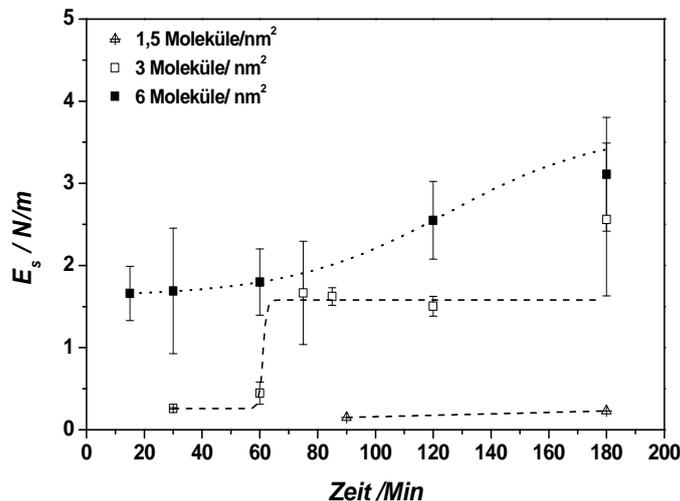


Abb. 4-80: Zeitlicher Verlauf der Polymerisation für unterschiedliche OTS-Konzentrationen.

Auf diese Weise wird einerseits die Bildung von dickeren Membranen mit großen Elastizitäten begünstigt. Auf der anderen Seite werden hergestellte Netzwerke unter Spannung erzeugt.

Die Elastizität E_s der Membranen kann mit Hilfe der Theorie von Barthès-Biesel berechnet werden. Aus dem linearen Teil der Abhängigkeit zwischen der Deformation und der durch die Zentrifugalkräfte

an der Membran resultierenden Spannung kann anhand von Gleichung (2.57) das Verhältnis $E_s / (5 + \nu_s)$ erhalten werden. Eine separate Berechnung von E_s ist nur bei bekannten Schermoduln μ' möglich. In Abb. 4-81 ist der Verlauf der mittleren Deformation in Abhängigkeit der Zentrifugalkräfte für eine Konzentration von 0,06 mM dargestellt. Die Auftragungen für alle restlichen Konzentrationen sind ähnlich und in Abb. 8-14 (Anhang) zu finden.

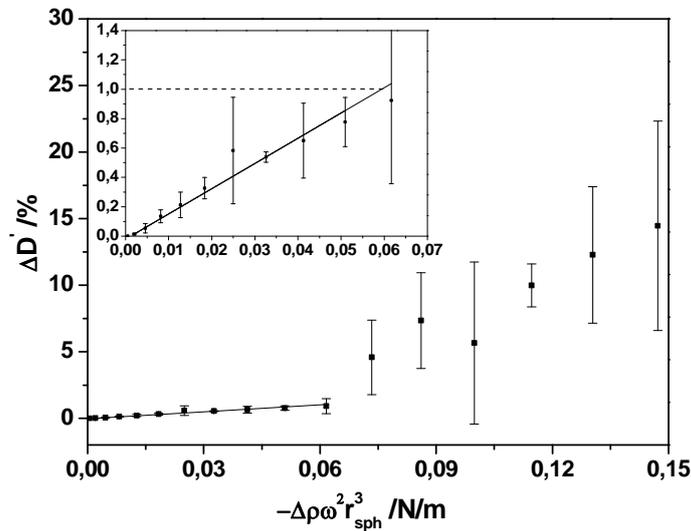


Abb. 4-81: Verlauf der Kapseldeformation in Abhängigkeit von der resultierenden Spannung an der Membran für Kapseln mit einer OTS-Konzentration von $c_{OTS} = 0,06$ mM.

Für geringe Umdrehungsgeschwindigkeiten ist die Abhängigkeit zwischen der Deformation und den Zentrifugalkräften linear. Ab einer bestimmten kritischen Deformation D_{max} wird diese lineare Abhängigkeit verlassen sowie irreversible Kapselverformungen und anschließender Kapselbruch treten auf. Die erste irreversible Kapselverformung variiert im Bereich von $-\Delta\rho\omega^2 r_{sph}^3 = 0,06 - 0,1$ N/m. Für die Berechnung der Young-Moduln der Polysiloxanmembranen für die OTS-Konzentration von 0,06 mM wurde die Polymerisationszeit von 1 Stunde verwendet. Für die anderen Silankonzentrationen werden aufgrund der schnellen Belegung der Grenzfläche und der schneller abgeschlossenen Polymerisation kürzere Polymerisationszeiten (30 Min) gewählt.

Für die Berechnung von E_s werden die Scherelastizitäten μ' der mit der gleichen Silankonzentration hergestellten Membranen herangezogen. Tabelle 4-6 zeigt die erhaltenen Werte für E_s und die Poissonzahl ν_s berechnet nach den Gleichungen (2.42) und (2.57). Die Ergebnisse zeigen, dass die Poissonzahlen in einem breiten Bereich variieren. Die berechneten Werte betragen teilweise Werte größer als 1, die oberhalb der maximalen Wert liegen, und können durch die Abweichungen in den Werten der gemessenen Speichermodule liegen. Die untere Grenze von $\nu_s \approx 0,7 - 0,8$ ist im Vergleich zu den Werten aus den rheoskopischen Messungen größer und weist auf inkompressible Membranen hin. Diese Abweichungen können durch die kontinuierliche Polymerisationsreaktionen bedingt sein. Das Verhältnis zwischen dem Young Modul E_s und dem Schermodul μ' beträgt nahezu 4 und liegt damit höher als das aus früheren Untersuchungen erhaltene Verhältnis zwischen 3,4 und 3,8 [8,11].

4. Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich der Young-Module zwischen allen OTS-Konzentrationen zeigt, dass die Werte sehr ähnlich und unabhängig von der Silankonzentration für die gegebenen Zeiten sind. Die konstanten Werte bestätigen im Vergleich zu den scherrheologischen und rheoskopischen Untersuchungen, dass sich Membranen ähnlicher Elastizität für den verwendeten Konzentrationsbereich und die gewählten Polymerisationszeiten gebildet haben. M. Husmann hat aus Messungen von nicht - kugelförmigen Mikrokapseln durch Extrapolation den Young-Modul für eine kugelförmige Mikrokapsel von 1,79 N/m, mit einer OTS - Konzentration von 0,2 mM und *para*-Xylol als disperser Phase, berechnet ^[8].

Tabelle 4-6: Werte der E_s und ν_s für unterschiedliche OTS-Konzentrationen.

Γ Moleküle / nm ²	c_{OTS} / mM	E_{sH} N/m	ν_s	$\mu_{s(p-Xylol)}$ / N/m
3	0,03	-	-	-
6	0,06	1,79 ± 0,40	0,87 - 1,2	0,40 ± 0,05
12	0,12	1,71 ± 0,23	0,68 - 1,6	0,42 ± 0,06
18	0,18	1,66 ± 0,09	0,63 - 1,3	0,37 ± 0,12
30	0,30	2,23 ± 0,49	0,84 - 1,5	0,41 ± 0,04

Das Ende des linear-viskoelastischen Bereichs bzw. der maximalen Deformation D_{max} wird am Punkt der ersten Abweichung von der Linearität bestimmt und dadurch kann kleinere Werte aufweisen. Messungen mit einer stufenweisen Erhöhung der Deformation wie bei den rheoskopischen Messungen aufgrund der möglichen Nachpolymerisationsreaktionen durch das Wasser in der äußeren Phase können hier nicht verwendet werden. Bei der Kapseldehnung kann eine Nachpolymerisation in den erweiterten Poren aufgrund des Überschusses von Silanmolekülen in der inneren Phase erfolgen. Die Abweichungen von der Kugelform würden dann durch diese Nachpolymerisation bestimmt.

Tabelle 4-7: Vergleich der Werte der kritischen Scherdeformation γ_{max} , der kritischen Kapseldeformation D_{max} und des berechneten, maximalen Dehnungsverhältnisses ϵ_{max} für unterschiedliche Silankonzentrationen.

$\gamma_{max exp.}/\%$	λ_{max}	$\epsilon_{max theor.}/\%$	$D_{max exp.}/\%$	c_{OTS}/mM	$\Gamma / \text{Moleküle}/nm^2$
0,91 ± 0,15	1,0046	0,46	1,18 ± 0,24	0,03	3
1,03 ± 0,33	1,0052	0,52	1,25 ± 0,15	0,06	6
0,80 ± 0,02	1,0040	0,40	1,10 ± 0,10	0,12	12
1,04 ± 0,29	1,0052	0,52	1,18 ± 0,17	0,18	18
1,01 ± 0,15	1,0051	0,51	1,31 ± 0,15	0,30	30

Neben den ähnlichen Elastizitäten liegen auch die Werte der maximalen Deformation D_{max} in dem gleichen Bereich. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Struktur der hier synthetisierten Netzwerke annähernd gleich ist. Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus den rheoskopischen Untersuchungen zeigt, dass diese in der gleichen Größenordnung liegen, was auf eine Ähnlichkeit der mechanischen Eigenschaften der Kapselmembranen hinweist. Ähnlich wie bei den Untersuchungen im Scherfeld resultieren die maximalen Dehnungsverhältnisse λ und die maximale Dehnung ϵ aus den Werten der Scherdeformation γ nach Gleichung (4.7)). Für die Berechnungen werden die maximalen Werte der Scherdeformation eingesetzt (Tabelle 4-7). Die theoretisch berechnete Dehnung der ebenen Membranen ist zweimal kleiner als die mittlere Kapseldeformation. Dieses Verhältnis ist sehr ähnlich den Ergebnissen der rheoskopischen Messungen.

Nach Überschreiten des linear-viskoelastischen Bereichs treten die ersten Brüche im Netzwerk und anschließend die Zerstörung der Kapsel auf. Mit Hilfe der integrierten Stroboskop-Funktion konnte die exakte Stelle des Netzwerkbruchs bestimmt werden. Abb. 4-82 zeigt eine Bildersequenz des aufgenommenen Kapselbruches.

Die ersten sichtbaren Deformationen sind zwischen 7.000 und 8.000 U/min festzustellen. Dabei tritt die Deformation hauptsächlich einseitig und selten gleichzeitig auf beiden Seiten auf.

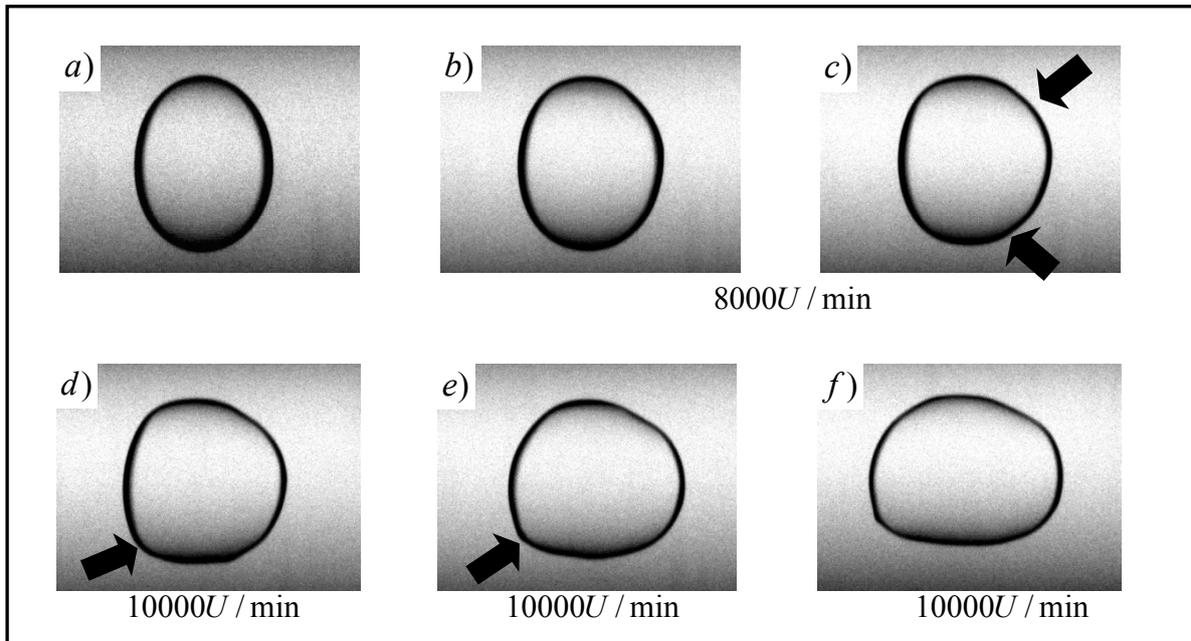


Abb. 4-82: Stroboskop - Bildsequenz des Bruchvorganges einer Kapsel ($c_{OTS} = 0,06 \text{ mM}$; $-\Delta\rho\omega^2r = 0,06 \text{ N/m}$).

Mit weiterer Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kapillare erfolgt eine Stauchung in der Nähe der ursprünglich aufgetretenen Deformation (Abb. 4-82: c Pfeile). Eine weitere Zunahme der Kräfte (über 10.000 U/min) bewirkt, dass sich auf der anderen Kapselseite zwei Spitzen mit großen Krümmungen bilden. In diesem Bereich ist der Kapillardruck am größten, da er eine Funktion der Krümmung der Grenzfläche darstellt. Der Kapselbruch findet später genau an diesem Ort statt (e). Bei weiter konstant gehaltenen Kräften bricht anschließend das Netzwerk zusammen.

Frühere Untersuchungen des Kapselbruchs zeigen, dass die Kapseln zuerst elliptisch deformiert und anschließend an den Stellen mit der größten Belastung-den Kapselspitzen-gebrochen werden. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den theoretischen Berechnungen^[8]. Die beobachteten Risse in der Mitte der Kapsel in früheren Experimenten wurden nicht durch Überschreiten der maximalen Scherung, sondern mit Defekten im Netzwerk in Verbindung gebracht.

Für eine ursprünglich sphärische Kapsel mit einem Radius von $500 \mu\text{m}$, einer Elastizität von $1,75 \text{ N/m}$ und einer Grenze der Belastbarkeit von $-\Delta\rho\omega^2r^3 = 0,075 \text{ N/m}$ wurde eine maximale Scherung am Kapseläquator von 1% berechnet^[8]. Dieser Wert liegt sehr nahe an der Grenze des linear viskoelastischen Bereichs für alle hier verwendeten Polysiloxanetzwerke (Tabelle 4-7). Deshalb ist es denkbar, dass für die höchste Belastung die kritische Scherdeformation überschritten wird und irreversible Deformation sowie ein Bruch des Polymernetzwerks in der Nähe des Kapseläquators auftreten können.

Für alle Polysiloxankapseln mit höheren Elastizitäten (ca. 1,7 N/m) erfolgt ein Kapselbruch auf die oben beschriebene Weise. Die gebildete Form deutet auf viel steifere Kapselseiten im Vergleich zum mittleren Teil hin. Sie ist ein Resultat der komplexen Druckverteilung innerhalb der nicht elliptisch deformierten Kapsel.

Nur Kapseln mit kleinen Elastizitäten (0,15 N/m) zeigen eine elliptische Deformation. Allerdings kann aufgrund der geringen Elastizitäten keine deutliche Zerstörung der Membran beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die so beschriebene Kapselform bzw. der Kapselbruch durch die hohen Elastizität der Membranen und den engen Bereich der reversiblen Deformationen bedingt sind.

4.6.2 Deformation von hochviskosen Mikrokapseln

4.6.2.1 Deformation von Mikrokapseln mit $\lambda = 0,13$

Die Deformationsdynamik und der Kapselbruch von hochviskosen Mikrokapseln mit $\lambda = 0,13$ werden unter dem Einfluss von Zentrifugalkräften untersucht. Die Bestimmung der verwendeten Konzentrationsbereiche (von 1,13 mM bis 2,25 mM) erfolgt anhand der scherrheologischen Messungen. Für die höchsten Konzentrationen erfolgt die Vernetzung sehr schnell, was eine Vordeformation der Kapseln verursacht. Des Weiteren haben sich Membranen mit hohen Elastizitäten gebildet, die aufgrund des möglichst kleinen einstellbaren Dichteunterschiedes sehr schwer deformierbar sind. Für einen Dichteunterschied von $0,232 \text{ g/cm}^3$ wird anhand der experimentellen Versuche eine optimale Silankonzentration von 1,68 mM gewählt^[171]. Die Untersuchungen der Elastizität und des Kapselbruchs für Polymerisationszeiten von 15 min, 30 min und 60 min zeigen, dass eine zeitliche Polymerisation stattfindet (Abb. 4-83).

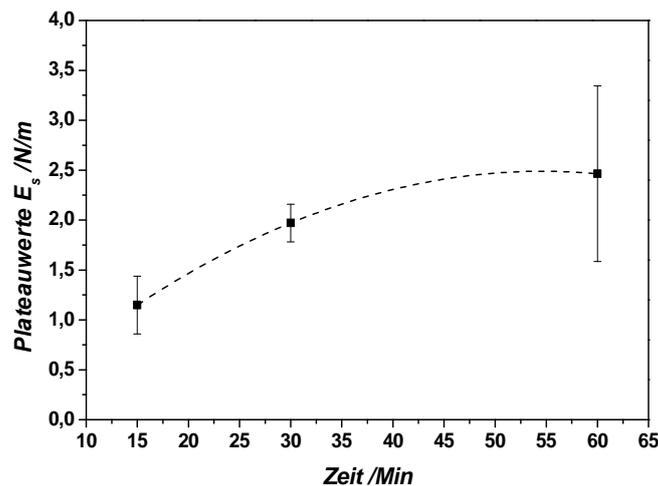


Abb. 4-83: Plateauelastizitäten für unterschiedliche Polymerisationszeiten ($c_{OTS} = 1,69 \text{ N/m}$).

Die Module streben mit der Zeit wieder den konstanten Wert von ca. 2,5 N/m an. Für die umgerechnete Konzentration am Rheometer wurden dagegen ein konstanter, zeitlicher Verlauf und ein Speichermodul von 0,27 N/m gemessen.

Die hohen Moduln von ca. 1 N/m nach Polymerisationszeiten von 15 Minuten zeigen deutlich, dass sich Netzwerke mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften innerhalb sehr kurzer Zeiten gebildet haben (Abb. 8-15). Weiterhin ist denkbar, dass durch die Bewegung der noch nicht vernetzten Moleküle an der Grenzfläche und die Tropfenrotation mehrschichtige, dichtere Membranen im Vergleich zu der Polymerisation im Ruhezustand gebildet werden. Die Polymerisation kann auch durch die Geschwindigkeit der inneren hochviskosen Phase zusätzlich beeinflusst werden.

Die Mikrokapseln zeigen ähnlich wie niedrigviskose Mikrokapseln eine kleine Deformation im linear-viskoelastischen Bereich (Abb. 4-84 a) und b)).

Im Bereich großer Deformationen und des Kapselbruchs verhalten sich die Kapseln ähnlich wie die niedrigviskosen Polysiloxanmikrokapseln. Die irreversible Deformation tritt wieder vorwiegend auf einer Seite der Kapsel auf (c). Auf der anderen Kapselseite bilden sich zwei Krümmungsspitzen. Eine weitere Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit verursacht das Zusammenbrechen der Membran gleichzeitig im Bereich der Krümmungen und am Kapseläquator (e). Dadurch, dass die Membranen dieser Kapseln viel dicker sind, sind die Risse in der Kapselmitte deutlich zu sehen (f).

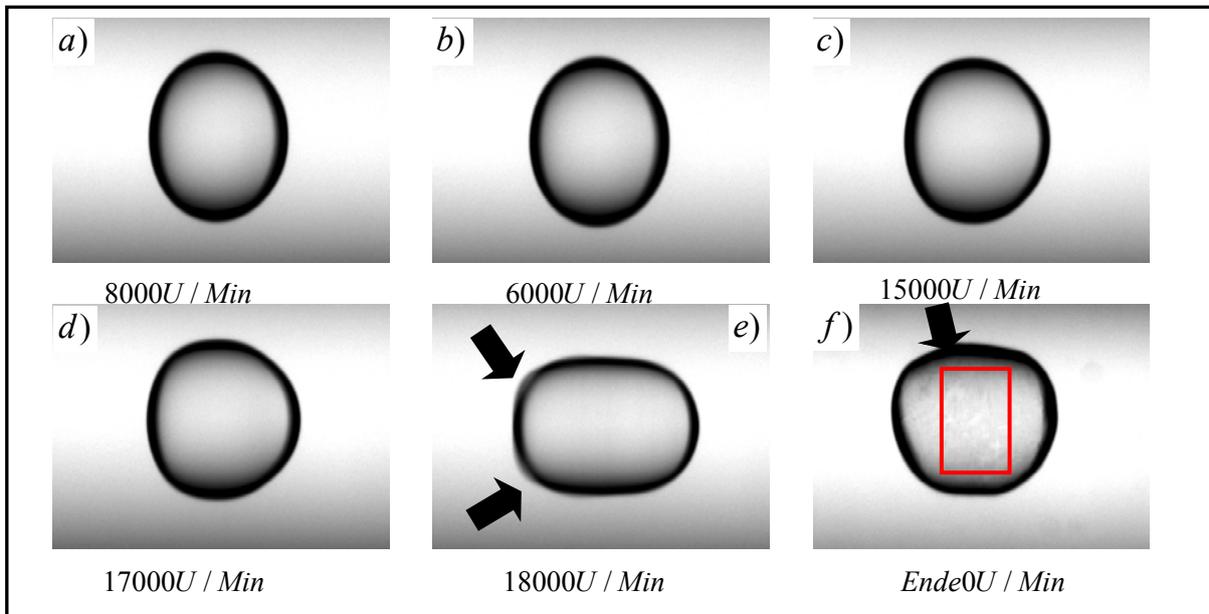


Abb. 4-84: Bildersequenz der Deformation von hochviskosen Polysiloxanmikrokapseln (50 Gew.%, $t = 60$ Min, $c_{OTS} = 1,69$ mM).

Die Kapselform am Ende der Messung (0 U/Min) zeigt, dass die kritischen Scherdeformation (ca. 0,5-1,0 %, Kapitel 4.2.2.3) vermutlich erreicht ist und die Kapselmembranen im Bereich des Kapseläquators zerstört werden. Außerdem können die Werte der kritischen Scherdeformation aufgrund der höheren Elastizität der Kapselmembranen für die Kapseln kleiner als die kritische Scherdeformation von ebenen Netzwerken sein.

Die ungewöhnliche seitliche Kapseldeformation ist auch hier nur für Kapseln mit höheren Elastizitäten zu beobachten. Kapseln mit kleinen Membranelastizitäten werden unabhängig von der Kapselposition in der Kapillare nahezu symmetrisch, elliptisch deformiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die bestimmten Werte der maximalen Deformation D_{max} liegen für alle Polymerisationszeiten im Bereich zwischen 0,4% - 1% und sind damit den Ergebnissen aus den rheoskopischen Untersuchungen sehr ähnlich.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften von ultradünnen Polysiloxanmembranen mittels rheologischer Methoden untersucht. Die Deformation und das Orientierungsverhalten von Polysiloxan-Mikrokapseln wurden im Scherfeld in einer von H. Leonhard gebauten Strömungszelle ^[130], studiert. Eine Voraussetzung für die Messungen war die Optimierung der mechanischen Parameter im Bezug auf Erhöhung der Qualität und Produktivität der Messungen. Durch konstruktive Verbesserungen des Aufbaus wurden die Zylinderschwingungen und daraus folgende Exzentrizität minimiert und die Zuverlässigkeit der Kraftübertragung zwischen den Motoren und den Zylindern erhöht. Durch die Anfertigung einer neuen Steuerung des Geräts konnte dank der integrierten, automatischen Regelung der Zylinder und der Erkennungsfunktion eine optimale „dynamische Fixierung“ der Kapseln im Spalt und eine bessere Verfolgung der Kapseldynamik für den gesamten Scherratenbereich erreicht werden. Diese Verbesserungen haben zu einer sehr guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beigetragen. Für eine Auswertung der Messungen wurde der Canny-Derive Filter ^[158] zu einer empfindlichen Konturdetektion und Extraktion eingesetzt. Seine Integration in das Programm *ImageJ* sowie in eine automatische Lab-VIEW Auswertesoftware erlaubte eine schnelle Bearbeitung mehrerer Filme auf das Niveau einer kommerziell erhältlichen Software.

Die Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften der gebildeten ebenen Octadtrichlosiloxanfilme zeigten, dass in Abhängigkeit des Wassergehaltes des Lösungsmittels, der Lösungsmittelart und der Silankonzentration Membranen mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften synthetisiert werden konnten. Für alle Bedingungen wurden permanent vernetzte Membranen erhalten, deren linear-viskoelastischer Bereich zwischen 0,4 % und 1 % lag. Der hohe Wassergehalt des Lösungsmittels führte zur Bildung von Membranen mit kleiner Elastizität und ähnlichen Grenzen der linearen Viskoelastizität. Die hohe Viskosität der organischen silanhaltigen Phase verlangsamte die Polymerisation, jedoch konnten anschließend Membranen mit einer gewünschten Elastizität im Bereich zwischen 0,3 N/m und 0,4 N/m gebildet werden. Unter allen Bedingungen konnten Polysiloxanetzwerke synthetisiert werden, die zur Herstellung von stabilen Mikrokapseln mit relativ flexiblen Membranen verwendet wurden. Die Vergleichbarkeit der Untersuchungen erforderte die Herstellung von genau definierten Mikrokapseln. Mit Hilfe einer Mikrofluidik Apparatur mit *T*-Querströmung konnten Emulsionstropfen mit einer gewünschten Größe (zwischen 100 μm und 400 μm) gebildet und durch Grenzflächenpolymerisation Mikrokapseln erhalten werden. Die relativ enge Größenverteilung der Kapselsuspensionen wurde sowohl mikroskopisch als auch durch Laserbeugungsmessungen bestätigt.

Die so hergestellten Mikrokapseln wurden zu Untersuchungen im Scherfeld sowie im Zentrifugalfeld eingesetzt. Aufgrund des kleinen linear-viskoelastischen Bereichs konnten, dank der kurzen effektiven elastischen Ketten die Bruchvorgänge der Kapseln ausführlich untersucht werden, für die zum jetzigen Zeitpunkt sehr wenige experimentelle Ergebnisse vorhanden sind.

Es wurde den Einfluss der Membranelastizität und des Viskositätsverhältnisses λ zwischen der inneren und äußeren Phase ($\lambda = 0,0012$, $\lambda = 0,13$ und $\lambda = 1,34$) auf das Deformations- und das

Orientierungsverhalten der Modell-Mikrokapseln im Scherfeld systematisch untersucht und eine Korrelation mit den vorhandenen theoretischen und numerischen Berechnungen durchgeführt. Durch verschiedene Arten von Messungen wurden die Elastizitäten, der Bereich der linearen Viskoelastizität sowie die scherratenabhängige Orientierungsdynamik der Kapseln ermittelt.

Bei einem geringen Wassergehalt des Lösungsmittels und niedrigen Scherraten zeigte sich bei den Mikrokapseln die früher experimentell bei Polyamidkapseln beobachtete ^[6,7] „Schwingungsbewegung“ (SW). Es äußerte sich in nahezu symmetrischen Form- und Anstellwinkeloszillationen, deren Grund im Zusammenhang zwischen den kleinen Abweichungen von der Kugelform ($a = 0,98 - 0,99$), der Membranrotation und dem „*shape memory*“ Effekt liegt. Für eine hohe Scherrate wurde im Einklang mit den theoretischen Berechnungen die Bildung von stark ausgeprägten Spitzen vor dem Kapselbruch bestätigt ^[32].

Die Mikrokapseln, die bei einem höherem Wassergehalt des Lösungsmittels hergestellt wurden, zeigten ebenfalls kleine Abweichungen von der Kugelgestalt ($a = 0,96 - 0,97$), aber eine neue Deformations- und Orientierungsdynamik, die zum ersten Mal experimentell beobachtet wurde und sehr ähnlich der Bewegungsdynamik von nicht-kugelförmigen Partikeln ist. Für diese Mikrokapseln wurden drei unterschiedliche Bereiche festgestellt: „*Taumeln*“ (TU), „*Schwingen*“ (SW) und ein „*Übergangsbereich*“ (UN). Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem experimentell ermittelten Deformations- und Orientierungsverhalten von Polysiloxanmikrokapseln mit den existierenden theoretischen Ansätzen ^[30,31] sowie vielen numerischen Berechnungen ^[34,36,37,168] festgestellt. Insbesondere die experimentelle Bestätigung der von Skotheim-Secomb theoretischen Berechnung der Existenz eines Übergangsbereichs wurde zum ersten Mal experimentell untersucht. In diesem „*Übergang*“ wurden taumel- (zwischen -50° bzw. (-70°) und $+70^\circ$ bzw. $(+90^\circ)$) und schwingungsähnliche Oszillationen (zwischen -10° und $+70^\circ$) beobachtet.

Der Einfluss der Viskosität der dispersen Phase auf das Deformations- bzw. das Orientierungsverhalten sowohl für kleine als auch für hohe Scherraten wurde für größere Viskositätsverhältnisse ($\lambda = 0,13$ und $\lambda = 1,34$) bemerkbar. Für kleine Scherraten und Untersuchungen im LVE beeinflusste die Viskosität der inneren Phase die Kapseldynamik kaum. Im Bereich großer Deformationen zeigten dagegen die hochviskosen Mikrokapseln im Vergleich zu den niedrigviskosen Kapseln einen anderen Bruchmechanismus, der von der Viskosität der dispersen Flüssigkeit bestimmt wurde.

Für einige niederviskose Mikrokapseln konnte das Phänomen-scherinduzierte Membranfaltung beobachtet werden. Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen wurde ein anderer Mechanismus der Faltenbildung gezeigt, der eine analytische Beschreibung in der Theorie von R. Finken und U. Seifert ^[145] findet. Für die Kapseln, die Falteninstabilitäten aufwiesen, wurden im Vergleich zu den anderen Polysiloxanmikrokapseln geringe elastische Module und negative Poissonzahlen erhalten. Ergänzend zu den scherrheologischen Messungen und denen im Scherfeld wurden Untersuchungen im Zenrifugalfeld durchgeführt, um Informationen über den zeitlichen Verlauf der Polymerisation, die Höhe der Young-Module sowie die Grenzen der linearen Viskoelastizität unterschiedlich viskoser Mikrokapseln zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben zu einer umfangreichen Beschreibung des Verhaltens von Mikrokapseln im Scherfeld sowie der mechanischen Eigenschaften von dünnen Polysiloxanmembranen beigetragen.

6 Summary

In this thesis the rheological properties, the deformation and the orientation behaviors of microcapsules with ultrathin polysiloxane membranes in shear field were investigated. Therefore an optical flow-cell constructed according to Leonhard was used^[130]. The mechanical parameters as well as the control and analysis of the measurements were optimized due to their importance for the reproducibility of the investigations. Through the integration of the needle bearings, the oscillatory instability and the eccentricity were minimized. Moreover, by means of an automatic control unit for a capsule detection for the capsule retention in the field of observation was achieved for the large shear rate range. For the high accuracy of the evaluation of the measurements, the Canny-Deriche filter^[158] was integrated initially in image processing program *imageJ* and later in the automatic Lab-VIEW software in order to attain optimal contour detection and extraction.

For model membranes ultra-thin polysiloxane chemical linked networks at the oil-water interface were suitable due to their viscoelastic properties. These properties were mostly dependent from the solvent kind, water concentration in the solvent and the silane concentration. For all conditions were formed flat networks with pronounced elastic properties. The storage moduli amounted approximately 0.3 N/m-0.4 N/m and the linear-viscoelastic range (LVR) varied from 0.4 % to 1 %. Membranes were formed at high water concentrations with smaller linear viscoelastic range, but with elasticity in the same order of magnitude. By the use of the solvents with high viscosity the polymerization process was significantly slowed down, however with the variation of the OTS-concentration the networks with elasticity of approximately $\mu' = 0.4$ N/m could be formed. The high elasticity was required in order to produce stable microcapsules and at the same time relatively flexible capsule membranes.

To produce the almost spherical microcapsules ($a = 0,98 - 0,99$) with narrow sizes a simple cross-flow microfluidic device was used. Thereby microcapsules with various diameters between 100 μm and 400 μm could be produced. The size distributions were measured by means of two methods: the microscopical investigation and laser diffraction. The two methods provided very similar results.

The mechanical properties of these microcapsules were investigated in both shear field and centrifugal field in the areas of small and large deformations. Due to the small linear viscoelastic range of the polysiloxane membranes, the mechanism of the capsule break-up was analysed in detail. The deformation and the orientation behaviors of the microcapsules were compared for the various viscosity ratios ($\lambda = 0,0012$, $\lambda = 0,13$ und $\lambda = 1,34$) between the inner and the outer phase. For the different measurements, the Young-Elasticity E_s , the limit of the linear viscoelasticity (maximal deformation), the critical deformation and the shear dependent capsule orientation were investigated and compared. The experimental results were correlated with existed theoretical analysis and recent numerical calculations.

At the small water concentration the capsules exhibited the observed for the polyamide microcapsules “*swinging*” motion (SW). This regime was characterized by the periodical phase-shifting oscillations of the deformation and the inclination angle and is based on the relation between the deviation from the spherical shape, “*tank-treading*” motion of the membrane and the “*shape memory*” effect. In the

regime of large deformations, the experiments showed the theoretically predicted formation of the pronounced tips at the capsule break-up^[32].

In contrast, the capsules with high solvent water content exhibited also a nearly spherical shape, but they showed completely different deformation and orientation dynamics in shear field. The behavior of the microcapsules resembled the dynamic of non-spherical microcapsules. The three regimes were experimentally explored: “*tumbling*” motion (TU), “*swinging*” motion (SW) and “*intermittent*” motion (IN). These regimes were confirmed by means of both theoretical analysis^[30,31] and numerical calculations^[34,36,37,168]. For the first time an analogy between the theory of Skotheim-Secomb for the existence of “*intermittent regime*” (IN) between “*tumbling*” and “*swinging*” motions in particular was found. In contradiction to theory, the oscillations were similar to the TU (between -50° and -70° resp. $+70^\circ$ and $+90^\circ$) and SW (-10° and $+70^\circ$) motions.

The influence of the viscosity of the inner phase on the motion of the capsules in shear field was examined at the two different viscosity ratios ($\lambda = 0,13$ und $\lambda = 1,34$). In the presence of intact membrane at the low shear rates in the LVR the capsule motion was less affected due to the high inner viscosity. However, at high shear rates, respectively large deformations and consequently network rupture, the degree of the capsule deformation was influenced then by the motion of the inner fluid.

Moreover, the phenomenon shear induced membrane wrinkling of the polysiloxane membranes was observed. Opposite to the earlier calculated measurements a new wrinkling formation mechanism was experimentally investigated, that was described in the theory of R. Finken and U. Seifert^[145]. These membranes exhibited lower elasticities and negative Poisson numbers.

In addition to the measurements in shear field, there also showed the investigations in centrifugal field the time dependence of the polymerization. As well the Young-Moduli and the LVR of different curved surfaces were compared to the values from the measurements in shear field.

All these results have contributed to large-scale characterization of the flat, curved ultra-thin polysiloxane membranes as well as the complex dynamic of the microcapsules in shear field.

7 Ausblick

Anhand der wenigen experimentellen Ergebnisse zur Deformations- bzw. Orientierungsdynamik von nicht-kugelförmigen Mikrokapseln im Scherfeld sollte ein Ziel zukünftiger Untersuchungen die Herstellung von gleich großen Partikeln mit definierten Größenverhältnissen sein. Auf diese Weise können Mikrokapseln hergestellt werden, die unterschiedlichen Kapselformen aufweisen und dadurch eine andere Bewegungsdynamik im Scherfeld zeigen.

Aufbauend auf den experimentellen Studien der Deformation von Polysiloxanmikrokapseln im Scherfeld wäre es sinnvoll andere Mikrokapselarten, unter anderem mit biokompatiblen Membranen, zu untersuchen. So sind z. B. die Untersuchungen an Proteinmikrokapseln von großem Interesse, da sich diese aufgrund der ähnlichen Membranstruktur zur Modellierung von biologischen Zellen besser eignen.

In vielen industriellen Kapselsuspensionen werden unterschiedliche Viskositätsverhältnisse der dispersen und der kontinuierlichen Phase verwendet. Experimentelle Untersuchungen des Einflusses der Bewegung der inneren viskosen Phase auf die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen sind nicht bekannt und für Membranen mit einem größeren Bereich der reversiblen Deformationen ausgesprochen interessant.

Eine andere Möglichkeit stellt die Untersuchung von Vesikeln dar, da diese ein weiteres Modellsystem von biologischen Zellen bilden. Für ihre Deformations- bzw. Orientierungsdynamik sind neben den vielen theoretischen Beschreibungen nur wenige Experimente bekannt, jedoch sollten für die Untersuchungen geeignete Systeme gefunden werden, z. B. stabile, große Vesikel (100 - 150 μm) hergestellt werden.

Es ist weiterhin sinnvoll, die im Rahmen dieser Arbeit begonnene Optimierung der Temperaturemittlung und -regelung der Strömungszelle weiter fortzusetzen. Dies würde temperaturabhängige Messungen ermöglichen.

Kapseln, die in einem großen Bereich reversible Deformationen aufweisen, sind weiterhin zur Aufklärung des Einflusses der hydrodynamischen Wechselwirkungen auf die Bewegungs- bzw. Orientierungsdynamik von mehreren Mikrokapseln in Strömung interessant.

Das Phänomen der Faltenbildung ist nicht ausführlich untersucht und bleibt ein Objekt für viele, aktuelle theoretische Studien. In dieser Hinsicht stellen die Untersuchungen der Bildung von scherinduzierten Falteninstabilitäten ein weiteres, mögliches Forschungsfeld dar.

8 Anhang

8.1 Anhang zum experimentellen Teil

Tabelle 8-1: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Händler	Spezifikation
<i>para</i> -Xylol	Sigma-Aldrich	wasserfrei >99%
1,2,4-Trichlorbenzol	Sigma-Aldrich	wasserfrei >99%
n-Octadecyltrichlorsilan (OTS)	ABCR	95%
Glycerin	Sigma-Aldrich	wasserfrei, zur Synthese
Silikonöl (1000 mPas)	Fluka	DC 200
Ovalbumin aus Eiklar (OVA)	Sigma-Aldrich	Pulver
Rinder Serum Albumin (BSA)	Appli Chem	10% Lösung, Fraktion V
Saccharose Acetat Isobutirat (SAIB)	Sigma-Aldrich	hochviskose Flüssigkeit
Saccharose Benzoat (SB)	Sigma-Aldrich	Pulver
Kaliumhydrogenphosphat	Sigma-Aldrich	Certi Pur, Standart
Dinatriumhydrogenphosphat-Pufferlösung		
Terephthaloylsäuredichlorid	Sigma-Aldrich	>99%

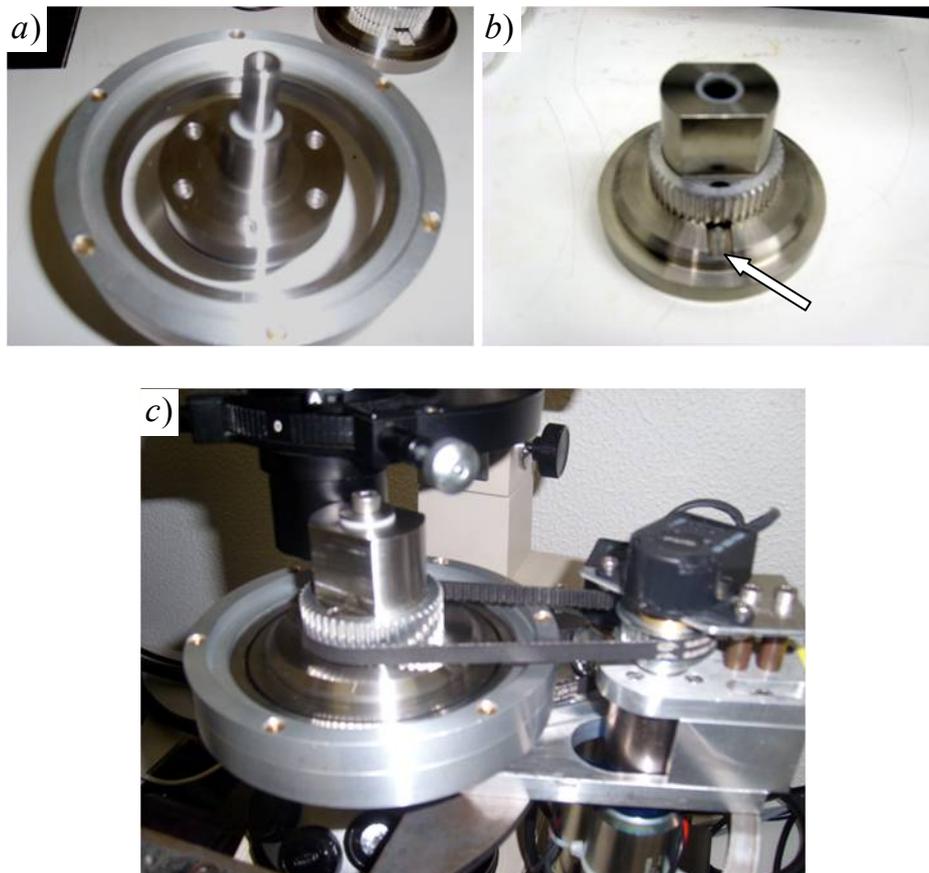


Abb. 8-1: Koaxiale Geometrie für Temperaturkontrolle (a: äußerer Zylinder; b: innerer Zylinder mit Platz für einen eingebauten Sensor; c: koaxiales System).

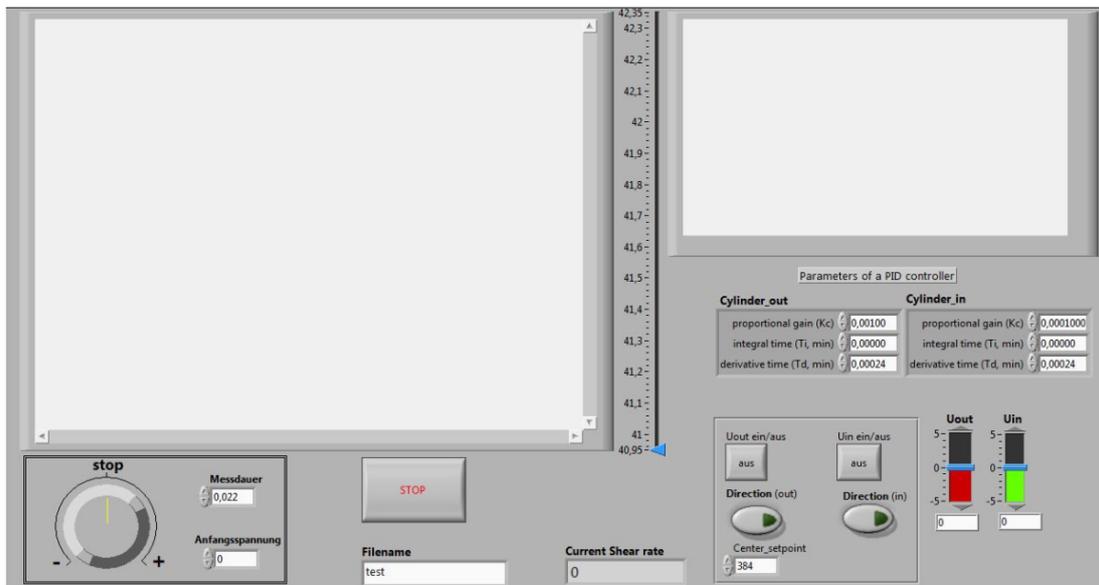


Abb. 8-2: Graphische Oberfläche der Steuerungssoftware in Lab-VIEW.

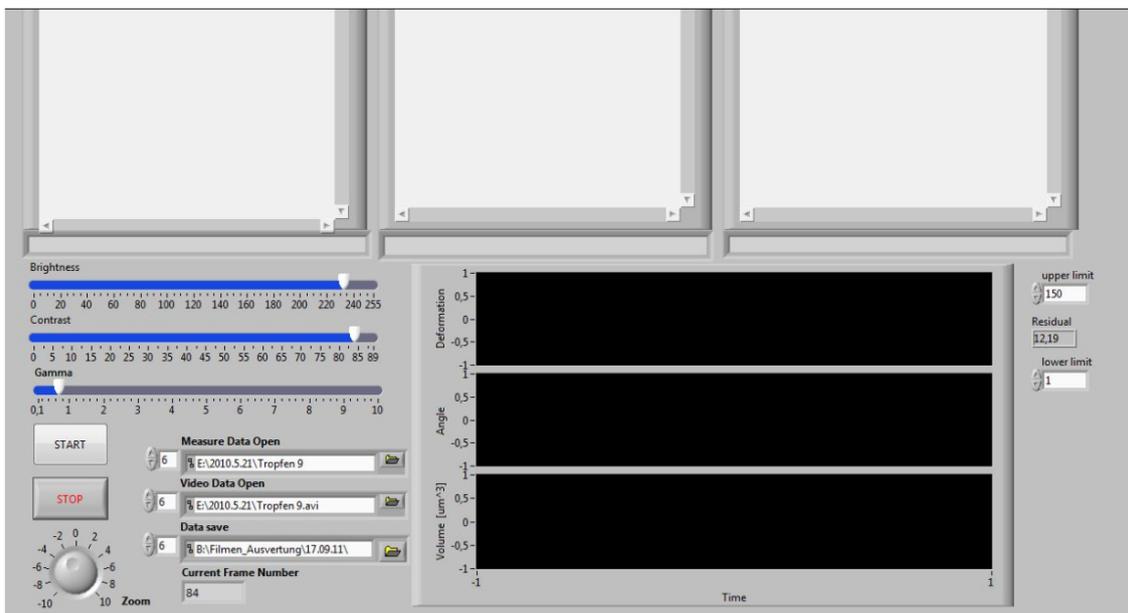


Abb. 8-3: Oberfläche der Auswertesoftware in Lab-VIEW.

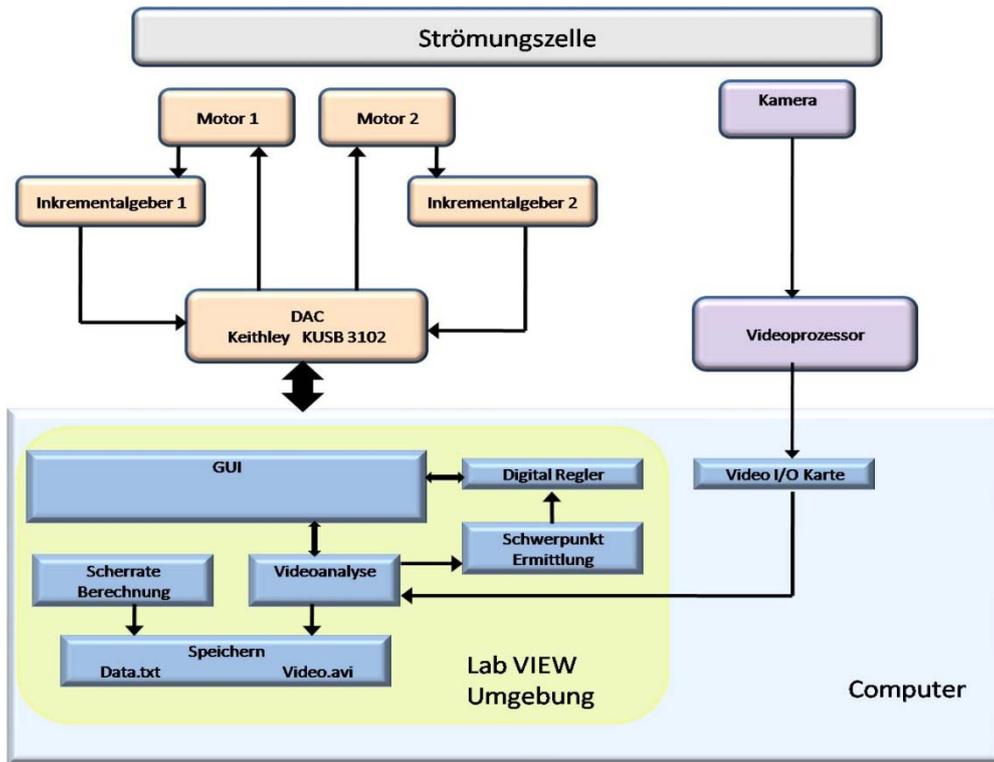


Abb. 8-4: Blockdiagramm der Steuerungssoftware in Lab-VIEW.

8.2 Anhang zum Ergebnissteil

Tabelle 8-2: Wassergehalt der Lösungsmittelgemische.

Gemisch	C Wassergesättigt / %	C Wasserfrei / %
G 1,24	0,0127±0,0045	0,0058±0,0002
bei Raumfeuchtigkeit aufbewahrt	0,0089±0,004	

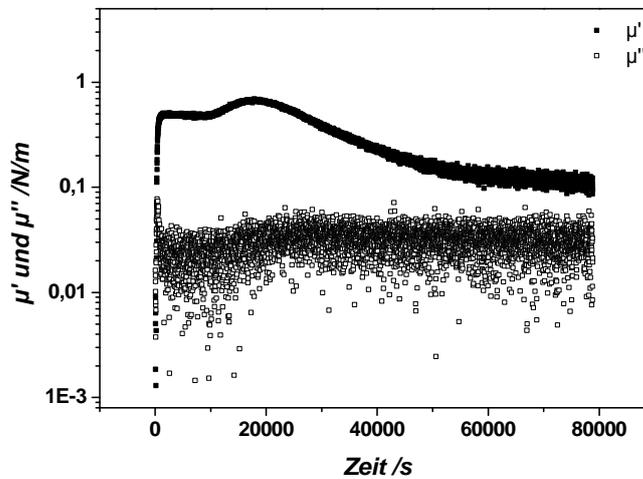


Abb. 8-5: Oszillationszeittest ($C_{OTS} = 0,036 \text{ mM}$; $\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$).

Tabelle 8-3: Viskositätswerte in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedliche Saccharose-Benzoeat Lösungen.

50 wt% SB ($\rho=1,24 \text{ g/cm}^3$)	
$T / ^\circ\text{C}$	η / mPas
20,0	179
21,0	167
24,6	121
25,0	113
26,8	105
27,0	102
30,0	89

50 wt% SB ($\rho=1,1 \text{ g/cm}^3$)	
$T / ^\circ\text{C}$	η / mPas
20,0	57,1
21,0	57,7
24,6	46,0
25,0	33,0
26,8	31,0
27,0	27,0
30,0	25,0

60 wt% SB ($\rho=1,24 \text{ g/cm}^3$)	
$T / ^\circ\text{C}$	η / Pas
20,0	1,90
21,0	1,80
24,6	1,22
25,0	1,14
26,8	0,95
27,0	0,94
30,0	0,70

60 wt% SB ($\rho=1,1 \text{ g/cm}^3$)	
$T / ^\circ\text{C}$	η / mPas
20	149
21	144
24,6	108
25	106
26,8	98,9
27	96,4
30	81,8

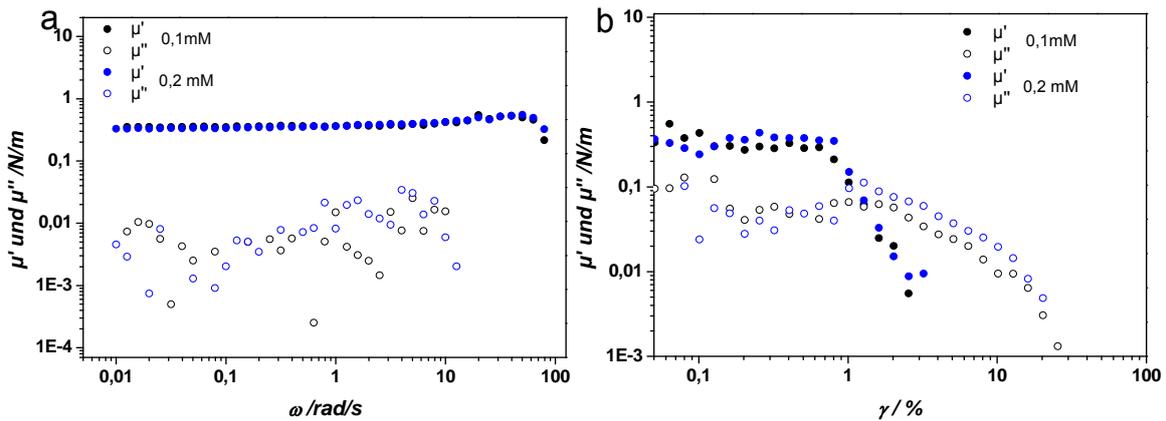


Abb. 8-6: Vergleich der Oszillationsfrequenz- und Oszillationsamplitudentests für 50 Gew.% SB Lösungen für 0,1 mM und 0,2 mM OTS - Konzentration (a) Oszillationsfrequenztest; b) Oszillationsamplitudentest.)

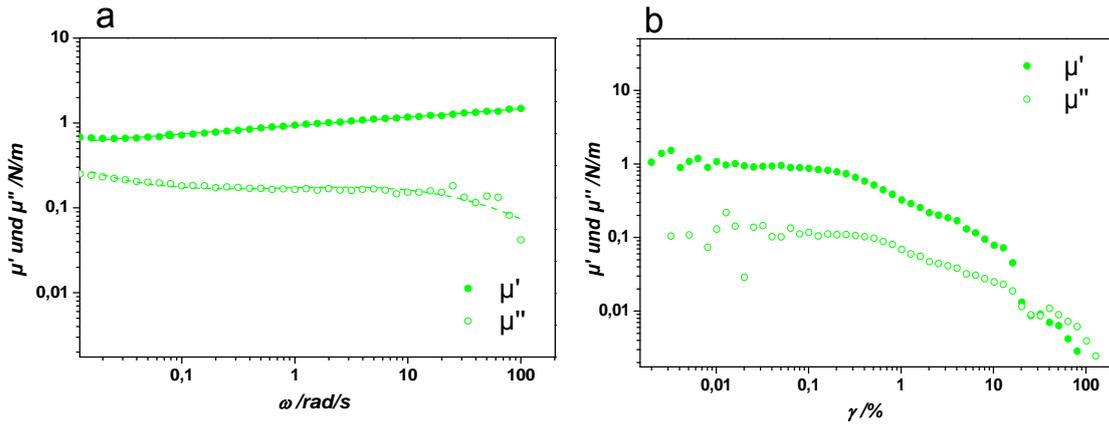


Abb. 8-7: Oszillationsfrequenztest (a) und Oszillationsamplitudentest (b) ($\gamma = 0,05 \%$; $\omega = 1 \text{ rad/s}$; $c_{\text{OVA}} = 0,1 \text{ mg/ml}$; $c_{\text{TC}} = 0,25 \text{ Gew.}\%$).

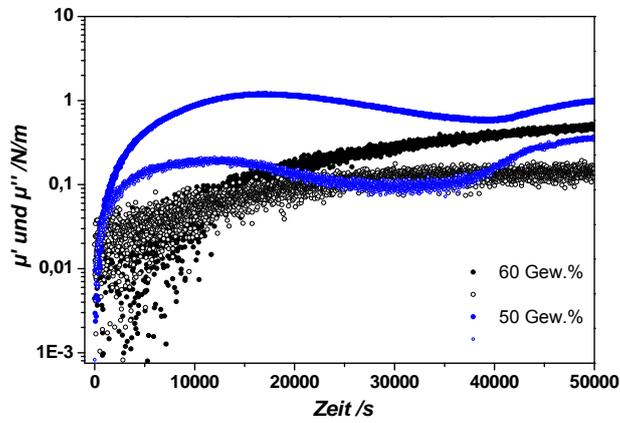


Abb. 8-8: Einfluss der Konzentration von Saccharose-Benzot-Konzentration auf die Vernetzung von $0,1 \text{ mg/ml OVA}$, $c_{\text{TC}}=0,25 \text{ Gew.}\%$).

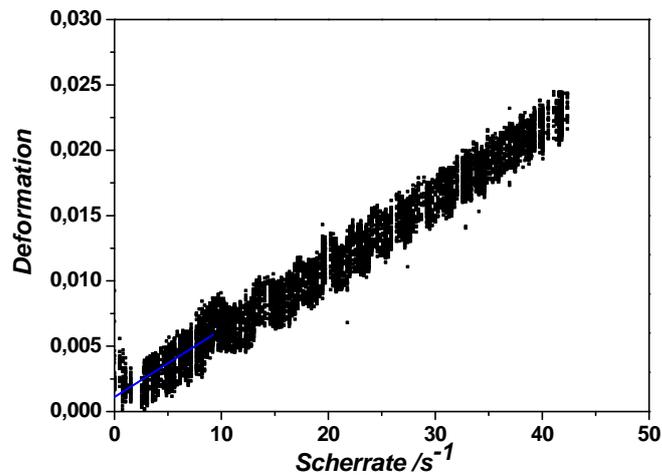


Abb. 8-9: Deformation in Abhängigkeit der Scherrate ($c_{\text{OTS}} = 0,2 \text{ mM}$, $c_{\text{Wasser}} = 0,0058 \pm 0,0002 \%$). Die Streuungen stellen Formoszillationen dar.

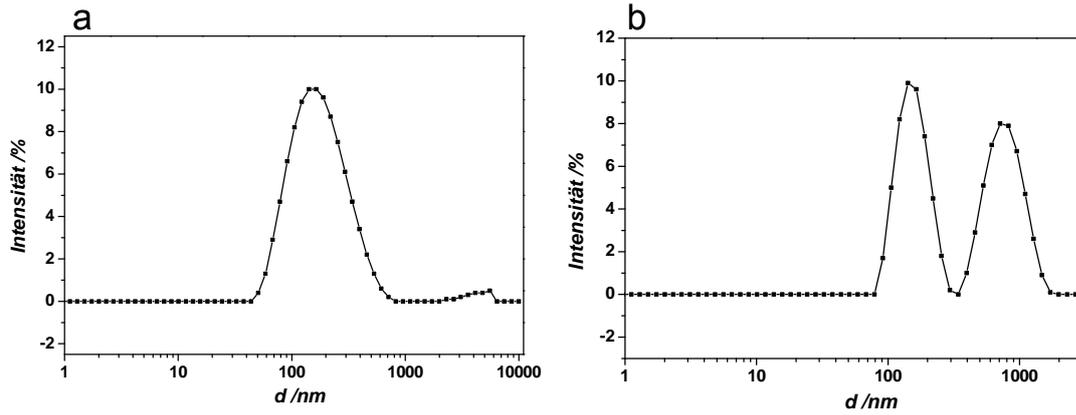


Abb. 8-10: a) Partikelgrößenverteilung aus Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$); b) Aggregatbildung in Lösungsmitteln ($c_{\text{Wasser}} = 0,0127 \pm 0,0045 \%$, $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$).

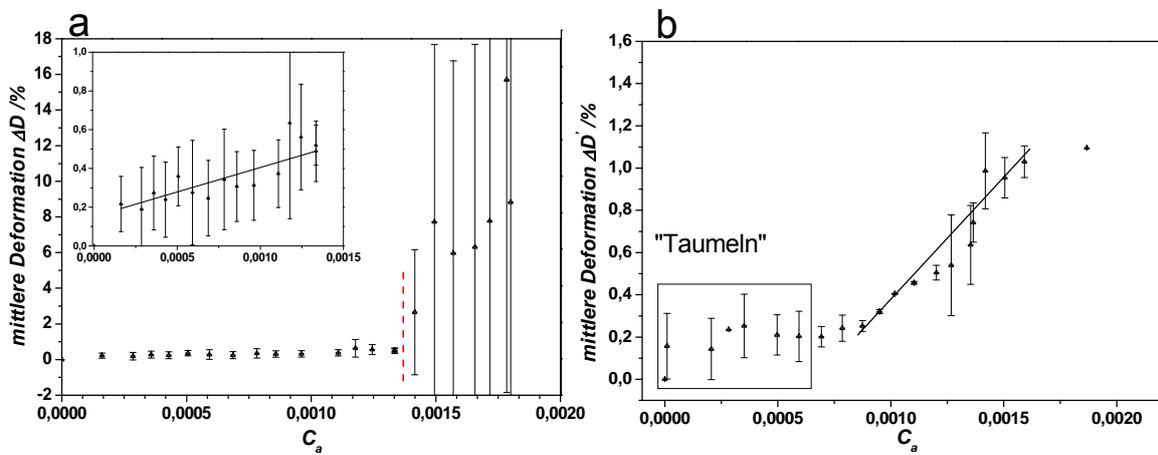


Abb. 8-11: Mittlere Werte der Deformationsabhängigkeit von der Scherrate (a) $c_{OTS} = 0,6 \text{ mM}$, $\Gamma = 18 \text{ Moleküle/nm}^2$; b) $c_{OTS} = 1 \text{ mM}$ ($\Gamma = 30 \text{ Moleküle/nm}^2$)

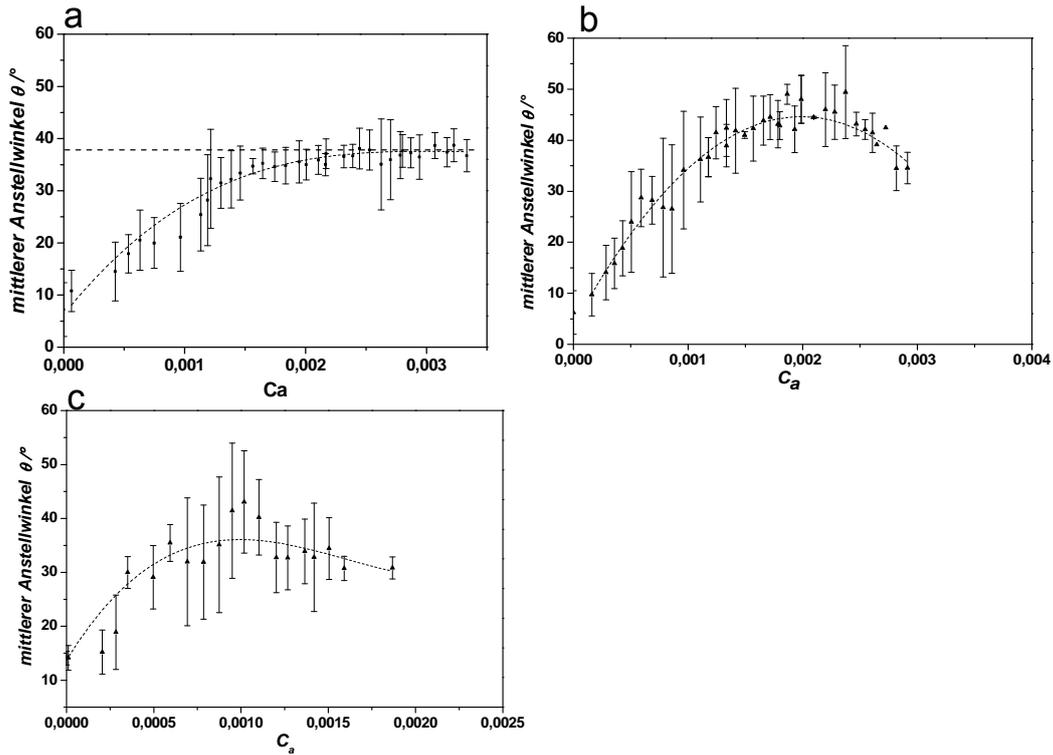


Abb. 8-12: Mittlere Anstellwinkel für unterschiedliche Silankonzentrationen (a) 0,4mM, b) 0,6mM, c) 1mM).

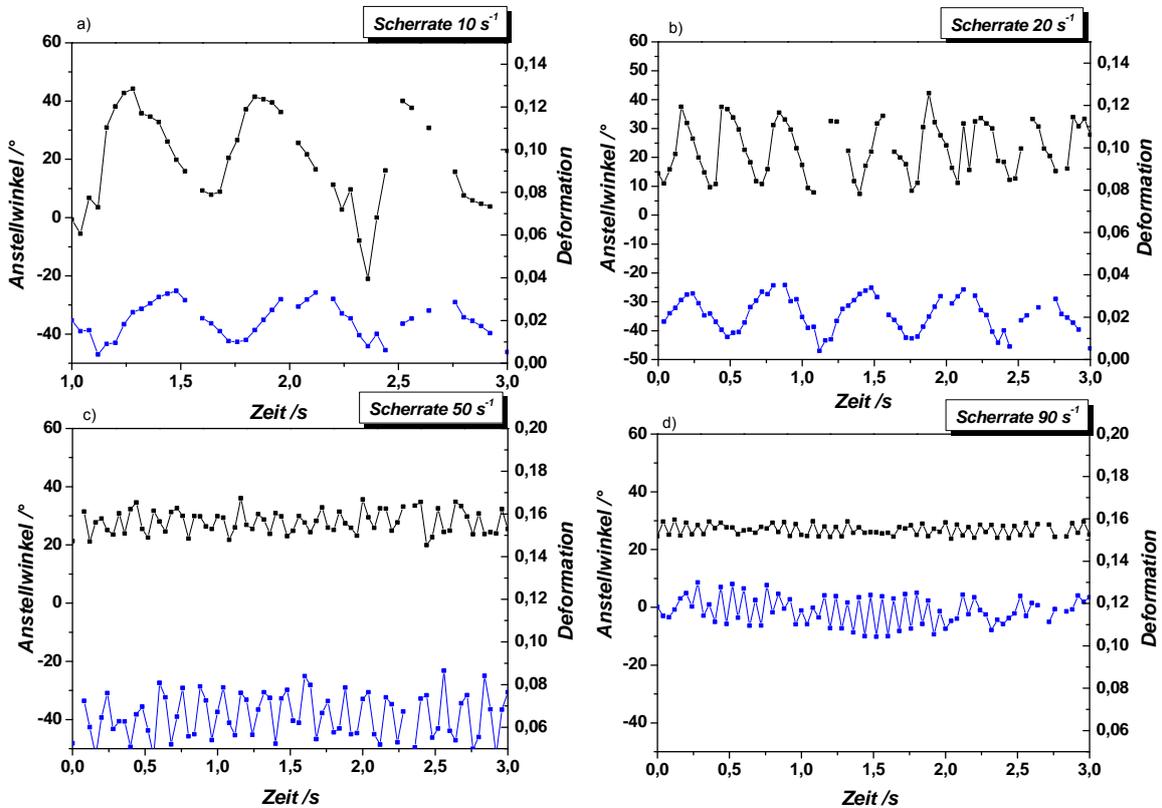


Abb. 8-13: Deformations- bzw. Anstellwinkeloszillationen für BSA - Mikrokapseln bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten.

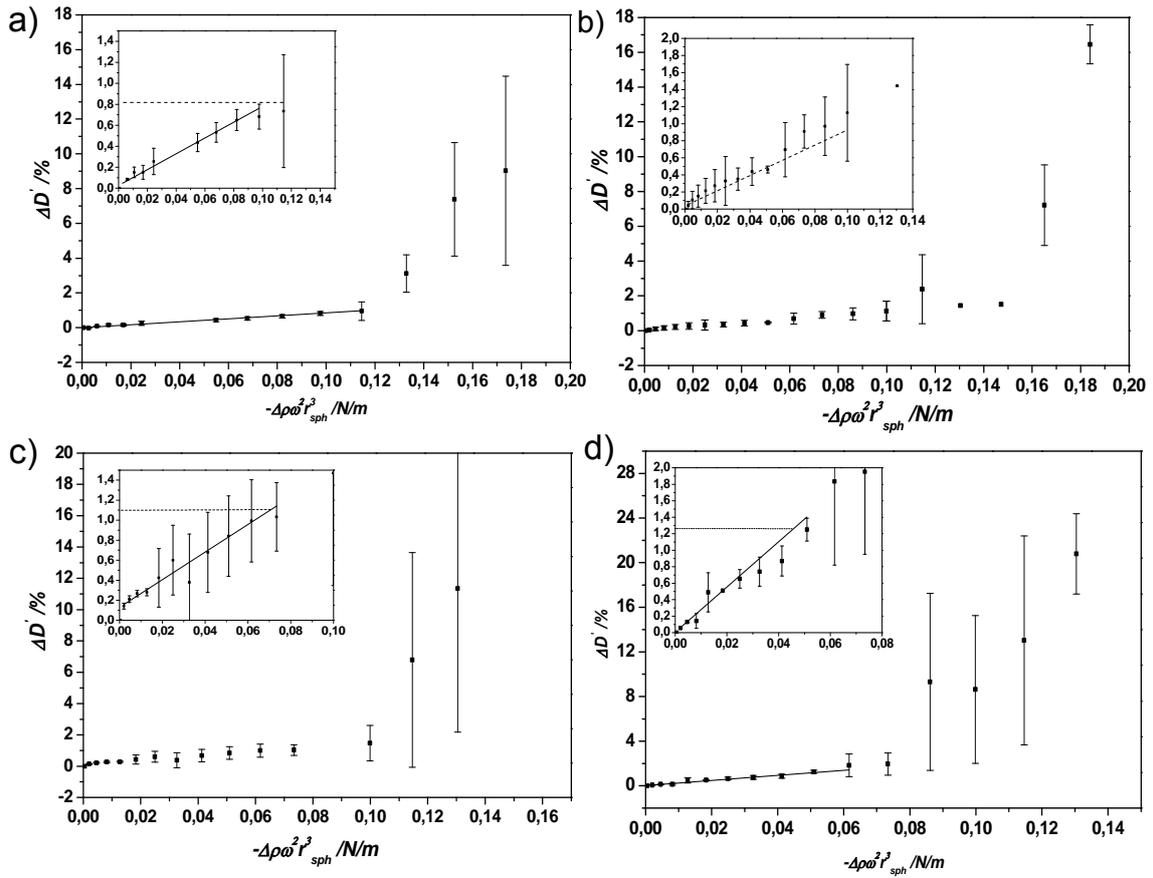


Abb. 8-14: Verlauf der mittleren Deformation bei unterschiedlichen OTS - Konzentrationen (Mittelwert je 5 Mikrokapseln; a) $c_{OTS} = 0,03$ mM; b) $c_{OTS} = 0,12$ mM; c) $c_{OTS} = 0,18$ mM; d) $c_{OTS} = 0,3$ mM).

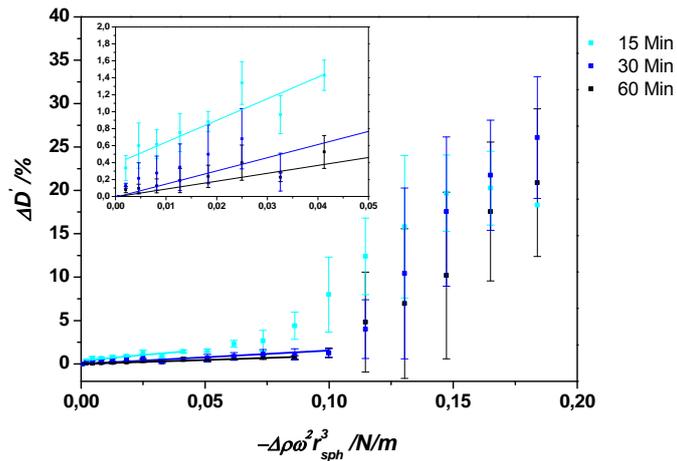


Abb. 8-15: Verlauf der mittleren Deformation $\Delta D'$ für unterschiedliche Polymerisationszeiten ($c_{OTS} = 1,68$ mM; 50 Gew.% Saccharose Benzoat $\eta_{25^\circ C} = 33$ mPas)

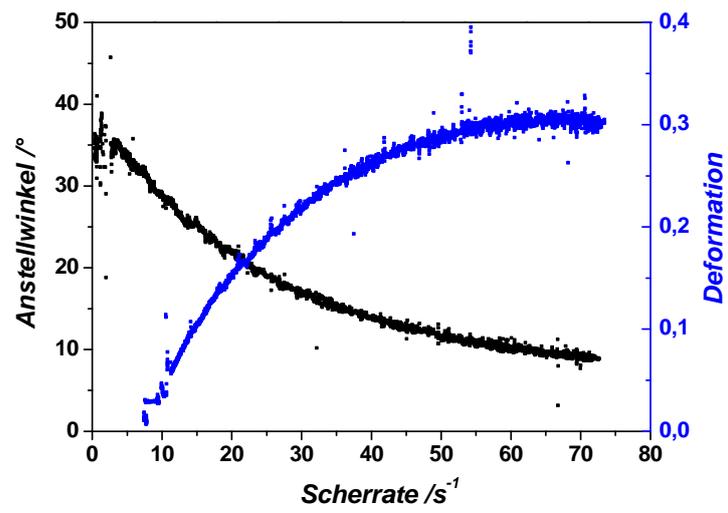


Abb. 8-16: Deformation und Orientierung von hochviskosen Tropfen ($\lambda = 2,6$).

9 Verzeichnis der Variablen

9.1 Lateinische Buchstaben

A	Fläche der Phasengrenze	h	Abstandshöhe
A_s	Modul im Skalak Gesetz zur Berücksichtigung der Flächenänderung	K	Kompressionsmodul
ΔA	Flächenelement	k_B	Boltzman - Konstante
B	Länge der Nebenachse eines Ellipsoids	k_1, k_2	Hauptkrümmungsradien
C_a	Kapillarzahl	M	Drehmoment
C_{aL}	untere kritische Grenze der Kapillarzahl	N_A	Avogadrozahl
C_{aH}	obere kritische Grenze der Kapillarzahl	n	Umdrehungszahl
c	Volumenkonzentration	n_i	Stoffmenge
D	Taylor-Deformationsparameter	n_d	Brechungsindex
D_c	kritische mittlere Taylor - Deformation	p	Druck
D_{max}	maximale mittlere Taylor - Deformation	R	allgemeiner Radius
D_0	ursprüngliche Kapseldeformation	R_i	Radius des inneren Zylinders
ΔD	mittlere Deformation	R_a	Radius des äußeren Zylinders
d_{in}	innerer Schlauchdurchmesser	R_e	Reinoldszahl
d	Membrandicke, Kapseldurchmesser	r_k	Radius der Kapillare
d_h	hydrodynamischer Durchmesser	r_n	Nadelradius
e_{ij}	Einheitsvektoren	r_i	Radius des inner Zylinders
E	dreidimensionaler Elastizitätsmodul	r_a	Radius des äußeren Zylindes
E_s	zweidimensionaler Young Modul	T	Temperatur, Tensor
E_{sH}	Young Modul berechnet nach dem Hookschen Gesetz	T_a	Taylorzahl
E_{sMR}	Young Modul berechnet nach dem Mooney-Rivlin Gesetz	T_c	kritische Temperatur
F	Flächenbedarf	$T_{11}=T_{22}$	Hauptspannungskomponenten in Membranebene
F_x	Tangentialkraft	T_v	Spannungsterm zur Berücksichtigung der Viskoelastizität
$\Delta \vec{F}$	Kraft	t	Zeit
G	allgemeiner Schermodul		Spannungsvektor
	Gibbschen Freien Enthalpie	V	mittlere Geschwindigkeit
G'	dreidimensionaler Sreichermodul		Volumen von kugelförmigen Kapsel/ Tropfen
G''	dreidimensionaler Verlustmodul	V_d	Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase
G^*	komplexer Modul	v_a	lineare Geschwindigkeit der kontinuierlichen Phase
G_{MK}	Gewichtskraft des Messkörpers	v_i	lineare Geschwindigkeit der inneren Phase
$G(t)$	dreidimensionaler Relaxationsmodul	X	Achsenlänge eines Ellipsoids
L	Länge des inneren Zylinders	U	elektrische Spannung
	Länge der Hauptachse eines Ellipsoids		

9.2 Griechische Buchstaben

γ	Scherdeformation	γ_{ij}	Winkeldeformation
γ_A	Deformationsamplitude	γ_{max}	maximale Scherdeformation
γ_e	elastischer Teil der Deformation	γ_V	viskoser Teil der Deformation
		$\dot{\gamma}$	Scherrate

9. Verzeichnis der Variablen und Abkürzungen

$\dot{\gamma}_{krit.}$ kritische Scherrate Γ_o kritische Schwellenkonzentration Γ Grenzflächenkonzentration δ Phasenverschiebungswinkel δ_{cc} Radienverhältnis ε_{ij} Dehnungsdeformation, Dehnungsverhältnis $\dot{\varepsilon}$ Dehnrate η Viskosität η_d Viskosität der kontinuierlichen Phase η_d Viskosität der dispersen Phase η_k Viskosität der kontinuierlichen Phase η^* komplexe Viskosität η' Realteil der komplexen Viskosität η'' Imaginärteil der komplexen Viskosität θ Anstellwinkel im Scherfeld im Zentrifugalfeld in azimuthaler Richtung η^T Troutonsche Viskosität λ Viskositätsverhältnis $\lambda_1=\lambda_2$ Hauptdehnungsverhältnisse	μ allgemeiner zweidimensionaler Modul μ' zweidimensionaler Speichermodul μ'' zweidimensionaler Verlustmodul μ_s Membranschereelastizität ν_s zweidimensionale Querkontraktionszahl ρ Dichte ρ_d Dichte der kontinuierlichen Phase $\Delta\rho$ Dichteunterschied σ Grenzflächenspannung, Spannungsfeld σ^* Spannungsfeld σ_{ij} Normalspannung τ_{ij} Tangentialspannung, Schubspannung τ_v viskoser Teil der Schubspannung τ_e elastischer Teil der Schubspannung τ_1, τ_2 Zeitkonstanten bei der Kapselbewegung Ψ, Ψ' Koeffizienten des Mooney-Rivlin Gesetzes ω Kreisfrequenz ω_c kritische Winkelgeschwindigkeit $\tan\delta$ Verlustfaktor
--	---

9.3 Verzeichnis der Abkürzungen

AFM Rasterkraftmikroskopie ARES Advanced Rheometric Expansion System BSA Rinder Serum Albumin, Fraktion V CMC kritische Mizellbildungskonzentration DLS Dynamische Lichtstreuung DNA Desoxyribonukleinsäure G1,0 (G1,1; G1,2; G1,24) Gemische aus p-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol H Hook-Gesetz HSA Humanalbumin KF- Karl-Fisher-Titration LVE Linear-viskoelastischer Bereich NH Neo-Hooksches Gesetz MR Mooney-Rivlin Gesetz OTS n-Octadecyltrichlorsilan OVA Ovalbumin SAM self-assembled Monolayer SAIB Saccharose Acetat Isobutytrat	SB50 Gemisch aus 50 Gew.% SB und 30 Gew.% <i>para</i> -Xylol und 1,2,4- Trichlorbenzol SB Saccharose Benzoat SFS Summenfrequenzspektroskopie SK Skalak Gesetz SO70 Gemisch aus 70 Gew.% Silikonöl und 30 Gew.% <i>para</i> -Xylol und 1,2,4 – Trichlorbenzol SW „Schwingung“-Bewegung TIRS Transmissions-Infrarotspektroskopie TEM Transmissionselektronenmikroskopie TT Membranrotation („tank treading“) TU „Täumel“-Bewegung ÜZ Übergangszustand VB „vaccillating-breathing“ –Bewegung VIC Video-Kontrastverstärkungsmikroskopie WF0,5 Gemisch aus 89,95 Gew.% Glycerin, 0,5% NaOH, 10% Wasser 2-D Zweidimensional
---	--

10 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: a) Zytoskelett der Erythrozyten bestehend aus Spektrinfilamenten b) Elektronenmikroskopische Aufnahme des Zytoskellets.....	4
Abb. 2-2: Basenkatalysierte Hydrolyse von Alkylsilanen ^[48,51]	6
Abb. 2-3: Basenkatalysierte Hydrolyse von Alkoxysilanen ^[48]	6
Abb. 2-4: Basenkatalysierte Polykondensation von Alkoxysilanen ^[48]	7
Abb. 2-5: Vorgeschlagene a) Hydrolyse und Polykondensation an der flüssigen Grenzfläche und b) idealisierte Struktur der Polysiloxanmonoschicht nach Ulman ^[70]	8
Abb. 2-6: Unterschiedliche Domänebildung in Abhängigkeit vom pH-Wert an der Grenzfläche Luft/Wasser für unterschiedliche Zeiten (a - d): 1) pH = 4,1; 2) pH = 11,4; die Skalierung entspricht 100 µm. Das Bild ist entnommen aus ^[49]	8
Abb. 2-7: Vergleich der unter wasserfreien Bedingungen gebildeten Octadecyltrichlorosilanfilme, Filmdicke 2,6 nm (a) und bei erhöhtem Wassergehalt des Lösungsmittels, Filmdicke 9,2 nm (b). Das Bild ist entnommen aus ^[77]	10
Abb. 2-8: Amidbildung zwischen Protein und Terephthalsäuredichlorid ^[101]	12
Abb. 2-9: Unterschiedliche Varianten von Mikrofluidikapparaturen. Das Bild ist entnommen aus.....	14
Abb. 2-10: Räumlicher Spannungstensor.....	16
Abb. 2-11: Unterschiedliche Verformungsarten.....	17
Abb. 2-12: Zwei-Platten Modell ^[113]	18
Abb. 2-13 Feder-Modell (Hookescher Körper).....	19
Abb. 2-15: Maxwell-Modell.....	20
Abb. 2-16: Kelvin-Voigt-Modell.....	21
Abb. 2-17: Schematische Darstellung des St-Vènnant-Körpers.....	21
Abb. 2-18: 2D-Geometrie für zwei-dimensionale, rheologische Messungen: 1 - Transducer, 2 - Messbecher, 3 -bikonkaver Stempel, 4 - Polymerfilm, 5 - organische Phase, 6 - wässrige Phase, r_i - Radius des inneren Zylinders bzw. des bikonkaven Stempels, r_a - Radius des äußeren Zylinders, L - Länge des inneren Zylinders), c: Geschwindigkeitsprofile bei Drehung des äußeren Zylinders.....	22
Abb. 2-19: Sinusförmige Vorgabe der Deformation (a) und Antwortfunktionen für ideal viskose (blau), idealelastische (schwarz) und viskoelastische Substanzen (grau). ^[113]	23
Abb. 2-20: Elliptische Deformation einer ursprünglich sphärischen Mikrokapsel im Scherfeld ^[116]	27
Abb. 2-21: Deformation eines Membranelements ^[27]	29
Abb. 2-22: Deformations- und Orientierungsverhalten einer Mikrokapsel mit rein viskoser Membran ^[132]	32
Abb. 2-23: Deformationsverhalten für unterschiedliche Viskositätsverhältnisse von Flüssigkeitstropfen im Scherfeld ^[143]	33
Abb. 2-24: Dreidimensionale Darstellung der Kapseldeformation in unterschiedlichen Bereichen a) $C_a < C_{aL}$; b) $C_a > C_{aL}$; c) $C_a > C_{aH}$. Die blauen Farben zeigen die Bereiche mit der größten Kompression. Das Bild ist entnommen aus [29].....	34
Abb. 2-25: Bildung der scherinduzierten Falteninstabilitäten. Die dunkleren Farben zeigen die gegen eine Faltenbildung stabilen Bereiche. Das Bild ist entnommen aus ^[145]	34
Abb. 2-26: „Täumeln“ und „Schwingen“: Bewegungsdynamik für ellipsoide Mikrokapseln im Scherfeld ^[35]	36
Abb. 2-27: Deformation einer ursprünglich sphärischen, elastischen Kapsel im Zentrifugalfeld ^[8]	37
Abb. 3-1: Aufbau der verwendeten Mikrofluidik-Apparatur (1 - Dosierpumpe für die disperse, organische Phase, 2 - Dosierpumpe für die kontinuierliche, wässrige Phase, 3-PVC-T-Kreuzung, 4 - Behälter für die Kapselsuspension).....	44
Abb. 3-2: Taylor Wirbel: a) Couette-Strömung knapp unterhalb der kritischen Geschwindigkeit; b) oberhalb der kritischen Geschwindigkeit; c) bei noch höherer Rotationsrate; nach Mullin ^[152]	46

Abb. 3-3: Das koaxiale Zylindersystem (a) und ihr Einbau im Mikroskop (b) 1-Drehgeber; 2-Keilriemen; 3-Spalt; 4-Beleuchtung).....	48
Abb. 3-4: Servoverstärker (1 - Display, 2 - Spannungsvorgabe (beide Richtungen), 3 - Motorenauswahl (gleichzeitige oder separate Steuerung), 4 - Feinregelung der Spannungen)...	48
Abb. 3-5: Lineare Kraftübertragung zwischen den vorgegebenen Spannungen und den Zylinderumdrehungen.....	49
Abb. 3-6: Couette-Strömung zwischen zwei gegenseitig rotierenden, konzentrisch angeordneten Zylindern (1 - innerer Zylinder, 2 - äußerer Zylinder, 3 - Motoren, 4 - Keilriemen, 5 - Mikroskopobjektiv, 6 - Beleuchtung, ω_i - Winkelgeschwindigkeit des inneren Zylinders, ω_a - Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders, R_i - Radius des inneren Zylinders, R_a - Radius des äußeren Zylinders, r_0 - Radius des Spaltes mit Nullgeschwindigkeit).....	50
Abb. 3-7: Schematische Darstellung der Bearbeitungsschritte für die Konturextraktion und die Ellipsen-Anpassung zur Bestimmung der Kapseldimensionen und des Anstellwinkels.....	52
Abb. 3-8: Bild der optischen Strömungszelle (1 - Computersteuerung, 2 - Kamera, 3 - Beleuchtung, 4 -Servoverstärker und I/O Karte, 5 - koaxiales Zylindersystem, 6 - DC-Motoren).....	54
Abb. 3-9: Schematische Darstellung der Spinning Drop Apparatur (a: 1 - Mikrokapsel; 2 - Glas-Kapillare; 3 - Septum; 4 - Temperierkammer; 5 - Glasfenster; 6 – Kamera-Objektiv; 7 - Beleuchtung; b): Bild der Spinning-Drop Apparatur).....	55
Abb. 4-1: Mittlere Werte von μ' für unterschiedliche Glycerinkonzentrationen ($c_{OTS} = 0,00273$ mM). 61	
Abb. 4-2: Vergleich des Verlaufs des Speicher- bzw. des Verlustmoduls für unterschiedliche c_{NaOH} ($\omega = 1$ rad/s; $\gamma = 0,2$ %; $c_{OTS} = 0,00273$ mM).....	62
Abb. 4-3: Plateauwerte der Speichermoduln μ' für reine Lösungsmittel und unterschiedliche Gemische an der Grenzfläche WF 0,5/G 1,1 für die Konzentration $c_{OTS} = 0,0073$ mM.....	63
Abb. 4-4: Oszillationszeittests ($\omega = 1$ rad/s; $\gamma = 0,2$ %; $c_{OTS} = 0,00137$ mM) bei unterschiedlichem Wassergehalt.....	64
Abb. 4-5: Oszillationszeittests ($\omega = 1$ rad/s; $\gamma = 0,2$ %; $c_{OTS} = 0,022$ mM).....	65
Abb. 4-6: Plateauwerte des Speichermoduls μ' in Gemischen mit unterschiedlichem Wassergehalt.66	
Abb. 4-7: Zeitlicher Verlauf des Speichermoduls bei unterschiedlichem Wassergehalt ($\omega = 1$ rad/s; $\gamma = 0,2$ %; $c_{OTS} = 0,4$ mM).	67
Abb. 4-8: Oszillationszeittets ($\gamma = 0,2$ %; $c_{OTS} = 0,00137$ mM) an der Grenzfläche WF 0,5/G 1,1.	68
Abb. 4-9: Oszillationszeittets ($\gamma = 0,2$ %; $c_{OTS} = 0,022$ mM) an der Grenzfläche WF 0,5/G 1,1.	69
Abb. 4-10: Oszillationsamplitudentests ($\omega = 1,0$ rad/ s ⁻¹ ; a): $c_{OTS} = 0,00137$ mM;.....	69
Abb. 4-11: Vergleich der Werte der maximalen Deformation bei unterschiedlichem Wassergehalt für den Konzentrationsbereich $c_{OTS} = 0,00068$ mM - 0,036mM.	70
Abb. 4-12: Bestimmung der Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs aus statischen (Relaxationstest) und dynamischen (Oszillationsamplitudentest) Messungen ($c_{OTS} = 0,00273$ mM; $\omega = 1$ rad/s; $c_{Wasser} = 0,0058 \pm 0,0002$ %).	71
Abb. 4-13: Oszillationszeittetst ($\omega = 1$ rad/s; $\gamma = 0,2$ %; $c_{OTS} = 0,00273$ mM; 0,036 mM).	72
Abb. 4-14: Mittlere Plateauwerte der Speichermoduln für unterschiedliche OTS-Konzentrationen an der Grenzfläche <i>para</i> -Xylol/WF 0,5.....	73
Abb. 4-15: Oszillationsfrequenztest ($\gamma = 0,2$ %)......	73
Abb. 4-16: Mittlere Werte der maximalen Deformation γ_{max} als Grenze des linear - viskoelastischen Bereichs an der Grenzfläche <i>para</i> -Xylol/WF 0,5.	74
Abb. 4-17: Struktur von Saccharose Acetat Isobutyrat (SAIB).	75
Abb. 4-18: Oszillationszeittests für unterschiedliche c_{OTS} an der Phasengrenze SAIB 65 / WF 0,5 ($\omega = 1$ rad/s;	76
Abb. 4-19: Struktur von Saccharose Benzoat (SB).....	77
Abb. 4-20: Oszillationszeittest für unterschiedliche c_{OTS} ($\omega = 1$ rad/s; $\gamma = 0,2$ %; $c_{SB} = 50$ Gew.%; $\rho = 1,1$ g/cm ³ ; $\eta_{25^\circ C} = 33$ mPas).	78
Abb. 4-21: Vergleich der Speichermoduln μ' für unterschiedliche OTS-Konzentrationen ($\omega = 1$ rad/s; $\gamma = 0,2$ %; $c_{SB} = 50$ Gew.%; $\rho = 0,95$ g/cm ³ ; $\eta_{25^\circ C} = 21$ mPas).....	79
Abb. 4-22: Mittlere Plateauwerte für unterschiedliche OTS- Konzentrationen in 60 Gew.% Saccharose Benzoat-Lösung ($\rho = 1,098$ g/cm ³ ; $\eta_{25^\circ C} = 106$ mPas).....	81

Abb. 4-23: Oszillationsfrequenztests für unterschiedliche Silankonzentrationen ($\gamma = 0,2 \%$; $\rho = 1,098 \text{ g/cm}^3$;	82
Abb. 4-24: Mittlere Werte der maximalen Scherdeformation γ_{max} für unterschiedliche Silankonzentrationen ($\rho = 1,098 \text{ g/cm}^3$; $\eta_{25^\circ\text{C}} = 106 \text{ mPas}$).	83
Abb. 4-25: Oszillationszeittest für 0,1 mg/ml OVA-Lösung und unterschiedliche Vernetzerkonzentrationen ($\gamma = 0,05 \%$; $\omega = 1 \text{ rad/s}$).	84
Abb. 4-26: Plateauwerte der Speichermoduln der Vernetzung bei Verwendung von unterschiedlichen, hydrophoben Phasen (schwarze Kurve: $c_{BSA} = 10 \text{ mg/ml}$ in SB 50; blaue Kurve $c_{BSA} = 2 \text{ mg/ml}$ in SO 70; roter Punkt: $c_{OVA} = 2 \text{ mg/ml}$, in SB 50)	86
Abb. 4-27: Kapselverteilungen für a) $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$ ($v_a = 70 \text{ ml/h}$); b) $0,2 \text{ mM}$ ($v_a = 85 \text{ ml/h}$); c) $0,2 \text{ mM}$ ($v_a = 85 \text{ ml/h}$).	86
Abb. 4-28: Größenverteilungen aus den mikroskopischen Aufnahmen ($v_i = 0,3 \text{ ml/h}$, $c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$).	87
Abb. 4-29: Vergleich der Größenverteilungen bei verschiedenen Geschwindigkeiten der äußeren Phase v_a für unterschiedliche Silankonzentrationen für die Herstellung von Kapseln mit $d \approx 300 \mu\text{m}$ bei konstant gehaltener Geschwindigkeit der inneren Phase $v_i = 0,3 \text{ ml/h}$.	88
Abb. 4-30: Größenverteilung für zwei Polysiloxansuspensionen a) $v_i = 0,3 \text{ ml/h}$; $v_a = 85 \text{ ml/h}$ b) $v_i = 0,3 \text{ ml/h}$; $v_a = 60 \text{ ml/h}$; $c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$.	89
Abb. 4-31: Mikroskopische Aufnahmen von Kapselkoaleszenz (Skalierung $300 \mu\text{m}$).	90
Abb. 4-32: Proteinmikrokapselsuspensionen ($c_{OVA} = 1 \text{ mg/ml}$; $c_{TC} = 5 \text{ Gew.}\%$; innere Phase-OVA- Lösung (pH 6,86); äußere Phase SB 50).	91
Abb. 4-33: Änderung der Kapseldimensionen mit zunehmender Scherrate im Scherfeld ($c_{OTS} = 0,025 \text{ mM}$).	92
Abb. 4-34: Abhängigkeit der Deformation von der Scherrate ($c_{OTS} = 0,05 \text{ mM}$).	93
Abb. 4-35: Vergleich der Deformation eines Öltropfens und von Mikrokapseln mit $c_{OTS} = 0,025 \text{ mM}$ und $c_{OTS} = 0,05 \text{ mM}$.	94
Abb. 4-36: Deformation einer Mikrokapsel ($c_{OTS} = 0,05 \text{ mM}$; $d = 311 \mu\text{m}$) mit zunehmender Scherrate bis zum Kapselbruch.	96
Abb. 4-37: Änderung der Kapseldimensionen mit zunehmender Scherrate im Scherfeld ($c_{OTS} = 0,1 \text{ mM}$).	97
Abb. 4-38: Deformation einer Polysiloxanmikrokapsel für unterschiedliche Schergeschwindigkeiten ($d = 320 \mu\text{m}$, $c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$; $c_{Wasser} = 0,0058 \pm 0,0002 \%$).	98
Abb. 4-39: Korrelation zwischen den Deformations- (\circ) bzw. Anstellwinkeloszillationen (\bullet) für unterschiedliche Scherraten in Abhängigkeit der Zeit ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$; $d = 320 \mu\text{m}$).	99
Abb. 4-40: Lissajous-Diagramme für unterschiedliche Scherraten ($\dot{\gamma} = 14,5 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma} = 35 \text{ s}^{-1}$).	100
Abb. 4-41: Schnitt der Kapselmembran in Kryo-TEM Messungen ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$; Skalierung a) 100 nm , b) 10 nm c) 5 nm).	102
Abb. 4-43: Verlauf der Deformation in Abhängigkeit der Scherrate für die Messungen im linear viskoelastischen Bereich (LVE).	105
Abb. 4-44: Abhängigkeit der mittleren Deformation von der Kapillarzahl ($c_{OTS} = 0,1 \text{ mM}$; $\Gamma = 3 \text{ Moleküle/nm}^2$).	106
Abb. 4-45: Kapselbruch einer Polysiloxanmikrokapsel ($c_{OTS} = 0,1 \text{ mM}$; $d = 324 \mu\text{m}$).	107
Abb. 4-46: Deformation in Abhängigkeit der Kapillarzahl ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$ ($\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$);	108
Abb. 4-47: Deformation und Bruch einer Polysiloxankapsel ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$; $\lambda = 0,0012$).	109
Abb. 4-48: Mittlere Anstellwinkel für unterschiedliche Silankonzentrationen (a) $0,1 \text{ mM}$, b) $0,2 \text{ mM}$.	110
Abb. 4-49: Polysiloxanmikrokapseln nach 3 Std. Polymerisation a) $c_{OTS} = 0,6 \text{ mM}$, $d = 298 \mu\text{m}$; b) $c_{OTS} =$ $1,0 \text{ mM}$, $d = 315 \mu\text{m}$.	111
Abb. 4-50: Vergleich der mittleren Deformation ΔD (a) und des mittleren Anstellwinkels Θ von der Scherrate (b) ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$ und $0,4 \text{ mM}$, $\lambda = 0,0012$).	112
Abb. 4-51: Deformation einer Polysiloxanmikrokapsel ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $d = 300 \mu\text{m}$).	113
Abb. 4-52: Achsenoszillationen für unterschiedliche Scherraten ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; $d = 300 \mu\text{m}$).	114
Abb. 4-53: Taumelbewegungen a) $\dot{\gamma} = 5,3 \text{ s}^{-1}$; b) $\dot{\gamma} = 9,2 \text{ s}^{-1}$ (1 - maximale Deformation; 2 - mittlere Deformation; 3 - minimale Deformation, Deformation (\circ), Anstellwinkel (\bullet); $c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$).	115

Abb. 4-54: Kapselrotation beim „Taumeln“ für die konstante Scherrate $\dot{\gamma} = 9,2 \text{ s}^{-1}$ ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$, d = 300 μm).....	115
Abb. 4-55: Orientierung und Kapseldeformation im Übergangsbereich zwischen „ <i>Taumeln</i> “ und „ <i>Schwingen</i> “ (Deformation (\circ), Anstellwinkel (\bullet); $c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$).....	116
Abb. 4-56: Deformations- und Orientierungsdynamik einer Mikrokapsel im Übergangsbereich.....	117
Abb. 4-57: Kryo-TEM Aufnahme der Polysiloxanmembran (Skalierung = 100 μm ; $c_{Wasser} = 0,0127 \pm 0,0045 \%$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$).....	118
Abb. 4-58: Korrelation zwischen der Deformation (\circ) und dem Anstellwinkel (\bullet).....	118
Abb. 4-59: Deformations- und Orientierungsverhalten für den Schwingungsbereich (SW); $c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$).....	119
Abb. 4-60: Übergang vom Schwingungsbereich zum Kapselbruch (Deformation (\circ), Anstellwinkel.....	119
Abb. 4-61: Kapseldeformation im Bereich der großen Deformationen und des Kapselbruchs.....	120
Abb. 4-62: Vergleich des Deformationsverhaltens zwischen einer Kapsel und einem Tropfen bei unterschiedlichem Viskositätsverhältnis ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$).....	120
Abb. 4-63: Scherinduzierte Faltenbildung für Polysiloxanmikrokapseln ($d = 326 \mu\text{m}$; $c_{OT} = 0,4 \text{ mM}$).....	121
Abb. 4-64: Mittlere Deformation (a) und mittlerer Orientierungswinkel (b) für Mikrokapseln mit scherinduzierten.....	123
Abb. 4-65: Verlauf der Formoszillationsamplituden in Abhängigkeit der Scherrate beim „Schwingen“ (a) und.....	124
Abb. 4-66: Verlauf der Amplituden des Anstellwinkels in Abhängigkeit von der Scherrate beim „Schwingen“.....	126
Abb. 4-67: Deformations- (a) bzw. Orientierungsverhalten von hochviskosen Tropfen und.....	127
Abb. 4-68: Einfluss der Viskosität der Lösungen auf die Polymerisation von OTS (für die Messungen im Scherfeld $\eta = 113 \text{ Pas}$, $\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$ und für die zwei dimensionale Scherrheologie $\eta = 65 \text{ mPas}$, $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$).....	128
bb. 4-69: Mittlere Deformation $\Delta D'$ (a) und mittlerer Anstellwinkel Θ für hochviskose Mikrokapseln.....	129
Abb. 4-70: Vergleich des Deformationsverhaltens und des Kapselbruchs von hochviskosen Tropfen und Mikrokapseln (a) Emulsionstropfen; b) Mikrokapsel $c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$; c) Mikrokapsel c_{OTS} = 30 mM).....	130
Abb. 4-71: Bewegungstrajektorien der Satellitentropfen beim Bruch eines Emulsionstropfens.....	131
Abb. 4-72: Vergleich der Young-Module E_s für unterschiedliche Polymerisationszeiten und OTS - Konzentrationen.....	132
Abb. 4-73: Vergleich des mittleren Deformations- (a) bzw. des Orientierungsverhaltens (b) eines Tropfens.....	133
Abb. 4-75: Deformationsverlauf und Anstellwinkelverlauf für hochviskose Mikrokapseln ($c_{OTS} = 55 \text{ mM}$; η (innere Phase) $_{25^\circ\text{C}} = 1,14 \text{ Pas}$).....	134
Abb. 4-76: Irreversible Deformationen im Ruhezustand nach der Relaxation bei einer stufenweisen Erhöhung des Deformationsgrades.....	135
Abb. 4-77: Deformation von BSA-Mikrokapsel ($d = 335 \mu\text{m}$) für unterschiedliche Schergeschwindigkeiten ($t_{\text{Polymerisation}} = 60 \text{ Min.}$; $\lambda = 0,001$).....	136
Abb. 4-78: Mittlere Deformation ΔD und mittlerer Anstellwinkel Θ von BSA-Mikrokapseln ($c_{BSA} = 2 \text{ Gew.}\%$;).....	138
Abb. 4-79: Vergleich der experimentellen Wechselwirkung zwischen zwei Polysiloxanmikrokapseln 1: ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$, $\lambda = 0,002$) und theoretisch berechneten Wechselwirkungen von Lac et al.; 2: (Bilder sind entnommen aus [29]).....	138
Abb. 4-80: Zeitlicher Verlauf der Polymerisation für unterschiedliche OTS-Konzentrationen.....	140
Abb. 4-81: Verlauf der Kapseldeformation in Abhängigkeit von der resultierenden Spannung an der Membran für Kapseln mit einer OTS-Konzentration von $c_{OTS} = 0,06 \text{ mM}$	141
Abb. 4-82: Stroboskop - Bildsequenz des Bruchvorganges einer Kapsel ($c_{OTS} = 0,06 \text{ mM}$; $-\Delta\rho\omega^2r$ = 0,06 N/m).....	143
Abb. 4-83: Plateauelastizitäten für unterschiedliche Polymerisationszeiten ($c_{OTS} = 1,69 \text{ N/m}$).....	144
Abb. 4-84: Bildersequenz der Deformation von hochviskosen Polysiloxanmikrokapseln (50 Gew.%, $t = 60 \text{ Min}$, $c_{OTS} = 1,69 \text{ mM}$).....	145

Abb. 8-1: Koaxiale Geometrie für Temperaturkontrolle (a: äußerer Zylinder; b: innerer Zylinder mit Platz für einen eingebauten Sensor; c: koaxiales System eingebaut im Mikroskop).	152
Abb. 8-2: Graphische Oberfläche der Steuerungssoftware in Lab-VIEW.....	153
Abb. 8-3: Oberfläche der Auswertesoftware in Lab-VIEW.....	153
Abb. 8-4: Oberfläche der Steuerungssoftware in Lab-VIEW.	154
Abb. 8-5: Oszillationszeittest ($c_{OTS} = 0,036 \text{ mM}$; $\omega = 1 \text{ rad/s}$; $\gamma = 0,2 \%$).....	154
Abb. 8-6: Vergleich der Oszillationsfrequenz- und Oszillationsamplitudentests für 50 Gew.% SB Lösungen für 0,1 mM und 0,2 mM OTS - Konzentration (a) Oszillationsfrequenztest; b) Oszillationsamplitudentest.).....	155
Abb. 8-7: Oszillationsfrequenztest (a) und Oszillationsamplitudentest (b) ($\gamma = 0,05 \%$; $\omega = 1 \text{ rad/s}$; $c_{OVA} = 0,1 \text{ mg/ml}$; $c_{TC} = 0,25 \text{ Gew.}\%$).....	156
Abb. 8-8: Einfluss der Konzentration von Saccharose-Benzoeat-Konzentration auf die Vernetzung von 0,1 mg/ml OVA, $c_{TC}=0,25 \text{ Gew.}\%$).....	156
Abb. 8-9: Deformation in Abhängigkeit der Scherrate ($c_{OTS} = 0,2 \text{ mM}$, $c_{Wasser} = 0,0058 \pm 0,0002 \%$). Die Streuungen stellen Formoszillationen dar.	156
Abb. 8-10: a) Partikelgrößenverteilung aus Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$); b) Aggregatbildung in Lösungsmitteln ($c_{Wasser} = 0,0127 \pm 0,0045 \%$, $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$).....	157
Abb. 8-11: Mittlere Werte der Deformationsabhängigkeit von der Scherrate (a) $c_{OTS} = 0,6 \text{ mM}$, $\Gamma = 18 \text{ Moleküle/nm}^2$); b) $c_{OTS} = 1 \text{ mM}$ ($\Gamma = 30 \text{ Moleküle/nm}^2$).....	157
Abb. 8-12: Mittlere Anstellwinkeln für unterschiedliche Silankonzentrationen (a) 0,4mM, b) 0,6mM, c) 1mM).	158
Abb. 8-13: Deformations- bzw. Anstellwinkeloszillationen für BSA - Mikrokapseln bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten.	158
Abb. 8-14: Verlauf der mittleren Deformation bei unterschiedlichen OTS - Konzentrationen (Mittelwert je 5 Mikrokapseln; a) $c_{OTS} = 0,03 \text{ mM}$; b) $c_{OTS} = 0,12 \text{ mM}$; c) $c_{OTS} = 0,18 \text{ mM}$; d) $c_{OTS} = 0,3 \text{ mM}$).	159
Abb. 8-15: Verlauf der mittleren Deformation ΔD für unterschiedliche Polymerisationszeiten ($c_{OTS} = 1,68 \text{ mM}$; 50 Gew.% Saccharose Benzoeat $\eta_{25^\circ\text{C}} = 33 \text{ mPas}$)	159
Abb. 8-16: Deformation und Orientierung von hochviskosen Tropfen ($\lambda = 2,6$).	160

11 Literatur

- [1] B. Simon, "Microencapsulation", *Drugs and the Pharmaceutical Sciences, Informa Healthcare*, 2 edition, **2005**.
- [2] H.Möhwald, E.Donath, G.Sukhorukov, "G. Smart Capsules", Wiley, VCH, **2003**.
- [3] D.Barthès-Biesel, "Modeling the motion of capsules in flow", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2011**, 16, 3.
- [4] C.Pozrikidis, "Modeling and simulation of capsules and biological cells", Chapman & Hall/CRC, 2003.
- [5] W.Slivka, "Mikroverkapselung", *Angew. Chem.*, **1975**, 87, 556-567.
- [6] A.Walter, H.Rehage, H.Leonhard, "Shear-induced deformations of polyamide microcapsules", *Colloid Polymer. Sci.*, **2000**, 278, 169-175.
- [7] K.S.Chang, W.L.Olbricht, "Experimental studies of the deformation and breakup of a synthetic capsule in steady and unsteady simple shear flow", *J. Fluid Mech.*, **1993**, 250, 609-633.
- [8] M.Husmann, "Polyorganosiloxan-Filme zwischen fluiden Phasen: Rheologisches Verhalten von ultradünnen Membranen, Mikrokapseln und Kapselsuspensionen", *Dissertation*, TU Dortmund, **2001**.
- [9] A.Walter, "Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln", *Dissertation*, Universität Essen, **1999**.
- [10] A. Walter, Heinz Rehage, Herbert Leonhard, "Shear induced deformation of microcapsules: shape oscillations and membrane folding", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, Volumen 183-185.
- [11] G.Pieper, "Systematische Untersuchung des scher- und dehnreologischen Verhaltens ultradünner Grenzflächenfilme und Mikrokapseln", *Dissertation*, Universität Essen, **1996**.
- [12] G.Pieper, H.Rehage, D.Barthes-Biesel, "Deformation of a capsule in a spinning Drop apparatus", *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 202, 293-300.
- [13] M.Husmann, H.Rehage, E.Dhenin, D.Barthès-Biesel, "Deformation and bursting of nonspherical polysiloxane microcapsules in a spinning-drop apparatus", *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 282, 109-119.
- [14] H.Rehage, M.Veyssiè, "Zweidimensionale Modellnetzwerke", *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 497-506.
- [15] H.Rehage, M.Husmann, A.Walter, "From two dimensional model networks to microcapsules", *Rheological Acta*, **2002**, 41, 292-306.
- [16] H.Rehage, B.Aschanbach, F.-G.Klaerner, "Ultrathin Cross- Linked Networks at the Interface between Oil and water Structure, Properties, and Preparative Perspectives", *Langmuir*, **2002**, 18, 7115-7119.
- [17] M.Husmann, B.Achenbach, H.Rehage, "Ultrathin cross-linked networks at interfaces between fluids: Structure, properties and preparative prospectives", **1999**, 444-459.
- [18] K.K.Liu, D.R.Williams, and B.J.Briscoe, "Compressive deformation of a single microcapsule", *Phys. Rev. E*, **1996**, 54, 6673-6680.

-
- [19] M.Carin, D.Barthès-Biesel, F.Edwards-Levy, C.Postel, D.Andrei,"Compression of biocompatible liquid-filled HSA-alginate capsules: determination of the membrane mechanical properties", *Biotechnol. Bioeng.*, **2003**, 82, 207-212.
- [20] Mohamed Rachik, Dominique Barthes-Biesel, Muriel Carin, Florence Edwards-Levy,"Identification of the elastic properties of an artificial capsule membrane with the compression test: Effect of thickness", *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 301, 217-226.
- [21] B.J.Briscoe, K.K.Liu¹, D.R.Williams,"Adhesive Contact Deformation of a Single Microelastomeric Sphere", *J. of Colloid and Interface Science*, **1998**, 200, 256-264.
- [22] G. M. Artmann, K L Sung, T.H., D Whittemore, G Norwich, and S Chien,"Micropipette aspiration of human erythrocytes induces echinocytes via membrane phospholipid translocation.", *Biophys. J.*, **1997**, 72, 1434-1441.
- [23] H Tözeren, S Chien, and A Tözeren,"Estimation of viscous dissipation inside an erythrocyte during aspirational entry into a micropipette", *BIOPHYS. J.*, **1984**, 45, 1179-1184.
- [24] A.Tözeren, R.Skalak, K.L.Sun, S.Chien,"Viscoelastic behavior of erythrocyte membrane.", *Biophys. J.*, **1982**, 39, 23-32.
- [25] Y.Lefebvre, E.Lecrerc, D.Barthès-Biesel, J.Walter, F.Edwards-Levy,"Flow of artificial microcapsules in microfluidic channels A method for determining the elastic properties of the membrane", *Physics of fluids*, **2008**, 20, 1-10.
- [26] S.Leick, S.Henning, P.Degen, D.Suter, H.Rehage,"Deformation of liquid-filled calcium alginate capsules in a spinning drop apparatus", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 2950-2958.
- [27] D.Barthes-Biesel,"Mechanics of encapsulated droplets", *Progress in Colloid and Polymer Science*, **1998**, 111, 58-64.
- [28] D.Barthès-Biesel,"Motion of a spherical microcapsule freely suspended in a linear shear flow", *J. Fluid Mech.*, **1980**, 100, 831.
- [29] D.Barthès-Biesel, T.Yamaguchi, T.Ischikawa, E.Lac,"From Passive Motion of Capsules to Active Motion of Cells", *Journal of Biomechanical Science and Engineering*, **2006**, 1, 1-51.
- [30] J.M.Skotheim, T.W.Secomb,"Red Blood Cells and Other Nonspherical Capsules in Shear Flow: Oscillatory Dynamics and the Tank-Treading-to-Tumbling Transition", *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, 078301.
- [31] S.R.Keller, R.Skalak,"Motion of a tank-treading ellipsoidal particle in a shear flow", *J. Fluid Mech.*, **1982**, 120, 27.
- [32] E.Lac, D.Barthès-Biesel, N.A.Pelekasis, J.Tsamopolous,"Spherical capsules in three-dimensional unbounded Stokes flows: effect of the membrane constitutive law and onset of buckling", *J. Fluid Mech.*, **2004**, 516, 303-334.
- [33] E.Lac, D.Barthès-Biesel,"Deformation of a capsule in simple shear flow: Effect of membrane prestress", *Phys. Fluids*, **2005**, 17, 072105.
- [34] P. Bagchi, R. Murthy Kalluri,"Dynamics of nonspherical capsules in shear flow", *Phys. Rev. E*, **2009**, 80, 016307.
- [35] R Finken, S Kessler, U Seifert,"Micro-capsules in shear flow", *J. Phys. : Condens. Matter*, **2011**, 23, 184113.
- [36] Y.Sui, Y.T.Chew, P.Roy, X.B.Chen, H.T.Low,"Transient deformation of elastic capsules in shear flow: Effect of membrane bending stiffness", *Phys. Rev. E*, **2007**, 75, 066301.

- [37] Y.Sui, H.T.Low, Y.T.Chew, P.Roy, "Tank-treading, swinging, and tumbling of liquid-filled elastic capsules in shear flow", *Phys. Rev. E*, **2008**, 77, 016310.
- [38] Y.Sui, X.B.Chen, Y.T.Chew, P.Roy, H.T.Low, "Numerical simulation of capsule deformation in simple shear flow", *Computers & Fluids*, **2009**.
- [39] H.-D.Dörfler, "Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie", Springer, **2002**.
- [40] M. Abkarian, M. Faivre, A. Viallat, "Swinging of Red Blood Cells under Shear Flow", *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, 188302.
- [41] V. Kantsler, and Victor Steinberg, "Orientation and Dynamics of a Vesicle in Tank-Treading Motion in Shear Flow", *Physical Review Letters*, **2005**, 95, 258101.
- [42] D.Barthès-Biesel, M.Rallison, "The time-dependent deformation of a capsule freely suspended in a linear shear flow", *J. Fluid Mech.*, **1981**, 113, 251.
- [43] E. Sackmann, "Mikromechanik der Zelle", *Physik Journal*, **2004**, 3, 35-41.
- [44] J.Ackermann, V.Damrath, "Chemie und Technologie der Silicone II", *Chemie in unserer Zeit*, **1989**, 3, 86-97.
- [45] G.F.Gregory, "Silicone-associated tissue reaction: a dilemma for oral and maxillofacial surgeons", *British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, **1995**, 33, 180-183.
- [46] R. Wang, George Baran, und S.L.Wunder, "Packing and Thermal Stability of Polyoctadecylsiloxane Compared with Octadecylsilane Monolayers", *Langmuir*, **2000**, 16, 6298-6305.
- [47] N. Tillman, Abraham Ulman, Thomas L.Penner, "Formation of multilayers by self-assembly", *Langmuir*, **1989**, 5, 101-111.
- [48] J.Brinker, G.Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press Limited, **1990**.
- [49] M.Linden, J.P.Slotte, und J.B.Rosenholm, "Two-Dimensional Gelation: Octadecyltrimethoxysilane at the Air/Water Interface", *Langmuir*, **1999**, 12, 4449-4454.
- [50] R.K.Iler, "The chemistry of silica", Wiley, **1979**.
- [51] C.J.Brinker, "Hydrolysis und condensation of silicates Effects on structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1988**, 100, 31-50.
- [52] E.R.Pohl, F.D.Osterholz, "Molecular Charakterisation of Composite Interfaces", 1985.
- [53] C.G.Swain, R.M.Esteve, und R.H.Jones, "Organosilicon Chemistry: The Mechanisms of Hydrolysis of Triphenylsilyl Fluoride and Triphenylmethyl Fluoride in 50% Water-50% Acetone Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 11, 965-971.
- [54] I.Artaki, S.Sinha, A.D.Irwin, J.Jonas, "²⁹Si NMR study of the initial stage of the sol-gel process under high pressure", *J. of Non-Crystalline Solids*, **1985**, 72, 391-402.
- [55] L.P.Davis, L.W.Burggraf, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", Wiley, 1988.
- [56] J.Sagiv, "Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces", *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 92-98.
- [57] S.Desbief, L.Patrone, D.Goguenheim, D.Guerin, D.Vuillaume, "Impact of chain length, temperature, and humidity on the growth of long alkyltrichlorosilane self-assembled monolayers", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 2870-2879.

- [58] T.Leither, G.Friedbacher, T.Vallant, H.Brunner, U.Mayer, and H.Hoffmann,"Investigations of the Growth of Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayers with atomic Force Microscopy", *Mikrochim. Acta*, **2000**, 133, 331-336.
- [59] T.Vallant, H.Brunner, U.Mayer, H.Hofmann, T.Leither, R.Resch, G.Friedbacher,"Formation of Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayers on Mica and Silicon Surfaces Studied by Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 7190.
- [60] Yi Liu, Lauren K.Wolf, and Marie C.Messmer,"A Study of Alkyl Chain Conformational Changes in Self-Assembled *n*-Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Fused Silica Surfaces", *Langmuir*, **2004**, 17, 4329-4335.
- [61] Y. Wang, M. Lieberman,"Growth of Ultrasmooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂", *Langmuir*, **2003**, 19, 4, 1159-1167.
- [62] I.M.Tidswell, T.A.Rabedeau, P.S.Pershan, S.D.Kosowsky, J.P.Folkers, G.M.Whitesides,"X-ray grazing incidence diffraction of alkylsiloxane monolayers on silicon wafers", *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95, 2854.
- [63] M.Fujii, S.Sugisawa, K.Fukada, T.Kato, T.Seimiya,"Hexagonally Close Packed Alkyl Chains Silylized on Oxidized Silicon Surface", *Langmuir*, **1995**, 11, 405-407.
- [64] R.Banga, J.Yarwood, A.M.Morgan, B.Evans, J.Kells,"In-situ FTIR studies of the kinetics and self assembly of alkyl and perfluoroalkyl trichlorosilanes on silicon", *Thin solid Films*, **1996**, 284-285, 261-266.
- [65] S.Wassermann, G.M.Whitesides, I.M.Tidswell, B.M.Osko, P.S.Pershan, J.D.Axe,"The structure of self-assembled monolayers of alkylsiloxanes on silicon: a comparison of results from ellipsometry and low-angle x-ray reflectivity", *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5852-5861.
- [66] K.Kojio, A.Takahara, K.Omote, T.Kajiyama,"Molecular Aggregation State of *n*-Octadecyltrichlorosilane Monolayer Prepared at an Air/Water Interface", *Langmuir*, **1998**, 16, 971-974.
- [67] S. W.Barton, A nne Goudot, and Francis Rondelez,"X-ray Structural Study of Polymerized Octyldecyltrichlorosilaae on Water", *Langmuir*, **1991**, 7, 1029-1030.
- [68] K.Kojio, A.Takahara, K.Omote, T.Kajiyama,"Molecular Aggregation State of *n*-Octadecyltrichlorosilane Monolayers Prepared by the Langmuir and Chemisorption Methods", *Langmuir*, **2000**, 16, 3932-3937.
- [69] A.Baptiste, A.Gibaud, J.F.Bardeau, K.Wen, R.Maoz, J.Sagiv, B.M.Osko,"X-ray, Micro-Raman, and Infrared Spectroscopy Structural Characterization of Self-Assembled Multilayer Silane Films with Variable Numbers of Stacked Layers", *Langmuir*, **2002**, 18, 3916-3922.
- [70] A.Ulman,"Self-assembled monolayers of alkyltrichlorosilanes: Building blocks for future organic materials", *Advanced Materials*, **1990**, 2, 573-582.
- [71] T. Balgar, Rafael Bautista, Nils Hartmann, Eckart Hasselbrink,"An AFM study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon", *Surface Science*, **2003**, 532-535, 963-969.
- [72] N.L.Jeon, K.Finnie, K.Branshaw, und R.G.Nuzzo,"Structure and Stability of Patterned Self-Assembled Films of Octadecyltrichlorosilane Formed by Contact Printing", *Langmuir*, **1997**, 13, 3382-3391.
- [73] I.A.Koleva,"Struktur und Dynamik zweidimensionaler Netzwerke und Mikrokapseln", Diplomarbeit, **2007**.
- [74] M. E.McGovern, Krishna M.R.Kallury, Michael Thompson,"Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane", *Langmuir*, **1994**, 10, 10, 3607-3614.

- [75] H.Brunner, M.Vallant, U.Mayer, H.Hoffmann,"Formation of Ultrathin Films at the Solid-Liquid Interface Studied by In-Situ Ellipsometry", *J. Colloid Interface Science*, **1999**, 212, 545-552.
- [76] A. Y.Fadeev, und T. J.McCarthy,"Self-Assembly Is Not the Only Reaction Possible between Alkyltrichlorosilanes and Surfaces: Monomolecular and Oligomeric Covalently Attached Layers of Dichloro- and Trichloroalkylsilanes on Silicon", *Langmuir*, **2000**, 16, 7268-7274.
- [77] Y.L.Wang, M.Liebermann,"Growth of Ultrasooth Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂", *Langmuir*, **2003**, 19, 1159-1167.
- [78] A.N.Parikh, D.L.Allara, I.B.Azouz, F.Rondelez,"An Intrinsic Relationship between Molecular Structure in Self-Assembled n-Alkylsiloxane Monolayers and Deposition Temperature", *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98, 7577-7590.
- [79] J.B.Brzoska, N.Shahidzadeh, F.Rondelez,"Evidence of a transition temperature for the optimum deposition of grafted monolayer coatings", *Nature*, **1992**, 360, 719-721.
- [80] J.B.Brzoska, I.Ben Azouz, F.Rondelez,"Silanization of Solid Substrates: A Step Toward Reproducibility", *Langmuir*, **1994**, 10, 4367.
- [81] C. Carraro, O. W.Yauw, Myung M.Sung,"Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers", *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 23, 4441-4445.
- [82] S.Lee, T.Ishizaki, N.Saito, O.Takai,"Effect of Humidity and Solution Age on the Growth of Organosilane Self-Assembled Monolayers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2008**, 47, 8, 6416-6421.
- [83] L.J.Chen, Y.H.Tsai, C.S.Liu, D.R.Chiou, M.C.Yeh,"Effekt of water content in solvent on the critical temperature in the formation of self-assembled hexadecyltrichlorosilane monolayers on mica", *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 346, 241-245.
- [84] C. Czeslik,"Proteinadsorption an festen Grenzflächen. Erwünscht und unerwünscht", *Chemie in unser Zeit*, **2006**, 40, 238-245.
- [85] D.Möbius, and R.Miller,"Proteins at liquid Interfaces", Elsevier, **1997**.
- [86] G. Westphal, G. Gerber, B. Lipke,"Proteine - nutritive und funktionelle Eigenschaften", Springer-Verlag, **2003**.
- [87] J.B.Li, Y.Zhang, and L.L.Yan,"Multilayer Formation on a Curved Drop Surface", *Angew. Chem. Int. Ed*, **2001**, 40, 891-894.
- [88] P.Cicuta, E.J.Stancik, G.G.Fuller,"Shearing or Compressing a Soft Glass in 2D: Time-Concentration Superposition", *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 263, 59-67.
- [89] E. Dickinson,"Adsorbed protein layers at fluid interfaces: interactions, structure and surface rheology", *Colloids and Surfaces B*, **1999**, 15, 161-176.
- [90] P. Fischer, P. Erni,"Emulsion drops in external flow fields — The role of liquid interfaces", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2007**, 12, 196-205.
- [91] T. Lefèvre, M. Subirade,"Formation of intermolecular β -sheet structures: a phenomenon relevant to protein film structure at oil-water interfaces of emulsions", *J. of Colloid and Interface Science*, **2003**, 263, 59-67.
- [92] P.Erni,"Deformation modes of complex fluid interfaces", *Soft Matter*, **2011**.
- [93] R.Kahner,"Untersuchung der scher-induzierten Faltenbildung viskoelastischer Biopolymer-Membranen ", **2010**.
- [94] S. Damodaran,"Adsorbed layers formed from mixtures of proteins", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*, **2004**, 9, 328-339.

- [95] P.Erni, P.Fischer, and E.J.Windhab,"Deformation of single emulsion drops covered with a viscoelastic adsorbed protein layer in simple shear flow", *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 244104.
- [96] P.Fischer, P.Erni,"Rheology of protein-stabilized interfaces and their effect on the deformation behaviour of emulsion drops", *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, **2007**, 15.
- [97] N.V.Larionova et.al, "Biodegradable cross-linked starch/protein microcapsules containing proteinase inhibitor for oral protein administration.", *International Journal of Pharmaceutics*, **1999**, 189, 171-178.
- [98] N. A.D., Saundry R.H., F.L.A.Moir A.J.G., Fothergill J.E.,"The complete amino-acid sequence of hen ovalbumin", *European Journal of Biochemistry*, **1981**, 115, 335.
- [99] M.-C.Levy, S.Lefebvre, M.Rahmouni, M.-C.Andry, and M.Manfait,"Fourier Transform Infrared Spektroskopische Studien of Human Serum Albumin Microcapsules prepared by Interfacial Cross-linking with Terephthaloylchloride: Influence of Polycondensation pH on Spectra and Relation with Microcapsules Morphology and Size", *Journal of pharmaceutical sciences*, **1990**, 80, 578-585.
- [100] M.-C.Levy, S.Lefebvre, M.-C.Andry, M.M,"Fourier Transform infrared spectroscopic studies", *Journal of pharmaceutical Sciences*, **1994**, 84, 161-165.
- [101] Greeshma Nair, Joseph F.Garguili, N.Raveendran, Zimei Rong, Evgeniy Shapiro, Dimitris Drikakis, and Pankaj Vadama,"In Situ Fabrication of Cross-Linked Protein Membranes by using Microfluidics", *Chem Bio Chem*, **2006**, 7, 1683-1689.
- [102] D.Barthès-Biesel,"Theoretical modelling of the motion and deformation of capsules in shear flows", *Biomat. ,Art. Cells and Immob. Biotech.*, **1993**, 21, 359-373.
- [103] T.Brandau,"Preparation of monodisperse controlled release microcapsules", *Int. J. of Pharmaceutics*, **2002**, 242, 179-184.
- [104] C.Serra, Z.Chang,"Microfluidic Assisted Synthesis of Polymer Particles", *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, 31, 1099-1115.
- [105] M.S.Shinji Sugiura, Mitsutoshi Nakajima, Hisatsugu Itou,"Synthesis of Polymeric Microspheres with Narrow Size Distributions Employing Microchannel Emulsification", *Macromolekular Rapid Communications*, **2001**, 22, 773-778.
- [106] T.Thorsen, R.W.Roberts, F.H.Arnold, S.R.Quake,"Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device", *Physical Review Letters*, **2001**, 86, 4163.
- [107] A.L.Shelley, N.Bountoux, H.A.Stone,"Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels", *Applied Physics Letters*, **2002**, 82, 364-367.
- [108] E.Quevedo, J.Steinbacher, TD Tyler McQuade,"Interfacial Polymerisation within a simplified microfluidic device capturing capsules", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 127, 10498-10499.
- [109] J.Steinbacher et.al,"Rapid self assembly of core-shell Organosilicon Microcapsules within a Microfluidic Device", *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9442-9447.
- [110] S.Takeuchi, P.Garstecki, D.B.Weibel,"An Axisymmetric Flow-Focusing Microfluidic Device", *Advanced Materials*, **2005**, 17, 1067-1072.
- [111] S.A.Patwardhan, K.D.Das,"Microencapsulation", Wiley, **1983**.
- [112] H.A.Barnes, J.F.Hutton, K.Walters,"An introduction to Rheology", Elsevier science Publishers B. V., **1989**.

-
- [113] T.Mezger,"Das Rheologie Handbuch", 2, Vincentz Network GmbH, **2006**.
- [114] H.Giesekeus,"Phänomenologische Rheologie", Springer-Verlag, **1994**.
- [115] M.Pah, W.Gleißle, H.-M.Laun,"Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere", VDI-Verlag GmbH, 1991.
- [116] D.Barthès-Biesel,"Role of the Interfacial Properties on the Motion and Deformation of capsules in Shear Flow", *Physica A*, **1991**, 172, 103-124.
- [117] D.H.Boal, U.Seifert, J.C.Shillcock,"Negative Poisson ratio in two-dimensional networks under tension", *Phys. Rev. E*, **1993**, 48, 4274.
- [118] D.Barthès-Biesel, A.Diaz, E.Dhenin,"Effect of constitutive laws for two-dimensional membranes on flow-induced capsule deformation", *J. Fluid Mech.*, **2002**, 460, 211-222.
- [119] J.Goodwin, R.Hughes,"Rheology for Chemists", The Royal Society of Chemistry, **2000**.
- [120] C.W.Macosco,"Rheology: Principles, Measurements, and Applications", Wiley, **1994**.
- [121] C.Misbah,"Vacillating Breating and Tumbling of vesicles under Schear flow", *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 196, 028104.
- [122] K.H.de Haas, C.Blom, D.van den Ende, M.H.G.Duits, und J.Mellema,"Deformation of giant lipid bilayer vesicles in shear flow", *Phys. Rev. E*, **1997**, 56, 7132-7137.
- [123] T.Fischer, H.Schmidt-Schoenbein,"Tank tread motion of redcell membranes in viscometric flow: Behavior of intracellular and extracellular markers", *Blood Cells*, **1978**, 3, 351.
- [124] Beat H.Birkhofer, Jean-Claude Eischen, David Megias-Alguacil, Peter Fischer, and Erich J.Windhab,"Computer-Controlled Flow Cell for the Study of Particle and Drop Dynamics in Shear Flow Fields", *Ind. Eng. Chem. Res*, **2005**, 44, 6999-7009.
- [125] B.J.Bentley, L.G.Leal,"An experimental investigation of drop deformation and breakup in steady, two-dimensional linear flow", *J. Fluid Mech*, **1986**, 167, 241.
- [126] B.J.Bentley, L.G.Leal,"A computer-controlled four-roll mill for investigations of particle and drop dynamics in twodimensional linear shear flows", *J. Fluid. Mech.*, **1986**, 167, 219.
- [127] K.S.Chang, W.L.Olbricht,"Experimental studies of the deformation of a synthetic capsule in extensional flow", *J. Fluid. Mech.*, **1993**, 250, 587-608.
- [128] E.J.Windhab, M.Dressler, K.Feigl, P.Fischer, D.Megias-Alguacil,"Emulsion processing—from single-drop deformation to design of complex processes and products", *Chem. Eng. Sci*, **2005**, 8-9, 2101-2113.
- [129] K.H.de Haas, D.van den Ende, C.Blom, E.G.Altena, G.J.Beukema, J.Mellema,"A counter-rotating Couette apparatus to study deformation of a sub-millimeter sized particle in shear flow", *Rev. Sci. Instrum.*, **1998**, 69, 1391.
- [130] H.Leonhard,"Video-Kontrastverstärkungs-Mikroskopie und Rheoskopie zur Untersuchung dynamischer Phänomene von Tensid- und Kolloidsystemen", **1999**.
- [131] Erich A. Truckenbrodt,"Fluidmechanik: Band 1: Grundlagen und elementare Strömungsvorgänge", Springer-Verlag, **2008**.
- [132] D.Barthes-Biesel, H.Sgaier,"Role of membrane viscosity in the orientation and deformation of a spherical capsule suspended in shear flow", *J. Fluid Mech.*, **1985**, 160, 119-135.
- [133] C.Pozrikidis,"Effect of membrane bending stiffness on the deformation of capsules in simple shear flow", *J. Fluid Mech.*, **2001**, 440, 269.

-
- [134] Duc Vinh Le, "Effect of bending stiffness on the deformation of liquid capsules enclosed by thin shells in shear flow", *Phys. Rev. E*, **2010**, 82.
- [135] Hiroshi Noguchi, "Dynamic modes of microcapsules in steady shear flow: Effects of bending and shear elasticities", *Phys. Rev. E*, **2010**, 81, 056319.
- [136] A.Z.Yazdani, R.M.Kalluri, P.Bagchi, "Tank-Treading and Tumbling frequencies of capsules and red blood cells", *Phys. Rev. E*, **2011**, 83, 046305.
- [137] È.Foessel, J.Walter, A.-V.Salsac, D.Barthès-Biesel, "Influence of intrnal viscolity on the large deformation and buckling of a spherical capsule in a simple shear flow", *J. Fluid Mech.*, **2011**, 672, 477-486.
- [138] G.I.TAYLOR, "The formation of emulsions in definable fields of flow", *Proc. Roy. Soc.*, **1934**, A136.
- [139] H.Schubert, "Emulgiertechnik", 1, B. Behr's Verlag GmbH and Co. KG, 2005.
- [140] G.I.TAYLOR, "The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid", *Proc. Roy. Soc.*, **1932**, A134.
- [141] R.G.COX, "The Deformation of a Drop in a General Time-Dependent Fluid Flow", *J. Fluid Mech*, **1969**, 37, 601.
- [142] F.D.Rumscheid, S.G.Mason, "Break-up of stationary Liquid Threads", *J. Colloid Sci*, **1961**, 16, 238.
- [143] B.Wolf, "Untersuchungen zum Formverhalten mikroskopisch kleiner Fluidtropfen in stationären und instationären Scherströmungen", **1995**.
- [144] E.Cerda, and L.Mahadevan, "Geometry and Physics of wrinkling", *Physical Review Letters*, **2003**, 90, 074302-1.
- [145] R Finken, U Seifert, "Wrinkling of microcapsules in shear flow", *J. Phys. : Condens. Matter*, **2006**, 18, 185.
- [146] G.Breyiannis, C.Pozrikidis, "Simple shear flow of suspensions of elastic capsules", *Theor. and Comp. Fluid. Dyn.*, **2001**, 13, 327-347.
- [147] S.Kessler, "Elastische Kapseln im hydrodynamischen Fluss", Dissertation, **2010**.
- [148] T.M.Fisher, "Shape Memory of human Red Blood Cells", *Biophysical Journal*, **2004**, 86, 3304-3313.
- [149] W.Flügge, "Stresses in shells", Springer-Verlag, **1973**.
- [150] S.G.Oh, J.C.Slattey, "Disk and Biconical Viscosimeters", *Journal of Colloid and Interface Science*, **1978**, 67, 516-525.
- [151] F.Edwads-Lèvy, M.C.Andry, and M.-C.Lèvy, "Determination of free amino group content of serum albumin microcapsules: II Effect of Variations in Reaction time and in Terephthaloyl chloride concentration", *International Journal of pharmaceutics*, **1993**, 103, 253-257.
- [152] //www. fluid. tuwien. ac. at/Skript1. pdf.
- [153] <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
- [154] W.Abmayr, "Einführung in die digitale Bildverarbeitung", Teubner, 1994.
- [155] J.Canny, "A Computational Approach to Edge Detection. ", *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intelligence*, **1986**, 8, 698.

- [156] R.Deriche,"Using Canny's criteria to derive a recursively implemented optimal edge detector", *Int. J. Computer Vision*, **1987**, 1, 167-187.
- [157] W.Burger, M.J.Burge,"Digitale Bildverarbeitung: Eine Einführung mit Java und ImageJ", Springer-Verlag, **2006**.
- [158] <http://www.snv.jussieu.fr/~wboudier/softs/fish3d.html>.
- [159] <http://www.malvern.com/common/downloads/campaign/MRK650.pdf>.
- [160] <http://www.kruss.de/theorie/messungen/oberflaechenspannung/dichtemessung.html>.
- [161] Maria Mulisch, Ulrich Welsch,"Romeis Mikroskopische Technik", Spektrum Akademischer Verlag, **2010**.
- [162] M.Hubelt,"Laborpraxis:Analytische Methoden", Ciba-Geigy AG, **1996**.
- [163] http://www.malvern.de/ProcessGer/systems/laser_diffraction/technology/technology.htm.
- [164] A.Kraus,"Ester der Saccharose als Lackrohstoffe", *European Journal of Lipid Science and Technology*, **1965**, 67, 16-19.
- [165] R.C.Reynolds, C.I.Chappel,"Sucrose acetate isobutyrate (SAIB): historical aspects of its use in beverages and a review of toxicity studies prior to 1988", *Food Chem. Toxicol.*, **1998**, 36, 81-93.
- [166] M.Pella,"Scherinduzierte Deformation viskoser Polysiloxanmikrokapseln", Bachelorarbeit, TU Dortmund, **2010**.
- [167] S.Demand,"Herstellung und Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von Proteinmiktokapseln", Bachelorarbeit, TU Dortmund, **2011**.
- [168] S.Kessler, R.Finken, and U.Seifert,"Swinging and tumbling of elastic capsules in shear flow", *J. Fluid. Mech.*, **2007**.
- [169] Hans-Georg Elias,"Makromolekuele", Huethig and Wepf Verlag, Basel, **1971**.
- [170] S.Kwak, C.Pozrikidis,"Effect of membrane bending stiffness on the axysymmetric deformation of capsules in uniaxial extensional flow", *Physics of fluids*, **2001**, 13, 1234-1242.
- [171] U.Kroesen,"Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Polysiloxanmembranen", Forschungspraktikum, TU Dortmund, **2010**.