

# **Von temporär vernetzten Grenzflächenfilmen zu Mikrokapseln**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Chemie und Chemische Biologie  
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

**M. Sc. Sarah Demand**

Dortmund 2017



## **Kurzzusammenfassung**

Durch die vielfältigen technischen Anwendungsmöglichkeiten mikroverkapselter Systeme besteht ein stetiges Interesse an neuartigen Grenzflächen- und Membranfilmen, die eine effektive Stabilisierung von Emulsionstropfen ermöglichen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden erstmals temporär vernetzte Mikrokapseln entwickelt, charakterisiert und ihr Verhalten in externen Zentrifugal- und Scherfeldern untersucht. Im Vordergrund stand dabei der Vergleich zweier unterschiedlicher Substanzklassen, Sorbitanester und Rinderserumalbumin (BSA). Beide Systeme bildeten durch Selbstorganisation der amphiphilen Moleküle viskoelastische Filme an Phasengrenzflächen. Eine besondere Aufmerksamkeit gilt dem Sorbitanester Span 65, dessen Filme sich bereits in vorherigen Arbeiten durch eine ausgeprägte Viskoelastizität auszeichneten. Mittels verschiedener strukturanalytischer Methoden konnte die Ursache ihrer Viskoelastizität aufgeklärt werden. Dieser makroskopische rheologische Effekt kam allein durch die Existenz der monomolekularen Schicht zustande, die aus einer Kombination aus festen Schollen und fluiden Schaumstrukturen besteht und dem System eine ausgeprägte Flexibilität verleiht.

Die Proteinfilme bildeten ebenfalls temporäre Netzwerke. Diese ließen sich durch gezielte Vernetzungsreaktionen in permanente Netzwerke umwandeln, welche vergleichbare Elastizitäten aufweisen. Dies ermöglicht eine sehr gezielte Anpassung der Filmeigenschaften an die gewünschten Anforderungen (z.B. Stabilität, Flexibilität etc.).

Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse konnten Mikrokapseln entwickelt werden, deren Stabilisierung durch die Selbstorganisation der grenzflächenaktiven Substanzen zustande kam. Diese Partikel vereinen die Vorteile von Flüssigkeitstropfen und permanent vernetzten Kapseln, was sie für eine Vielzahl an Anwendungen interessant macht. Im Vergleich zu klassischen Polymerkapseln mit Polysiloxan- oder Polyacrylamidmembranen bieten temporär vernetzte Kapseln die Vorteile einer einfachen Herstellung, gut reproduzierbarer Eigenschaften, ultradünnen Wandstärken und einer ausgeprägten Biokompatibilität. Ihre außergewöhnliche Deformierbarkeit bei gleichzeitig hoher Stabilität ist insbesondere für die Modellbetrachtung biologischer Zellen interessant. Die Regenerationsfähigkeit der temporären Netzwerke verhindert außerdem die Zerstörung der Kapseln unter äußerer Belastung, was für eine Vielzahl von Simulationsprozessen von großer Bedeutung ist. In einer Reihe von Experimenten konnten charakteristische Deformations- und Orientierungsmodi gefunden werden, welche bisher primär für Mikrokapseln mit festkörperartiger Hülle bekannt sind. Die Ergebnisse der Kapseluntersuchungen in externen Kraftfeldern ergaben insgesamt ähnliche Werte für die Elastizität, Komprimierbarkeit und die Stabilität gegenüber Scher- und Dehnkräften und ermöglichten somit die umfassende Charakterisierung der Kapseln im Hinblick auf zukünftige Anwendungen.



## **Abstract**

Due to the wide range of technical applications of microcapsules there is a constant interest in developing new kinds of membranes, which enable an effective stabilization of single emulsion droplets. This PhD-thesis presents for the first time the formation of temporarily cross-linked microcapsules including their characterization and investigation in external centrifugal and flow fields. The main focus was set on the comparison of two different substance classes: sorbitan esters and bovine serum albumin (BSA). Both systems formed viscoelastic films at fluid interfaces by self-assembly of the amphiphilic molecules. Special emphasis was set on the sorbitan ester Span 65, whose outraging viscoelastic properties have been reported previously. By means of different structural analysis methods the origin of its viscoelasticity could be explained. This macroscopic rheological effect resulted solely from the existence of monomolecular layers, consisting of solid domains and fluid-like foam structures. This combination of different phases was responsible for the network's flexibility. The BSA protein films also formed temporarily cross-linked network films. These structures could be chemically converted into permanently cross-linked networks having equal elasticities, simply by using suitable crosslinking agents. This procedure allows an adaption of the film properties to desired requirements (e.g. stability, flexibility etc.).

Based on these results, correlating microcapsules, which were formed by self-assembly of surfactants, could be generated. These particles combined the advantages of simple liquid droplets and permanently cross-linked capsules, which enables the application to a broader spectrum of applications. Compared to conventional capsule systems like polysiloxane or polyacrylamide, temporarily cross-linked capsules offered the advantages of a simple preparation, reproducible properties, ultrathin wall thicknesses and good biocompatibility. Their extraordinary deformability together with a high stability is of particular interest for the modeling of biological cells. Also their capability of the network's regeneration prevented their destruction under external forces, which is of high interest for several kinds of simulations. In a series of experiments characteristic deformation and orientation modes that have been primarily known for capsules with solid-like membranes could be observed. All these different investigation of capsules in external fields gave similar results for their elasticity, compressibility and stability against shearing and dilatational forces and therefore provide a comprehensive characterization that is important for future applications.



Diese Arbeit entstand im Zeitraum vom Januar 2014 bis März 2017 im Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität in Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Czeslik

## **Danksagung**

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. H. Rehage aussprechen für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit. Ich bedanke mich nicht nur für das interessante und vielseitige Thema, sondern auch für die gute Betreuung sowie die vielen hilfreichen Anregungen und Gespräche.

Herrn Prof. Dr. C. Czeslik danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei meinen lieben Kollegen möchte ich mich für die stets gute und angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Ein herzlicher Dank gilt dabei vor allem Dr. P. Degen für seine zahlreichen konstruktiven Ratschläge und seine Unterstützung. Ebenfalls danke ich S. Egger, A. Unverfehrt und B. Holzapfel für viele hilfreiche Diskussionen.

Weiterhin danke ich meinen Bürokolleginnen M. Kott und A.-K. Froin für die schöne Zeit, viele lustige Momente und ihre stete Hilfsbereitschaft.

Bei M. Meuris bedanke ich mich für die Durchführung der REM-Aufnahmen und bei J. Hegemann für die Auswertung der Elastometrie-Messungen.

M. Seghaoui, M. Schäfer, I. Schulz, J. Jungkurth, C. Golz und D. Klar danke ich vielmals für ihre Hilfe beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meinen Eltern und meinen geliebten Schwestern aussprechen, die mich in jeder Hinsicht unterstützten und während des gesamten Studiums bedingungslos für mich da waren. Ebenso danke ich meinen beiden kleinen Neffen dafür, dass sie mich täglich aufs Neue motiviert haben.

Meinem Freund danke ich für seine moralische Unterstützung und Liebe und dass er mir trotz der Entfernung stets helfend zur Seite stand.



*„If you understand what you're doing, you're not learning anything. “*

Abraham Lincoln



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>2</b>
2.1	Tensid-stabilisierte Emulsionen	2
2.2	Sorbitanester	3
2.3	Proteinfilme	3
2.4	Proteinkapseln	4
<b>3</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>6</b>
3.1	Grenzflächenphänomene und Tenside	6
3.2	Sorbitanester	7
3.3	Rinderserumalbumin	9
3.4	Rheologie	10
3.4.1	<i>Rheologische Grundlagen</i>	10
3.4.2	<i>Scherrheologische Modelle<sup>64</sup></i>	11
3.5	Mikroverkapselung	14
3.6	Verhalten von Emulsionstropfen in externen Kraftfeldern	16
3.6.1	<i>Tropfen im Zentrifugalfeld</i>	16
3.6.2	<i>Tropfen im Scherfeld</i>	17
3.7	Deformation von Mikrokapseln in externen Kraftfeldern	20
3.7.1	<i>Mikrokapseln im Zentrifugalfeld</i>	22
3.7.2	<i>Mikrokapseln im Scherfeld</i>	24
<b>4</b>	<b>Methoden</b>	<b>29</b>
4.1	Zweidimensionale Scherrheologie	29
4.1.1	<i>Theoretischer Hintergrund<sup>64,136,137</sup></i>	29
4.1.2	<i>Experimentelle Durchführung</i>	32
4.2	Langmuir-Blodgett	34
4.2.1	<i>Theoretischer Hintergrund</i>	34
4.2.2	<i>Experimentelle Durchführung</i>	35
4.3	Brewster-Winkel-Mikroskopie	36
4.3.1	<i>Theoretische Grundlagen</i>	36
4.3.2	<i>Experimentelle Durchführung</i>	36
4.4	Mikrofluidik-Verfahren	37
4.5	Pendant Drop Tensiometer	39
4.5.1	<i>Theoretische Grundlagen</i>	39
4.5.2	<i>Experimentelle Durchführung</i>	39

4.6	Spinning Drop Tensiometer.....	40
4.6.1	<i>Theoretischer Hintergrund</i> .....	40
4.6.2	<i>Experimentelle Durchführung</i> .....	41
4.7	Oscillating Drop.....	41
4.7.1	<i>Oscillating Pendant Drop</i> .....	42
4.7.2	<i>Spinning Drop</i> .....	43
4.8	Optische Strömungszelle.....	45
4.8.1	<i>Aufbau der Strömungszelle</i> .....	45
4.8.2	<i>Experimentelle Durchführung</i> .....	46
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>47</b>
5.1	Sorbitanester .....	47
5.1.1	<i>Zweidimensionale Scherrheologie</i> .....	47
5.1.2	<i>Druck-Flächen-Isothermen</i> .....	69
5.1.3	<i>Strukturuntersuchungen</i> .....	83
5.1.4	<i>Deformation im Gravitationsfeld</i> .....	92
5.1.5	<i>Deformation im Zentrifugalfeld</i> .....	105
5.1.6	<i>Deformation im Scherfeld</i> .....	115
5.1.7	<i>Oscillating Drop</i> .....	133
5.2	Rinderserumalbumin.....	136
5.2.1	<i>Untersuchung ebener Grenzflächenfilme</i> .....	136
5.2.2	<i>Deformation im Zentrifugalfeld</i> .....	149
5.2.3	<i>Deformation im Scherfeld</i> .....	156
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>169</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>173</b>
7.1	Verwendete Chemikalien.....	173
7.2	Ergänzende Messergebnisse .....	173
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>175</b>
<b>9</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>188</b>
<b>10</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>190</b>
<b>11</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>198</b>

# 1 Einleitung

Die Verkapselung von Wirkstoffen ist seit den 30er Jahren bekannt und stellt seither ein essentielles Themengebiet der physikalischen Chemie sowie verwandter Disziplinen dar. Sie dient dazu Substanzen einzuschließen, zu schützen, zu transportieren und kalkulierbar freizusetzen, was für eine Vielzahl industrieller Anwendungen interessant ist<sup>1,2</sup>. Besonders in Medizin und Pharmazie sind Verkapselungsprozesse unerlässlich geworden, um dem menschlichen Körper Wirkstoffe zuzuführen und gezielt an der Stelle freizusetzen, wo ihre chemische Reaktion erwünscht ist. Ein großer Teil der heutzutage entwickelten Wirkstoffe ist schwer- bis unlöslich in Wasser. Klassische Methoden, wie orale oder intravenöse Medikationen, setzen aber eine Wasserlöslichkeit des Wirkstoffs voraus, um überhaupt vom Körper aufgenommen werden zu können<sup>3</sup>. Durch die Verkapselung der Wirkstoffe wird dieses Problem umgangen und sie können dem Körper unkompliziert zugänglich gemacht werden. Vor diesem Hintergrund sind die Weiterentwicklung und Optimierung der sogenannten *Drug-Delivery*-Verfahren unerlässlich. Ein anderes wichtiges Anwendungsgebiet von Mikrokapseln ist deren Betrachtung als Modellsystem für biologische Zellen, um beispielsweise biologische Prozesse zu simulieren. Dadurch lassen sich einzelne Parameter gezielt untersuchen und austauschen mit dem Ziel spezifische Vorgänge systematisch zu analysieren und zu verstehen. Für alle diese Anwendungen ist es notwendig, exakte Informationen über die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Kapseln zu haben. Dazu zählen beispielsweise die Scher- und Dehnbelastbarkeit sowie der Elastizitätsmodul, welche den Punkt eines Kapselbruchs bzw. einer Wirkstofffreisetzung kalkulierbar machen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen temporär vernetzte Mikrokapselsysteme vorgestellt werden, welche eine neuartige Klasse von Kapseln präsentieren und eine Brücke zwischen instabilen Emulsionstropfen und chemisch-vernetzten Mikrokapseln darstellen. Etablierte Kapselwandmaterialien sind z.B. synthetische Materialien wie Polyamid, Polyester oder auch biobasierte Materialien wie Proteine und Polysaccharide. Sie haben jedoch die Nachteile einer zum Teil aufwändigen Synthese, begrenzten Reproduzierbarkeit und makroskopischen Wandstärken. Diesbezüglich zeigen die temporär vernetzten Systeme klare Vorteile. In der vorliegenden Arbeit werden auf der einen Seite Sorbitanester basierte und auf der anderen Seite Rinderserumalbumin-basierte Membranen untersucht, welche eine effektive Stabilisierung von Emulsionstropfen durch die Selbstorganisation an Phasengrenzflächen darstellen, ohne auf Polymerisationsreaktionen angewiesen zu sein.

Alternativ und vergleichend werden auch chemisch-vernetzte Rinderserumalbumin-Mikrokapseln vorgestellt, welche mithilfe einer Grenzflächenpolymerisation erhalten wurden. Alle diese Systeme weisen außerdem eine gute Biokompatibilität und Abbaubarkeit auf. Diese werden durch die wachsende Bedeutung des Umweltschutzes und aktuelle Nachhaltigkeitstrends zunehmend wichtiger<sup>4-6</sup>.

Eine Charakterisierung der Grenzflächenfilme erfolgt unter anderem über scherrheologische Methoden, Langmuir-Blodgett-Technik sowie verschiedene Mikroskopie-Methoden. Dadurch lassen sich wichtige Eigenschaften der Mechanik feststellen und eine Einschätzung zur Anwendung als Kapselmaterial treffen.

Die Kapseln selbst werden anhand der Deformation in verschiedenen Kraftfeldern (Gravitations-, Zentrifugal- und Scherfeld) untersucht und mechanische Parameter wie der Scher- und Elastizitätsmodul, die Poissonzahl sowie Scher- und Dehnstabilitäten bestimmt.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Tensid-stabilisierte Emulsionen

Tensid-stabilisierte Emulsionen sind seit der Mitte des 20. Jahrhunderts die ersten Systeme, die kommerziell als Wirkstofftransporter eingesetzt werden. Sie stellen im Wesentlichen zweiphasige Dispersionen dar, die gegebenenfalls über Tenside stabilisiert werden. Aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität wurden sie allerdings in den folgenden Jahren immer mehr durch Kapselsysteme ersetzt. Diese besitzen eine feste Hülle als Wandmaterial, wodurch zuverlässigere Freisetzungsmechanismen ermöglicht werden<sup>7</sup>. Die Kapselhüllen sind jedoch häufig makroskopische Netzwerke, die hohe Oberflächeninhomogenitäten aufweisen und dadurch über eine deutlich verringerte Deformierbarkeit in äußeren Kraftfeldern (z.B. den Scherkräften in der Blutbahn) verfügen. Zudem verläuft die Herstellung über chemische Synthesewege und ist daher zumeist sowohl relativ aufwändig als auch nicht gut kontrollierbar und reproduzierbar.

Vor diesem Hintergrund ist die Herstellung stabiler Emulsionen, die durch die Selbstorganisation netzwerkender Tenside an Phasengrenzflächen erfolgt, von besonderem Interesse. Die genauen Zusammenhänge zwischen dem zweidimensionalen rheologischen Verhalten von Grenzflächenfilmen und den Auswirkungen auf das Deformationsverhalten der entsprechenden Tropfen sind jedoch noch nicht vollständig verstanden. Im Gegensatz zur Betrachtung reiner Flüssigkeitstropfen, deren Verhalten von TAYLOR und COX beschrieben wurde, ist das Verhalten eines Tensid-besetzten Emulsionstropfens nicht allein über die Kenntnis der Grenzflächenspannung beschrieben. Hier kommen eine Reihe weiterer Parameter hinzu, wie etwa zweidimensionale Scher- und Dehnungseffekte oder andere

Effekte, die durch das externe Kraftfeld induziert werden, wie etwa die Verteilung der Tensidmoleküle auf der Grenzfläche. Eine Vielzahl von Effekten, wie Diffusion, Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichten, Verdünnung und Konvektion sowie Gibbs- und Marangonieffekte<sup>8</sup>.

## 2.2 Sorbitanester

Es gibt eine Vielzahl viskoelastischer Tenside, die rheologische Eigenschaften an Phasengrenzflächen aufweisen. Eine Gruppe kommerziell verwendeter Emulgatoren, welche durch eine hohe Elastizität ausgezeichnet ist, sind die Sorbitanester (Span<sup>®</sup>). Sie bestehen aus einer Zucker-Kopfgruppe, die mit Fettsäuren verestert ist, wodurch die Moleküle eine Oberflächenaktivität besitzen. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen rheologischen Eigenschaften ist diese Tensidgruppe seit vielen Jahren von industriellem Interesse<sup>9-13</sup>.

Erste Untersuchungen einzelner Span Tenside erfolgten bereits in den 70er Jahren und thematisierten ihre rheologischen und grenzflächenphysikalischen Eigenschaften<sup>14-21</sup>.

PELTONEN *et al.* präsentierten Studien zum systematischen Vergleich von Span 20, 40, 60 und 80 diskutierten den Einfluss ihrer chemischen Struktur auf ihr Grenzflächenverhalten<sup>22,23</sup>. In den vergangenen Jahren rückte insbesondere das Span 65 in den Fokus, da es außergewöhnliche viskoelastische Eigenschaften sowohl an Wasser/Luft- als auch an Wasser/Öl-Grenzflächen zeigte<sup>24-27</sup>. REHAGE *et al.* präsentierten erstmals die temporäre Vernetzung des Span 65 an der Wasser/Luft- und Wasser/Dodecan-Grenzfläche und korrelierten die rheologischen Eigenschaften mit Brewsterwinkel-Mikroskopischen Aufnahmen. ERNI *et al.* und TORCELLO-GÓMEZ *et al.* untersuchten außerdem das dehnreologische Verhalten der Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche mithilfe von Langmuir-Blodgett- und Pendant Drop-Techniken, welche ebenfalls das Relaxationsverhalten der elastischen Filme widerspiegelte. Bisher existieren keine Arbeiten zur Untersuchung von Tropfen bzw. Kapselsystemen auf Basis von Sorbitanestern oder verwandten Systemen. Aus den Ergebnissen der Untersuchung der ebenen Filme kann jedoch geschlossen werden, dass besonders Span 65 als Kapselmembran-bildende Substanz von großem Interesse sein könnte.

## 2.3 Proteinfilme

Die rheologischen Eigenschaften von zweidimensionalen Proteinfilmen, insbesondere des Rinderserumalbumins, wurden ausführlich von DICKINSON, WASAN und FAERGEMAND untersucht und zeigten die Bildung temporär vernetzter Strukturen an Grenzflächen. Aufgrund dieser Charakteristika werden Proteine bereits seit langer Zeit industriell als Emulgatoren und Stabilisatoren verwendet<sup>28,29</sup>. KIM *et al.* studierten die pH-abhängige Rheologie und fanden eine maximale Elastizität der Filme bei pH 5 bis 7<sup>30</sup>. Konzentrierte BSA-Lösungen besitzen

sogar einen Glasübergangsbereich im Bulk<sup>31</sup>. Dehnrheologische Untersuchungen von BSA-Filmen wurden von PEREIRA *et al.* an der Wasser/Luft-Grenzfläche durchgeführt und zeigten eine ausgeprägte Kompressibilität der Filme<sup>32</sup>. BENJAMINS *et al.* ergänzten diese Untersuchungen mit Arbeiten an der Wasser/Öl-Grenzfläche und berichteten, dass BSA-Filme unter Kompression einen verringerten Platzbedarf, erhöhte Elastizitäten und verringerte Relaxationseigenschaften aufwiesen<sup>33</sup>. FISCHER und ERNI untersuchten Lysozym-stabilisierte Tropfen im Scherfeld und berichteten von einer Verringerung der Deformierbarkeit gegenüber den reinen Wasser/Öl-Systemen und scherinduzierten Formoszillationen des TAYLOR-Parameters<sup>34</sup>. NOSKOV *et al.* untersuchten detailliert die Denaturierung von Proteinen an Grenzflächen, die aufgrund der Konformationsänderungen einen Einfluss auf die Kinetik hatten<sup>35-37</sup>.

### 2.4 Proteinkapseln

Die Herstellung von Protein-basierten Mikrokapseln ist bereits seit vielen Jahren eine etablierte Methode zum Einschließen von Wirkstoffen. WIDDER präsentierte in den 70er Jahren Humanserumalbumin-Kapseln, die über Emulsionspolymerisation hergestellt wurden und durch die Zugabe von Ferrofluiden eine magnetische Steuerung erhielten. Zudem konnte die selektive Bindung von Antikörpern präsentiert werden<sup>38</sup>. LEVY *et al.* erzeugten Humanserumalbumin- und Ovalbumin-Mikrokapseln durch Grenzflächenvernetzung mit Terephthalsäuredichlorid<sup>39-44</sup>. Die Untersuchung dieser Kapseln erfolgte in Mikrofluidik-Strömungskanälen, was es ermöglichte, die elastischen Membraneigenschaften zu ermitteln<sup>43</sup>. LARIONOVA verwendeten vergleichbare Systeme und verkapselten Proteine und Proteinase mit dem Ziel der oralen Wirkstoffverabreichung.<sup>45</sup> Ähnliche Untersuchungen erfolgten auch an HSA-Alginat-Kompositkapsel<sup>46</sup>. NAIR *et al.* führten die Herstellung von Säuredichlorid-vernetzten Proteinkapseln mithilfe der Mikrofluidik-Methode durch<sup>47</sup>. GRINSTAFF *et al.* stellten Disulfid-vernetzte BSA-Kapseln mithilfe von Ultraschall her<sup>48,49</sup>. Glutaraldehyd-vernetzte BSA-Kapsel wurden von Tong vorgestellt. Aktuelle Arbeiten von LOUBENS *et al.* berichteten von HSA-Kapsel, welche mithilfe von Terephthalsäuredichlorid vernetzt wurden und untersuchten das Verhalten in Kapillarströmungen<sup>50</sup>. Dabei wurde die Orientierung der Kapseln im Scherfeld analysiert und ein *Tank-Treading* sowie Schwingungsmodi beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen temporär vernetzte Mikrokapselsysteme vorgestellt werden, welche eine neuartige Klasse von Kapseln präsentieren und eine Brücke zwischen einfachen Emulsionstropfen und chemisch-vernetzten Mikrokapseln darstellen. Dazu wurden auf der einen Seite Sorbitanester-basierte und auf der anderen Seite Rinderserumalbumin-basierte

Membranen untersucht, welche eine effektive Stabilisierung von Emulsionstropfen durch die Selbstorganisation an Phasengrenzflächen darstellen, ohne auf Polymerisationsreaktionen angewiesen zu sein.

Alternativ und vergleichend werden vernetzte Rinderserumalbumin-Mikrokapseln vorgestellt, welche mithilfe von Grenzflächenpolymerisation mit verschiedenen Vernetzern erhalten wurde.

Eine Charakterisierung der Grenzflächenfilme kann unter anderem über scherrheologische Methoden, Langmuir-Blodgett-Technik sowie verschiedene Mikroskopie-Methoden erfolgen. Dadurch lassen sich erste Eigenschaften der Mechanik feststellen und eine Einschätzung zur Eignung als Kapselmaterial treffen.

Die Kapseln selbst lassen sich anhand der Deformation in verschiedenen Kraftfeldern (Gravitationsfeld, Zentrifugalfeld, Scherfeld) untersuchen, um Informationen über mechanische Parameter wie den Schermodul, Elastizitätsmodul, die Poissonzahl sowie Scher- und Dehnstabilität zu erhalten. Die Kenntnis all dieser Parameter ist notwendig für die Verwendung der Kapseln und um vorherzusagen zu können, wie der Kernwirkstoff geschützt ist und unter welchen Bedingungen er sich freisetzen lässt.

### 3 Theoretischer Hintergrund

#### 3.1 Grenzflächenphänomene und Tenside

Als Grenzfläche wird im physikalischen Sinn eine Grenzschicht nicht mischbarer Phasen bezeichnet. Die Art der Grenzfläche lässt sich dabei anhand der aufeinandertreffenden Aggregatzustände klassifizieren. Die für die Bildung einer Grenzfläche  $A$  erforderliche Energie wird wie folgt ausgedrückt.

$$\text{Gleichung 3.1.} \quad w = \int_0^A \sigma \, dA = \sigma \cdot A$$

Dabei ist  $\sigma$  die Grenzflächenspannung. Alle in der Bulkphase befindlichen Moleküle erfahren untereinander Wechselwirkungen und befinden sich vektoriell in einem Gleichgewicht. Die Moleküle in der Grenzphase erfahren allerdings nur Wechselwirkungen in Richtung der Subphase, was in einem Bestreben der Verkleinerung der Grenzfläche resultiert. Im thermodynamischen Sinne lässt sich die Grenzflächenspannung anhand der Ableitung der GIBBS-Energie  $G$  unter isothermen und isobaren Bedingungen definieren.

$$\text{Gleichung 3.2.} \quad \sigma = \left( \frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,p}$$

Die Existenz von Tensiden beeinflusst die Eigenschaften einer Grenzfläche maßgeblich. Ein Tensid ist ein amphiphiles Molekül, das schematisch betrachtet aus einem hydrophilen Kopf und einer hydrophoben Kette besteht. Aufgrund dessen besitzt es die Fähigkeit, sich an Phasengrenzflächen anzulagern, indem der hydrophile Teil in die wässrige Phase und der hydrophobe Teil in die jeweils andere Phase ragt.

Es gibt verschiedene Arten von Tensiden, die sich anhand ihrer chemischen Struktur voneinander unterscheiden. Eine erste Kategorisierung erfolgt durch ihre Ladung in kationische, anionische, ungeladene und zwitterionische Tenside. Die Ladung des Tensids hat unter anderem Einfluss auf seine Löslichkeit, sein Aggregationsverhalten und die Wechselwirkungsfähigkeit<sup>51,52</sup>.

Bei der Betrachtung von Tensidfilmen wird zwischen GIBBS- und LANGMUIR-Filmen unterschieden. Erstere entstehen durch die Adsorption der in der Bulkphase löslichen Tenside an die Grenzfläche, bis ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Der mathematische Zusammenhang zwischen der Konzentration von Tensiden in der Bulkphase und der Anlagerung in der Grenzfläche ist durch die GIBBS'sche Adsorptionsisotherme gegeben:

$$\text{Gleichung 3.3.} \quad \Gamma = - \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln c}$$

Mit zunehmender Konzentration erfolgt die Tensid-Adsorption so lange, bis die Grenzfläche vollständig belegt ist. Dieser Konzentrationswert wird als kritische Mizellkonzentration (CMC) bezeichnet, denn oberhalb dieses Wertes lagern sich die Moleküle entsprechend des

hydrophoben Effekts zu Mizellen zusammen<sup>51,53,54</sup>. Es gibt dabei verschiedenste Aggregationsformen, die je nach Tensid angenommen werden: klassische Mizellen, Stäbchenmizellen, inverse Mizellen, Doppelschichten und Vesikel.

Eine wichtige Größe, die das Aggregationsverhalten widerspiegeln kann, ist der Packungsparameter  $P$ .

$$\text{Gleichung 3.4.} \quad P = \frac{V}{l \cdot A}$$

$V$  beschreibt das effektive Volumen der hydrophoben Kette,  $l$  ihre Länge und  $A$  das Volumen des hydrophilen Kopfes. Anhand des Packungsparameters kann eine Einteilung der bevorzugt gebildeten Aggregatform erfolgen (Tabelle 1):

Tabelle 1: Zuordnung der Aggregatform anhand des Packungsparameters.

Aggregatform	Packungsparameter
Mizellen	1/3
Stäbchenmizellen	1/3 - 1/2
Doppelschichten und Vesikel	1/2 - 1
Inverse Mizellen	> 1

Eine weitere Kenngröße ist der HLB-Wert (*hydrophilic lipophilic balance*). Er spiegelt den Anteil der hydrophoben Gruppe gemessen am gesamten Tensid wieder.  $M$  sind die jeweiligen Molmassen<sup>55</sup>.

$$\text{Gleichung 3.5.} \quad HLB = 20 \cdot 1 - \left( \frac{M_{hydrophob}}{M_{gesamt}} \right)$$

Ein hydrophobes Tensid hat entsprechend einen HLB-Wert von 1 und ein hydrophiles Tensid von 20.

### 3.2 Sorbitanester

Die Sorbitanester gehören zur Gruppe der nicht-ionischen Tenside und sind strukturell aus einem Zuckerrückrat aufgebaut, welches mit Fettsäuren verestert ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird aufgrund seiner ausgeprägten Viskoelastizität primär das Span 65, welches drei Stearatgruppen trägt, untersucht. Abbildung 1 zeigt die Strukturformeln der relevanten untersuchten Tenside.

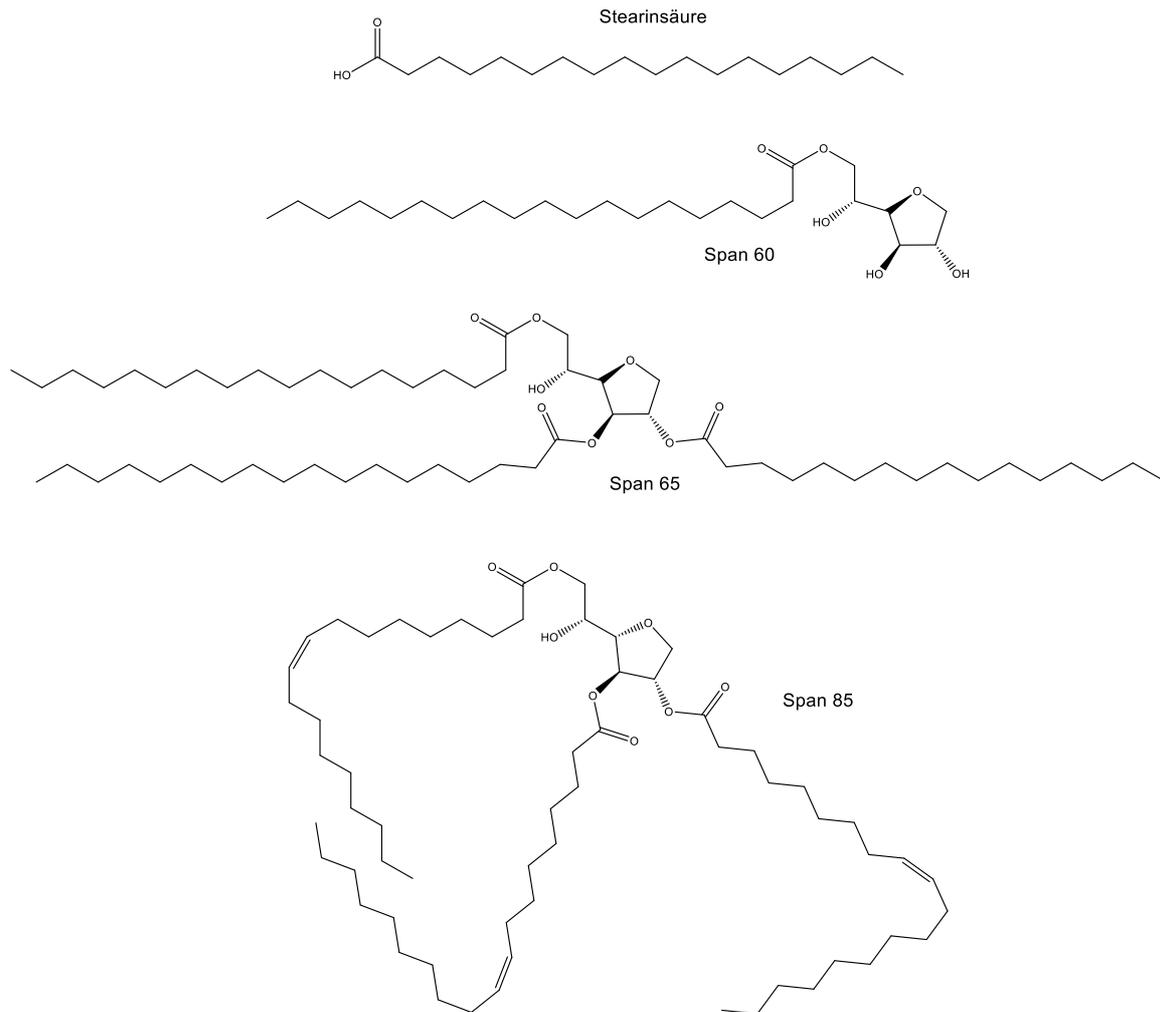


Abbildung 1: Schematische Darstellungen der relevanten Span-Tenside.

Tabelle 2: Übersicht einiger charakteristischer Eigenschaften der verwendeten Tenside.

	Molmasse [g/mol]	HLB	CMC [ $10^{-5}$ mol/L]	Schmelzpunkt [°C]
<b>Stearinsäure</b>	284,48	14,9	-	68-70
<b>Span 60</b>	430,62	4,7	1,8	53
<b>Span 65</b>	963,55	2,1	-	53
<b>Span 85</b>	957,55	1,8	-	-

Aufgrund ihrer Fettsäuregruppen sind alle Tenside öllöslich. Für die Monoester sind außerdem CMC-Werte bekannt, die Triester neigen nicht zur Mizellbildung. Im Vergleich der Tenside ist das Span 85 als einziges flüssig, alle anderen liegen in fester Form vor und besitzen Schmelzpunkte unterhalb von  $100^{\circ}\text{C}$ <sup>56-58</sup>.

### 3.3 Rinderserumalbumin

Rinderserumalbumin ist ein globuläres Protein mit einer Molmasse von 66430 g/mol. Es besteht aus einer einzigen Polypeptidkette und etwa 583 Aminosäuren. Seine Größe liegt bei etwa  $40 \times 140 \text{ \AA}^2$ . Das Protein ist bis zu Temperaturen von etwa  $50^\circ\text{C}$  stabil, höhere Temperaturen führen zur irreversiblen Bildung von Aggregaten.

Aufgrund ihres chemischen Aufbaus sind Proteine grenzflächenaktiv und entfalten an Phasengrenzflächen. Diese Prozesse sind unter anderem abhängig vom pH-Wert und der Temperatur. Die Vernetzung des Proteins an Phasengrenzflächen kann durch die Reaktion der Amingruppen erfolgen. Dabei können beispielsweise Substitutionsreaktionen des Amins, Additionsreaktionen der Amidgruppe oder Kondensationsreaktionen erfolgen. Drei grundlegende Mechanismen, die die Reaktion von BSA mit bifunktionalen Vernetzern skizzieren, sind in Abbildung 2 gezeigt.

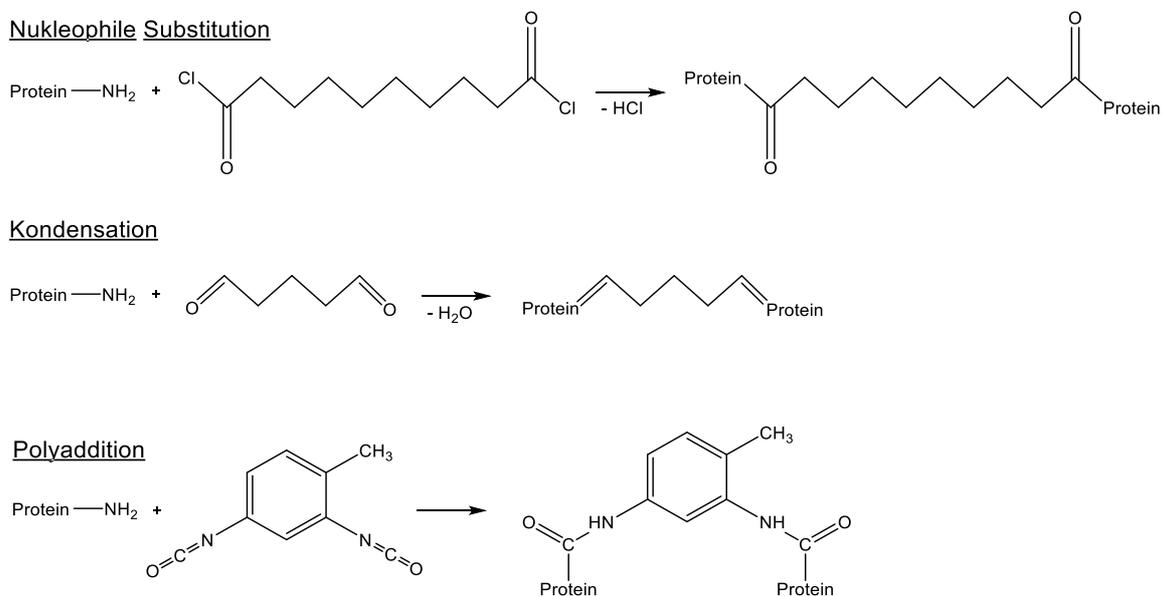


Abbildung 2: Schematische Darstellungen der Vernetzungsreaktionen zur Bildung von BSA-Membranen.

Durch die Bifunktionalität werden komplexe, quervernetzte Strukturen erhalten, die ausgeprägte elastische Eigenschaften zeigen. Nucleophile Substitutionen können durch die Reaktion mit Säuredichloriden, beispielsweise Terephthal- oder Sebacinsäuredichlorid, erfolgen<sup>40-42,47</sup>. Hierbei entsteht eine Amidbindung zwischen Protein und Vernetzer, während Salzsäure in stöchiometrischen Mengen abgespalten wird. Daraus resultiert eine pH-Änderung im Reaktionsmedium.

Die Vernetzungsreaktion mit Glutaraldehyd entspricht einer Kondensationsreaktion, bei der in stöchiometrischen Mengen Wasser frei wird. Im Gegensatz zur Säurechlorid-Vernetzung

kommt es folglich nicht zu einer reaktionsbedingten pH-Änderung. Aufgrund der Autopolymerisationsfähigkeit des Glutaraldehyds liegen jedoch neben der monomeren Form eine Reihe weiterer Glutaraldehyd-Oligomere vor, welche ebenfalls mit dem Protein reagieren können. Die Aldolkondensation ist in Abbildung 3 skizziert<sup>59-61</sup>.

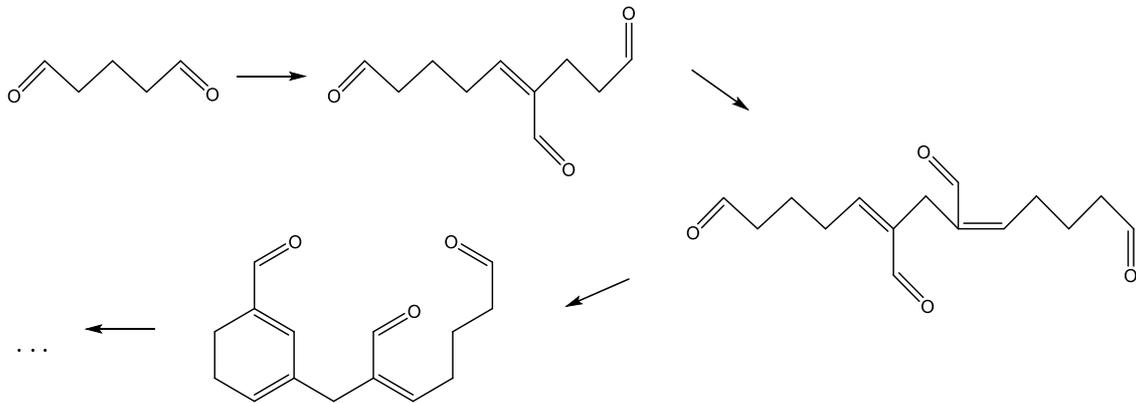


Abbildung 3: Aldolkondensation von Glutaraldehyd.

Aus diesem Grund ist die Interpretation der exakten Netzwerkstruktur schwierig. Vermutlich liegt eine Kombination verschiedener Strukturfragmente vor, die die Elastizität der Membran verursachen.

Ein dritter Reaktionstyp ist die Addition des Amins an einen Isocyanat-Vernetzer, wie bei einer Polyurethansynthese. Auch hier besteht der Vorteil vor allem darin, dass kein Nebenprodukt abgespalten wird, was den weiteren Reaktionsverlauf beeinflussen könnte<sup>62,63</sup>.

### 3.4 Rheologie

#### 3.4.1 Rheologische Grundlagen

Die Rheologie beschäftigt sich mit dem Fließ- und Deformationsverhalten von Materie und umfasst damit sowohl Teilgebiete der Physik als auch der Chemie und Polymerwissenschaften. Rheologische Größen stellen dabei einen Zusammenhang zwischen äußerer Belastung einer Substanz und dem daraus resultierenden inneren Spannungszustand her, welcher entweder in einem Fließen oder in einer Deformation resultiert. Die Belastung kann durch unterschiedliche Deformationsarten erfolgen, wie zum Beispiel durch Scherung, Dehnung, Kompression oder Torsion. Im Rahmen der Untersuchung von Grenzflächenfilmen und Mikrokapseln kommen in der vorliegenden Arbeit vor allem die Scherung (konstantes Volumen) und die Dehnung (Volumenänderung) zum Tragen. Bei der Scherung ergibt sich der Schermodul  $G$  als Proportionalitätsfaktor zwischen der

Schubspannung  $\sigma$  und der Deformation  $\gamma$ . Im Falle einer Dehnung definiert sich der Elastizitätsmodul  $E$  als Proportionalitätsfaktor zwischen der Schubspannung  $\tau$  und der Dehnung  $\varepsilon$ . Beide charakteristischen Größen sind den Gleichungen 2.6. und 2.7. zu entnehmen<sup>64</sup>.

$$\text{Gleichung 3.6.} \quad G = \frac{\tau}{\gamma}$$

$$\text{Gleichung 3.7.} \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

Ein Zusammenhang beider Größen ist über Gleichung 3.8. gegeben<sup>64</sup>.

$$\text{Gleichung 3.8.} \quad E = 2 \cdot G(1 + \nu)$$

Die *Querkontraktionszahl*  $\nu$  beschreibt dabei das Verhältnis von Quer- zu Längsdehnung und liegt theoretisch in einem Wertebereich von  $-0,5 \leq \nu \leq 0,5$ <sup>65</sup>. Eine positive Poissonzahl bedeutet dabei eine Querkontraktion bei Längsdehnung und eine negative Poissonzahl entsprechend eine Querdehnung bei Längsdehnung. Letzteres kommt deutlich seltener vor und wird zumeist bei Polymeren beobachtet<sup>66,67</sup>.

Eine weitere Kenngröße, die einen Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul und der Poissonzahl herstellt, ist der Kompressionsmodul. Unter isotropen Bedingungen ist er, wie in *Gleichung 3.9.* gezeigt, definiert. Er spiegelt den Widerstand einer Substanz gegenüber Volumenkompression wieder.

$$\text{Gleichung 3.9.} \quad K = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2\nu)}$$

Bei der Scherung erfolgt eine Deformation der Probe bei unveränderter Fläche bzw. gleichbleibendem Volumen. Dehnrheologie ist wiederum immer mit einer Veränderung des Volumens bzw. der Fläche verbunden<sup>68</sup>. Beide Phänomene werden in den folgenden Kapiteln thematisiert, sind jedoch voneinander zu unterscheiden.

### 3.4.2 Scherrheologische Modelle<sup>64</sup>

Zur Beschreibung der wichtigen scherrheologischen Größen lässt sich das Zwei-Platten-Modell verwenden, welches in Abbildung 4 schematisch dargestellt ist.

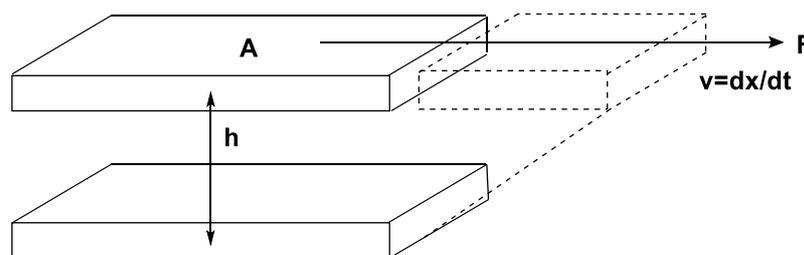


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells.

Dabei wird eine Flüssigkeit vereinfacht als laminare Strömung angenommen, wobei die untere Ebene fixiert und die obere Ebene beweglich ist. Bei einer Scherung wird die obere Ebene der Fläche  $A$  mit einer Kraft  $F$  und um die Strecke  $x$  gegen die untere verschoben, woraus sich die Schubspannung  $\tau$  ergibt:

$$\text{Gleichung 3.10.} \quad \tau = \frac{F}{A}$$

Die Strecke  $x$  wird, normiert auf den Abstand  $h$  der beiden Platten, als Deformation  $\gamma$  bezeichnet. Die Geschwindigkeit der Verschiebung entspricht der zeitlichen Änderung der Deformation, der Scherrate  $\dot{\gamma}$ .

$$\text{Gleichung 3.11.} \quad \gamma = \frac{x}{h} \quad \text{bzw.} \quad \dot{\gamma} = \frac{dv}{dh}$$

Das Deformationsverhalten ideal-elastischer Festkörper wird durch das HOOKE'sche Gesetz beschrieben:

$$\text{Gleichung 3.12.} \quad \tau = G \cdot \gamma$$

Die Deformation  $\gamma$  des Körpers verhält sich proportional zur Kraft, die auf ihn wirkt und der Proportionalitätsfaktor entspricht dem Schubmodul  $G$ . Das Gesetz kann anhand des Federmodells veranschaulicht werden, das die sprungartige Deformation und die lineare Deformationszunahme der Probe bei externer Krafteinwirkung verdeutlicht. Bei zweidimensionalen Systemen, wie etwa Grenzflächenfilmen oder Membranen, wird der Schubmodul üblicherweise als  $\mu$  bezeichnet, um ihn von der dreidimensionalen Größe zu unterscheiden.

Das Verhalten viskoser Flüssigkeiten lässt sich anhand des NEWTON'schen Modells erklären:

$$\text{Gleichung 3.13.} \quad \tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Unter Krafteinwirkung beginnt die Probensubstanz zu fließen, wobei die Scherrate proportional zur einwirkenden Kraft ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die Viskosität  $\eta$ . Veranschaulichen lässt sich das NEWTON'sche Gesetz durch ein Dämpfermodell. Die Kraftübertragung erfolgt zeitverzögert und die Deformation ist gegenüber der eines elastischen Festkörpers irreversibel.

Weiterentwicklungen der beiden grundlegenden Modelle von NEWTON und HOOK, die zur Beschreibung viskoelastischer Substanzen herangezogen werden, sind das KELVIN-VOIGT- und MAXWELLmodell. Das KELVIN-VOIGT-Modell gilt für viskoelastische Festkörper und kann entsprechend als Parallelschaltung aus Feder- und Dämpfereinheit verstanden werden. Unter äußerer mechanischer Belastung kommt es zur zeitverzögerten Deformation aufgrund der Dämpfereinheit, bei Entlastung erfolgt die Rückdeformation vollständig.

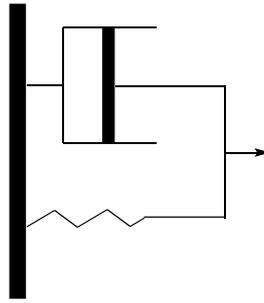


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Feder- und Dämpfer-Modells beim KELVIN-VOIGT-Modell.

Das MAXWELL-Modell gilt für viskoelastische Flüssigkeiten und lässt sich als eine Reihenschaltung von Feder und Dämpfer interpretieren.

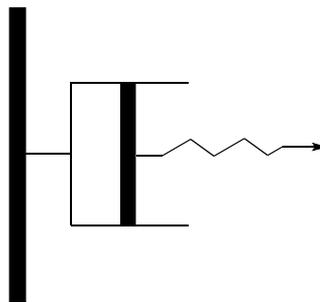


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Feder- und Dämpfer-Modells beim Maxwell-Modell.

Bei der Einwirkung einer äußeren Kraft kommt es demnach zur sofortigen Deformation, die durch das Federelement hervorgerufen wird. Erst mit einer zeitlichen Verzögerung bewegt sich der Dämpferkolben, welcher für die zurückbleibende Deformation nach Beendigung der Kraftübertragung verantwortlich ist. Aus den Annahmen, dass also die wirkende Schubspannung für beide Teilkomponenten gleich ist ( $\tau = \tau_v = \tau_e$ ) und sich die Gesamtdeformation als Summe beider ergibt ( $\gamma = \gamma_v + \gamma_e$ ), folgt für das MAXWELL'sche Gesetz folgende Gleichung 3.14.:

Gleichung 3.14. 
$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G}$$

Auf Lösungen dieser Differenzialgleichung, beispielsweise beim Relaxationsversuch, wird in Kapitel 3.1.1. näher eingegangen.

Neben den genannten Modellen gibt es weitere Gesetze, die zur Beschreibung viskoelastischer Flüssigkeiten im linearen Bereich entwickelt wurden, wie etwa das BURGERS-Modell, das OLDROYD-B-Modell<sup>69</sup> und das verallgemeinerte MAXWELL-Modell<sup>70</sup>. Eine Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften außerhalb des LVE Bereichs ist mithilfe der oben genannten Modelle nicht möglich. Es gibt zahlreiche Erweiterungen der klassischen Modelle, die eine theoretische Beschreibung nicht-linearer Phänomene ermöglichen. Genannt sei dazu beispielsweise das GIESEKUS-Modell<sup>71</sup>.

### 3.5 Mikroverkapselung

Mikrokapseln beschreiben fein dispergierte Partikel, die fest, flüssig oder auch gasförmig sind und von einer stabilisierenden Membranhülle umgeben sind. Sie besitzen eine charakteristische Größe von 1 – 5000  $\mu\text{m}$  und dienen zum Schutz und Transport des Kernmediums. Zur Herstellung der Kapseln gibt es zwei grundlegende Ansätze: ein Wandmaterial, welches in der Tropfenphase löslich ist und zur Bildung von monolithischen oder Matrixkapseln führt oder ein unlösliches Wandmaterial, welches sich durch seine Unlöslichkeit in der Phasengrenzfläche befindet und zu Reservoir-Mikrokapseln führt (Abbildung 7)<sup>2</sup>.

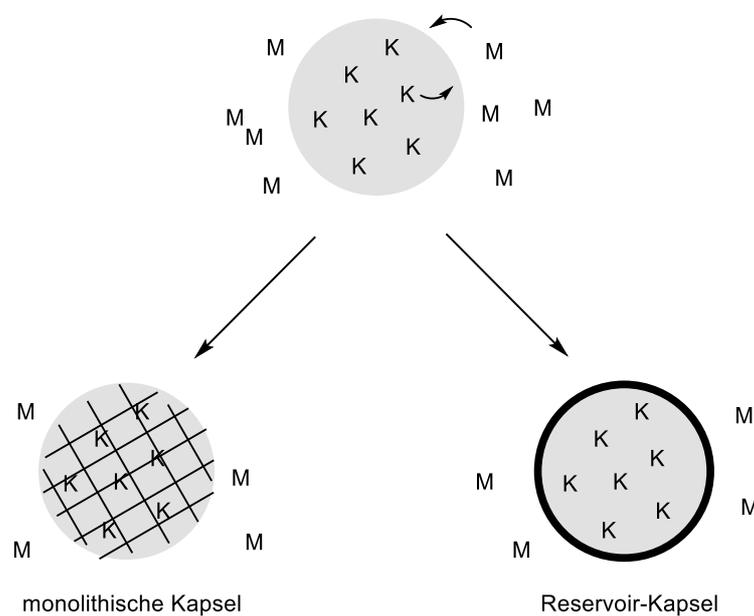


Abbildung 7 Schematische Darstellung von Mikroverkapselungstechniken (angelehnt an SLIWKA<sup>2</sup>).

Die Eigenschaften der Mikrokapseln lassen sich durch die Wahl des Wandmaterials wesentlich beeinflussen. Ein vollständig geschlossenes Wandmaterial dient zum Schutz des Kerns während eine semipermeable oder permeable Membran eine Freisetzung verursachen kann. Die Freisetzung kann dabei sowohl durch die Diffusion des inneren Mediums durch die Membran erfolgen als auch durch ihre mechanische Belastung, wie etwa Scherung und Zerdrücken. Auch physikalische Parameter, wie Temperatur, Druck und Löslichkeitseffekte können dies verursachen<sup>2</sup>.

Durch die relativ einfache Einschließbarkeit verschiedenster Substanzen bieten besonders die Reservoir-Mikrokapseln ein vielseitiges Anwendungsspektrum. Genannt seien dabei zum Beispiel die Bereiche Medizin und Pharmazie<sup>72-74</sup>, Lebensmittelchemie<sup>75,76</sup>, die Verwendung als Mikroreaktoren in der chemischen Industrie oder auch unter wissenschaftlichem Aspekt

als Modellsystem biologischer Zellen<sup>77-79</sup>. Sie werden daher im Rahmen dieser Arbeit näher behandelt.

Zu den klassischen physikalischen Herstellungsmethoden von Mikrokapeln zählen die Sprühtrocknung, Zentrifugationsverfahren und elektrostatische Verkapselung. Chemische Verfahren basieren auf der chemischen Reaktion der Reaktanden, welche den Grenzflächenfilm formen.<sup>2</sup> Dies lässt sich zum Beispiel mithilfe von Mikrofluidik-Verfahren realisieren<sup>80</sup>.

Die Herstellung von Reservoir-Mikrokapeln basiert zumeist auf dem Prinzip der Grenzflächenpolymerisation, bei dem sich zwei reaktive Komponenten (häufig Polymereinheit und Vernetzer) in ineinander unlöslichen Phasen befinden und an der Grenzfläche einen vernetzten Film bilden (Abbildung 8).

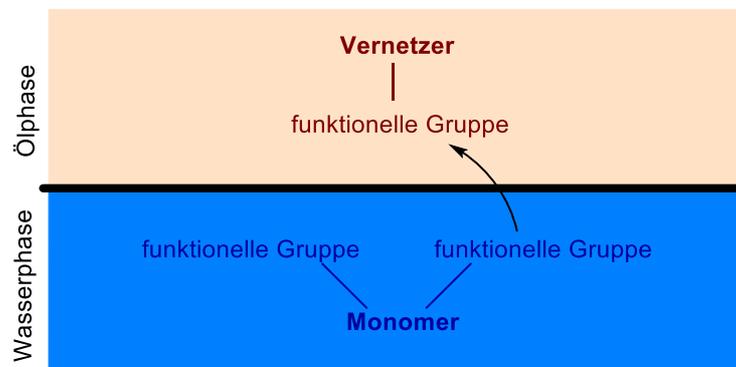


Abbildung 8 Schematische Darstellung der Grenzflächenvernetzung an der Öl/Wasser-Grenzfläche.

Erste Untersuchungen zu Grenzflächenpolymerisationen erfolgten bereits in den 1950er Jahren durch MORGAN UND KWOLEK, die Polykondensationsreaktionen an der Phasengrenzfläche durchführten<sup>81</sup>. Auch CHANG stellten auf diese Weise semipermeable Nylon-Kapseln mit bis zu 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser her<sup>82,83</sup>. In den Jahren darauf wurden vielseitige weitere Polymermembranen hergestellt und untersucht, die auf dem Prinzip der Grenzflächenpolymerisation beruhen. Dazu zählen Acryl- und Methacrylat-basierte Systeme<sup>84,85</sup> sowie Polysiloxan-<sup>86,87</sup>, Polyamid-<sup>78,88</sup> oder Polyacrylamidkapseln<sup>89</sup>.

Interessant sind vor allem biokompatible bzw. biologisch abbaubare Systeme. Neben ihrem ökologischen Vorteil lassen sie sich auch als direkte Wirkstofftransporter im menschlichen Körper anwenden und bieten dadurch ein breites Anwendungsspektrum. Durch die Verkapselungstechnik ist es möglich, Arzneiwirkstoffe sehr gezielt im Körper freizusetzen, was als *Drug-Delivery* bezeichnet wird<sup>4</sup>. Darunter fallen unter anderem Lipid- und Protein-basierte Wandmaterialien, Oligo- und Polysaccharide und Cellulose<sup>90</sup>.

Bekannt ist auch die Wirkstofffreisetzung durch Liposomen, welche zum Beispiel Verwendung als Hauttherapeutika finden. Liposomen können aufgrund ihrer Struktur mit

menschlichen Zellen verschmelzen und Wirkstoffe auf diese Weise übertragen. Entscheidend sind dabei Faktoren wie ihre Größe, Ladung, Lamellarität und die Elastizität der Membran<sup>91,92</sup>. Ein anderer Ansatz ist die Verkapselung von Wirkstoffen in einfachen Öl/Wasser-Emulsionen. Das ermöglicht den Transport lipophiler Substanzen im wässrigen Medium und ist daher besonders für die humanbiologische Anwendung interessant. Erste Untersuchungen auf dem Gebiet erfolgten von JEPSON<sup>93,94</sup>. SINGH und RAVIN berichteten in ihrem Review-Artikel von verschiedenen Techniken zur Bildung der Emulsionen sowie zum Wirkstoffeinbau und zur Freigabe<sup>95</sup>. DAVIS *et al.* berichteten primär von Lipid-basierten Systemen<sup>96</sup> WADHWA *et al.* untersuchten sogenannte „selbst-emulgierende“ Mischungen, die die Wirkstoffkomponente, ein Tensid, ein Kotensid und eine entsprechende Ölphase beinhalteten. Durch Einführung in den Körper kommt es zu Erschütterungen der Mischung, was in einer spontanen Emulsionsbildung resultiert<sup>3</sup>.

### 3.6 Verhalten von Emulsionstropfen in externen Kraftfeldern

#### 3.6.1 Tropfen im Zentrifugalfeld

Erste Untersuchungen zum Verhalten von Tropfen im Zentrifugalfeld stammen von VONNEGUT im Jahr 1942. Er beschrieb die Deformation eines Tropfens der Dichte  $\rho_i$  in einer äußeren Phase höherer Dichte  $\rho_a$  in einer rotierenden Kapillare. Er nimmt eine zylinderförmige Deformation des Tropfens, mit runden Kappen an den Enden, an. Die Länge des Zylinderelements ist  $L$  und sein Radius  $R$ .

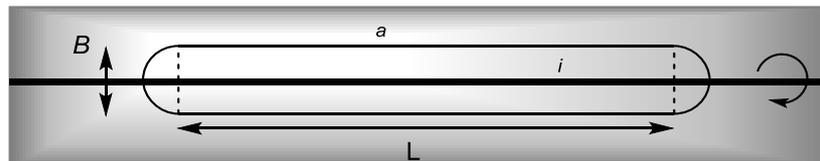


Abbildung 9: Deformation eines Emulsionstropfens im Zentrifugalfeld.

Die Deformation ergibt sich anhand eines Gleichgewichts aus Zentrifugalkraft und entgegenwirkender Grenzflächenspannung. Es herrscht eine Druckdifferenz  $\Delta p$ :

$$\text{Gleichung 3.15.} \quad \Delta p = p_i - p_a = \frac{\omega^2 y^3 \cdot (\rho_i - \rho_a)}{2}$$

Dabei ist  $\omega$  die Rotationsfrequenz und  $y$  der Abstand zwischen Kapillarwand und Rotationsachse. Energie des Tropfens lässt sich durch Integration über das Produkt aller Volumenelemente erhalten. Addiert mit dem Produkt aus Oberflächenspannung und Gesamtfläche ergibt sich die Gesamtenergie des Tropfens:

$$\text{Gleichung 3.16.} \quad E = \frac{1}{4} \pi \cdot (\rho_i - \rho_a) \cdot \omega^2 \cdot L \cdot R^4$$

Durch die Differenzierung von  $E$  nach  $R$  und Gleichsetzen mit 0, aufgrund der Annahme, dass der Tropfen ein Energieminimum anstrebt und der Annahme  $L \gg R$ , ergibt sich ein Ausdruck für die Grenzflächenspannung  $\sigma$ <sup>97</sup>:

$$\text{Gleichung 3.17.} \quad \sigma = \frac{(\rho_i - \rho_a) \cdot \omega^2 \cdot R^3}{4}$$

SILBERBERG behandelte diese Theorie in seiner Dissertation und führte Korrekturterme ein, sodass auch kleine Rotationsgeschwindigkeiten betrachtet werden können<sup>98</sup>.

Weitere Arbeiten folgten auch durch PRINCEN, ZIA UND MASON. Sie nahmen eine vollständige Symmetrie des Tropfens an und definierten die Druckdifferenz zu<sup>99</sup>:

$$\text{Gleichung 3.18.} \quad \Delta p = \frac{2\sigma}{a} - \frac{(\rho_i - \rho_a) \cdot \omega^2 \cdot y^3}{2}$$

$a$  ist der Radius der Tropfenform im Koordinatenursprung, d.h. am linken Ende des Tropfens. Es wird eine dimensionslose Größe  $\alpha$  eingeführt, die die Tropfenform repräsentiert. Für den von VONNEGUT beschriebenen Zylinder mit runden Kappen beträgt  $\alpha = \frac{16}{27}$ , was seinem Maximalwert entspricht<sup>99</sup>. CAYIAS, SCHECHTER und WADE definierten daraufhin für die Grenzflächenspannung<sup>100</sup>:

$$\text{Gleichung 3.19.} \quad \sigma = \frac{(\rho_i - \rho_a) \cdot \omega^2 \cdot \alpha}{4}$$

VIADES-TREJO und GRACIA-FADRIQUE stellten 2007 eine Arbeit vor, in der eine Beschreibung von Tropfen im Zentrifugalfeld anhand der LAPLACE-YOUNG-Gleichung erfolgt<sup>101</sup>. Für sphärische bzw. nicht-sphärische Tropfen gilt:

$$\text{Gleichung 3.20.} \quad p_{sph} = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

$$\text{Gleichung 3.21.} \quad p_{nsph} = \sigma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Nimmt man an, dass sich der sphärische Tropfen durch das Einwirken eines externen Kraftfeldes zu einem nicht-sphärischen Tropfen deformiert, gilt für den Gesamtdruck:

$$\text{Gleichung 3.22.} \quad p_{nsph} = p_{sph} + p_{ext}$$

$$\text{bzw. } \sigma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2 \cdot \sigma}{r} + \rho \cdot g \cdot z$$

$g$  ist die Gravitationskraft und  $z$  die relative Höhe der Flüssigkeitssäule zur Kapsel. Auf Grundlage dieser Überlegung folgt für die Grenzflächenspannung Gleichung 3.23:

$$\text{Gleichung 3.23.} \quad \frac{1}{R} = \frac{1}{r} - \frac{(\rho_i - \rho_a) \cdot \omega^2}{\sigma} (r - R)^2$$

$R$  bezeichnet den elliptischen Radius in Richtung der Rotationsachse.

### 3.6.2 Tropfen im Scherfeld

Das Verhalten von reinen Emulsionstropfen unter Einwirkung äußerer Kraftfelder wurde bereits früh studiert. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet erfolgten durch TAYLOR, der sich mit

der Bildung und dem Deformationsverhalten von Emulsionstropfen unter verschiedenen Strömungseinflüssen beschäftigte<sup>102</sup>. Er erzeugte ein Strömungsfeld mithilfe des Vier-Rollen-Apparates, indem der Tropfen zwischen den vier entgegengesetzten Rollen deformiert wird, die hyperbelförmige Strömungslinien erzeugen. In einem anderen Experiment wurde ein Scherfeld zwischen zwei parallel angeordneten Filmbändern erzeugt, in deren Spalt sich der Tropfen befand. Die resultierende Scherrate im Spalt ergibt sich dabei aus den jeweiligen Geschwindigkeiten der rotierenden Bänder.

Bei TAYLORS Theorien werden die Phasen als NEWTON'sche Flüssigkeiten angenommen, Strömungseffekte der inneren Phase vernachlässigt und eine näherungsweise sphärische Tropfenform angenommen. Da der Fall geringer Deformationen betrachtet wird, ist der Tropfen nur geringfügig verformt. Außerdem wird der Fall  $\lambda \approx 1$  und  $Ca \ll 1$  betrachtet<sup>102,103</sup>. Wenn sich ein Tropfen der Viskosität  $\eta_i$  in der Strömung einer zweiten Phase mit der Viskosität  $\eta_a$  befindet, orientiert er sich im Scherfeld und nimmt einen Anstellwinkel von  $45^\circ$  an. Es wirkt eine Kraft auf die Phasengrenzfläche zwischen Tropfen und Umgebungsphase, welche der Grenzflächenspannung  $\sigma$  entgegenwirkt. Die Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen innerer und äußerer Tropfenphase beträgt:

$$\text{Gleichung 3.24.} \quad \Delta p = p_i - p_a = \frac{1}{4} \cdot \dot{\gamma} \cdot \eta_a \cdot \frac{19\eta_i + 16\eta_a}{\eta_i + \eta_a} \cdot \left( \frac{x^2 - y^2}{r} \right)$$

Sie ist verknüpft mit der Scherrate  $\dot{\gamma}$ , den Viskositäten der Phasen  $\eta_i$ , dem Tropfenradius  $r$  und den Achsen des deformierten Tropfens  $x$  und  $y$ . Außerdem gilt die dimensionslose Kapillarzahl für Emulsionstropfen<sup>102,104</sup>:

$$\text{Gleichung 3.25.} \quad Ca = \frac{\eta_a r \dot{\gamma}}{\sigma}$$

Mit  $\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_a}$  und  $L$  und  $B$  als Tropfenlänge in  $x$ -Richtung und Breite in  $y$ -Richtung folgt für die Deformation des Tropfens<sup>102,103</sup>:

$$\text{Gleichung 3.26.} \quad D = \frac{L-B}{L+B} = Ca \cdot \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16}$$

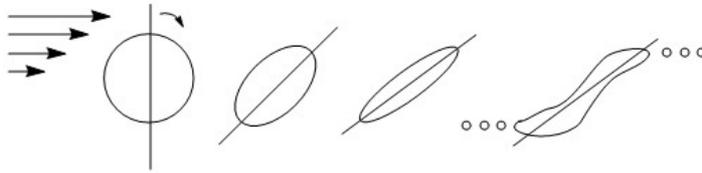
Anknüpfend an die Arbeiten von Taylor entwickelte Cox eine Theorie, die ebenfalls im Bereich kleiner Deformationen gültig ist, aber auch für größere Kapillarzahlen und einen weiteren Bereich des Viskositätsverhältnisses gilt<sup>87,105,106</sup>.

$$\text{Gleichung 3.27.} \quad D = Ca \cdot \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16 \sqrt{1 + \left(\frac{19}{20}\lambda Ca\right)^2}}$$

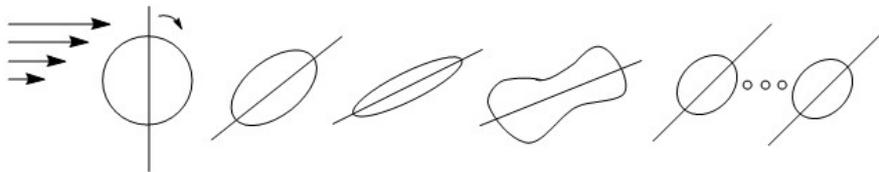
WOLF untersuchte den Einfluss von innerer und äußerer Tropfenviskosität bei konstantem Viskositätsverhältnis und stellte fest, dass sowohl ein niedrig viskoses Umgebungsfluid als auch eine höher viskose Tropfenphase die Tropfendeformation erhöhen. Außerdem wurde das zeitabhängige Deformationsverhalten in Form von Anlauf- und Relaxationsströmungen untersucht<sup>107</sup>.

RUMSCHEID untersuchte detailliert das Aufbrechenverhalten stationärer Strömungen in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses. Daraus folgen im Wesentlichen vier Bruchmechanismen, die in Abbildung 10 skizziert sind<sup>108</sup>.

(a)  $\lambda = 0 - 0,019$



(b)  $\lambda = 0,03 - 2,2$



(c)  $\lambda = 0,03 - 2,2$

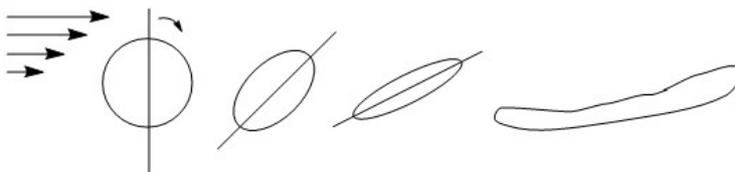


Abbildung 10: Bruchmechanismen in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses. Skizze nach Leonard<sup>106,108</sup>.

Bei kleinen Werten von  $\lambda$  nimmt der Tropfen eine sigmoidale Form, mit spitzen Enden an beiden Seiten, an. Häufig wird auch die Bildung von Satellitentröpfchen (*Tip Streaming*) beobachtet<sup>109</sup>. Eine Erhöhung von  $\lambda$  führt zur Bildung symmetrischer, hantelförmiger Tropfen, die in der Mitte brechen, ebenfalls häufig unter Bildung von Satellitentröpfchen. Größere Viskositätsverhältnisse verursachen eine starke Elongation des Tropfens. Bei Werten von  $\lambda \geq 3,8$  verhält sich der Tropfen zunehmend wie ein Festkörper und zeigt keine starke Deformation sowie kein Brechen in der Strömung. Die Orientierung ändert sich im Verlaufe auf  $90^\circ$ , sodass der Tropfen in der Strömungsebene liegt.

RUMSCHEID konnte zudem zeigen, dass die Existenz oberflächenaktiver Substanzen einen weiteren Einfluss darstellte, welcher er auf die Bildung viskoelastischer Filme zurückführte. Hier zeigte sich ein deutlich ungleichmäßigeres Verhalten<sup>108</sup>.

Unter Berücksichtigung der Grenzflächen-adsorbierenden Tensidmoleküle wird die Deformation wie folgt beschrieben:

Gleichung 3.28.

$$D \approx \frac{3 \cdot Ca \cdot b_{\Gamma}}{4 + Ca \cdot b_{\Gamma}}$$
$$\text{mit } b_{\Gamma} = \frac{5}{10(1+\lambda) + \frac{2\beta k}{1-\beta}}$$

$\beta$  und  $k$  sind dabei Konstanten.  $\beta$  beschreibt die Empfindlichkeit der Grenzflächenspannung gegenüber Änderungen der Tensidkonzentration<sup>110</sup>.

Die Anwesenheit grenzflächenaktiver Substanzen kann bei Emulsionstropfen außerdem ein *Tip Streaming* verursachen, also die Bildung kleiner Satellitentröpfchen an den Enden. Mikrokapseln dagegen zeigen häufig asymmetrische Bruchmechanismen<sup>106</sup>.

RALLISON stützte die bisherigen Untersuchungen und beschrieb das Phänomen des *Tip Streaming*. Dieses tritt auf, wenn das Viskositätsverhältnis geringfügig über einem kritischen Wert  $\lambda_c$  liegt, an dem durch Erhöhung der Scherrate eine Elongation des sigmoidalen Tropfens, gefolgt vom Bruch, passiert (vgl. Abbildung 10a).

Für sehr hohe Deformationen entwickelte BARTHÈS-BIESEL die  $O(\varepsilon^2)$ -Theorie zur Beschreibung der Tropfendeformation auch bei höheren Deformationen, die das Tropfenverhalten bei hohen Viskositätsverhältnissen größer als 3,6 exakt beschreibt<sup>111</sup>.

### 3.7 Deformation von Mikrokapseln in externen Kraftfeldern

Neben der künstlichen Herstellung von Mikrokapseln als Modellsysteme, welche den Vorteil einer gezielten Einstellung und Anpassung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften bietet, ist auch ihre Untersuchung von entscheidender Bedeutung. Neben der rheologischen Charakterisierung der ebenen Membransysteme ist vor allem im Hinblick auf biologische oder medizinische Modellierung das Verhalten in externen Kraftfeldern von Interesse, um Informationen über die mechanischen Membraneigenschaften, die Stabilität sowie Dynamik und Orientierungsverhalten zu erhalten. Auch in der industriellen Anwendung, etwa bei der Verwendung von Mikrokapseln als Wirkstofftransporter und zur gezielten Freisetzung der Kernsubstanz ist es notwendig, die zum Kapselbruch erforderliche Kraft zu kennen<sup>84,112</sup>.

Erste Experimente zur Untersuchung von Mikrokapseln mit viskoelastischen Membranen in Kraftfeldern wurden in einfachen Scherströmungen durchgeführt<sup>113,114</sup>. Dabei konnten scherinduzierte Orientierungen und ein Zusammenhang zwischen dem Deformationsverhalten der Kapsel und dem Elastizitätsmodul nachgewiesen werden. BENTHLEY *et al.* erzeugten ein Scherfeld mithilfe einer Vier-Rollen-Mühle<sup>115</sup>. Rehage *et al.* stellten in verschiedenen experimentellen Arbeiten das dynamische Orientierungsverhalten nicht-ideal-sphärischer Kapseln im Scherfeld vor<sup>78,79</sup>, das bisherige theoretische Modelle und Simulationen beweisen und ergänzen konnte<sup>116-118</sup>.

LEFEBVRE *et al.* stellten eine Methode zur Charakterisierung des Fließverhaltens und Berechnung des elastischen Moduls von Mikrokapseln in Strömungskanälen vor.<sup>43</sup> Als weitere Methoden sind Quetschtests zwischen parallelen Platten<sup>46,113,119</sup> und die Untersuchung von Kapseln im Zentrifugalfeld zu nennen. Erstere bietet jedoch den Nachteil, dass eine Untersuchung von Kapseln mit ultradünnen Membranen und geringen Elastizitäten nicht möglich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Deformation von Mikrokapseln und Emulsionstropfen im Zentrifugal- (Dehnrheologie) und Scherfeld (Scherrheologie) untersucht und verglichen werden. Dazu wird die Deformation durch den Taylor-Parameter  $D$  definiert (Gleichung 3.29.)<sup>102</sup>,

Gleichung 3.29. 
$$D = \frac{L-B}{L+B}$$

und anhand theoretischer Modelle ein Zusammenhang zum Elastizitätsmodul und zur Poissonzahl hergestellt.

Zur mathematischen Beschreibung wird die Membran in einzelne Membranelemente  $dX$  mit den Dimensionen  $dX_1 \cdot dX_2$  unterteilt und die einwirkenden Spannungen auf das einzelne Membranelement betrachtet (Abbildung 11). Um die lokale Deformation der Membranoberfläche zu beschreiben, wird das Dehnungsverhältnis  $\lambda_i = \frac{dx_i}{dX_i}$  definiert.  $dx_i$  ist die Länge des Membranelements vor der Deformation und  $dX_i$  danach.

Die Spannungen wirken in zwei Dimensionen und werden als  $T_{11}$  und  $T_{22}$  definiert. Es besteht ein Zusammenhang zwischen den wirkenden Spannungen  $T_i$  und dem Elastizitätsmodul  $E$ , welcher von der Beschaffenheit des Membranmaterials abhängt.

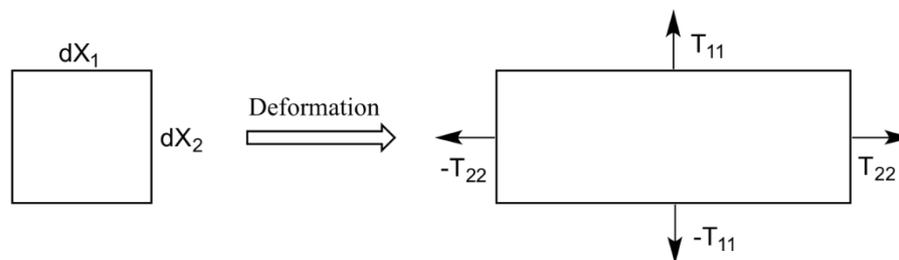


Abbildung 11: Deformation eines Membranelements.

BARTHÈS-BIESEL *et al.* präsentierten drei Gleichungen gemäß den Materialgesetzen nach HOOKE, MOONEY-RIVLIN UND SKALAK.

Das HOOKE'sche Gesetz, welches linear-elastisches Verhalten beschreibt, wurde auf ein zweidimensionales System übertragen. Da die Membran als inkompressibel betrachtet wird, beträgt die Poissonzahl fest 1.

Auf Basis dessen lauten die Ausdrücke für die Spannungen  $T_i$ :

$$\text{Gleichung 3.30.} \quad T_{11} = E \cdot \frac{\lambda_1^2 - 1 + \nu_s (\lambda_2^2 - 1)}{2(1 - \nu_s^2)}$$

$$\text{Gleichung 3.31.} \quad T_{22} = E \cdot \frac{\lambda_2^2 - 1 + \nu_s (\lambda_1^2 - 1)}{2(1 - \nu_s^2)}$$

Das Gesetz gilt ausschließlich im Bereich kleiner Deformationen.

Nach MOONEY-RIVLIN ist eine Membran ein unendlich dünnes, isotropes Elastomer, welches inkompressibel im Dreidimensionalen ist. Es gilt:

$$\text{Gleichung 3.32.} \quad T_{11} = \frac{E}{3 \cdot \lambda_1 \lambda_2} \left\{ \Psi \left( \lambda_1^2 - \frac{1}{(\lambda_1 \lambda_2)^2} \right) + \Psi' \left( (\lambda_1 \lambda_2)^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \right\}$$

$$\text{mit } \Psi + \Psi' = 1$$

Für  $T_{22}$  gilt Gleichung 3.32. unter Vertauschung der Variablen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ .

Das Gesetz von SKALAK wurde für Erythrozyten-Membranen entwickelt und berücksichtigt die hohe elastische Verformbarkeit, Scherfähigkeit und Widerstand gegenüber Oberflächenänderung, was mit dem charakteristischen *shape memory effect* von Erythrozyten zusammenhängt. Für die resultierende Spannung gilt<sup>104,120</sup>:

$$\text{Gleichung 3.33.} \quad T_{11} = E \cdot \frac{\lambda_1}{4\lambda_2} (\lambda_1^2 - 1) + A_s \lambda_1 \lambda_2 ((\lambda_1 \lambda_2)^2 - 1)$$

$$\text{mit } A_s/E \gg 1$$

### 3.7.1 Mikrokapseln im Zentrifugalfeld

Befindet sich eine anfangs sphärische Kapsel in einer rotierenden Kapillare, so erfährt sie eine ellipsoidale Deformation aufgrund der einwirkenden Zentrifugalkraft (Abbildung 12). Dem entgegen wirkt die Grenzflächenspannung bzw. das elastische Modul der Membranhülle.

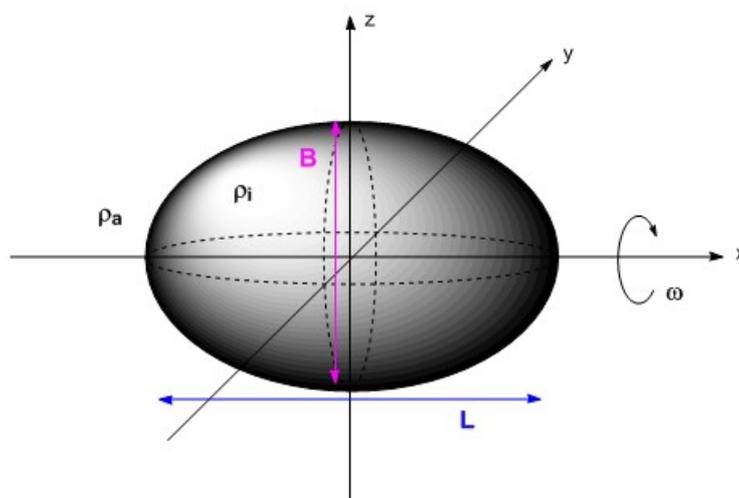


Abbildung 12: Deformation einer Kapsel im Zentrifugalfeld.

Eine mathematische Beschreibung dieses Prinzips erfolgte durch BARTHÈS-BIESEL und ermöglicht eine Berechnung der mechanischen Membraneigenschaften anhand des Deformationsverhaltens der Kapsel im Zentrifugalfeld. Es wird angenommen, dass es sich um eine Kapsel mit unendlich dünner, elastischer Membran und vernachlässigbarer Biegesteifigkeit handelt, welche mit einer inkompressiblen Flüssigkeit gefüllt ist. Außerdem ist die Gravitationskraft gegenüber der Zentrifugalkraft als vernachlässigbar anzusehen. Für kleine Deformationen wirkt eine Belastung  $q$  auf die Kapsel, sobald eine Zentrifugalkraft anliegt.

$$\text{Gleichung 3.34.} \quad q = (P + \frac{1}{2}\Delta\rho\omega^2 a^2 \cdot \sin^2(\phi)) \cdot n$$

Dabei ist  $P$  der Druck,  $\Delta\rho$  die Dichtedifferenz zwischen innerer und äußerer Phase,  $a$  der Radius der Kapsel,  $\phi$  der Anstellwinkel der Kapsel bezogen auf die Rotationsachse im betrachteten Koordinatensystem und  $n$  der Normalenvektor der äußeren Kapseloberfläche. Elastische Spannungen werden, aufgrund der Annahme einer unendlich dünnen Membran, als zweidimensionale Oberflächenspannungen  $T_i$  behandelt, indem sie über die Membrandicke integriert werden. Es ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\text{Gleichung 3.35.} \quad \left( P + \frac{1}{2}\Delta\rho\omega^2 a^2 \cdot \sin^2(\phi) \right) = q \cdot n = \frac{T_\phi}{a} + \frac{T_\theta}{a}$$

$$\text{Gleichung 3.36.} \quad T_\phi = \frac{a \cdot P}{2} + \Delta\rho\omega^2 a^3 \cdot \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

$$\text{Gleichung 3.37.} \quad T_\theta = \frac{a \cdot P}{2} + 3 \cdot \Delta\rho\omega^2 a^3 \cdot \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

Unter der Annahme, dass es sich um eine HOOKE'sche Membran handelt, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen  $T_i$  und dem elastischem Modul  $E$ :

$$\text{Gleichung 3.38.} \quad \epsilon_\phi = \frac{(T_\phi - \nu_s T_\theta)}{E}$$

$$\text{Gleichung 3.39.} \quad \epsilon_\theta = \frac{(T_\theta - \nu_s T_\phi)}{E}$$

$\epsilon_\phi$  und  $\epsilon_\theta$  sind jeweils die Spannungsanteile in den zwei Hauptachsenrichtungen. Der elastische Modul  $E$  steht außerdem in folgendem Zusammenhang mit der Poissonzahl  $\nu_s$ .

$$\text{Gleichung 3.40.} \quad E = 2\mu' \cdot (1 + \nu_s)$$

$\mu'$  ist der zweidimensionale Schermodul, welcher als Speichermodul rheologischer Oszillationsmessungen erhalten wird. Im Zweidimensionalen Raum beträgt die Poissonzahl für eine inkompressible Membran 1. Auf Grundlage dieser Überlegungen wird die Deformation der Kapsel, welche anhand des Taylor-Parameters definiert ist, folgendermaßen mit der Zentrifugalkraft in Relation gesetzt:

$$\text{Gleichung 3.41.} \quad D = -\frac{\Delta\rho\omega^2 a^3}{16E} (5 + \nu_s)$$

Das negative Vorzeichen resultiert dabei aus dem negativen Wert der Dichtedifferenz. Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls kann nach Gleichung 3.41. durch lineare Regression anhand einer Auftragung der Deformation gegen die Zentrifugalkraft, bei Kenntnis der Poissonzahl, erfolgen. Elastizitätsmodul und Poissonzahl lassen sich nicht gemeinsam bestimmen, da die Kenntnis des jeweils anderen notwendig für die Berechnung ist<sup>84</sup>.

Wird eine anfangs ellipsoide Kapsel betrachtet, gilt die oben beschriebene Theorie nicht mehr. Eine Korrektur der Kapselgeometrie erfolgt anhand Gleichungen 3.42. und 3.43., in diesem Fall gilt:

Gleichung 3.42. 
$$\epsilon_{\phi} = \frac{\frac{\partial v}{\partial \phi} + \omega}{r_1}$$

Gleichung 3.43. 
$$\epsilon_{\theta} = \frac{v \cdot \cotan(\phi) + \omega}{r_2}$$

wobei sich  $\omega$  als Faktor aufgrund der Verschiebung eines Membranpunkts durch die ellipsoide Verzerrung ergibt. Die Deformation D beträgt

Gleichung 3.44. 
$$\Delta D = D - D_0 = \frac{(\beta b + \omega(0)) - (b + \omega(\frac{\pi}{2}))}{(\beta b + \omega(0)) + (b + \omega(\frac{\pi}{2}))} - \frac{\beta - 1}{\beta + 1}$$

mit  $L = 2\beta b$  und  $B = 2b$ .

Für sphärische Kapseln folgt aufgrund der Randbedingungen  $\beta = 1$  und  $D_0 = 0$  aus 3.44. wieder Gleichung 3.41<sup>84</sup>.

### 3.7.2 Mikrokapseln im Scherfeld

Analog zur Betrachtung der Kapseln im Zentrifugalfeld wird eine zweidimensionale, unendlich dünne, elastische Membran angenommen, die eine inkompressible, NEWTON'sche Flüssigkeit der Viskosität  $\mu_i$  einschließt. Das Medium, in dem sich die Kapsel befindet, ist ebenfalls ein NEWTON'sches und inkompressibles Fluid mit einer Viskosität  $\mu_a$  (Abbildung 13).

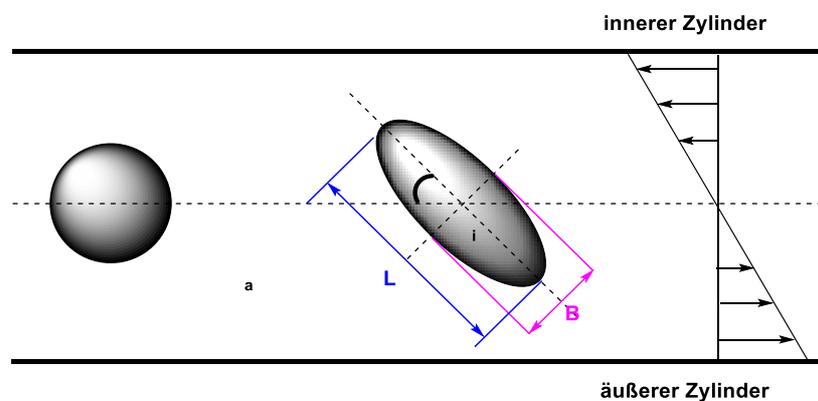


Abbildung 13 Schematische Darstellung einer Kapsel im laminaren Scherfeld.

Die Kapsel wird als anfangs sphärisch angenommen und Auftriebskräfte werden vernachlässigt. Aufgrund der geringen Größe der Kapsel im Mikrometerbereich lässt sich die Reynoldszahl  $Re$  (Gleichung 3.45.) als klein erachten.

$$\text{Gleichung 3.45.} \quad Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta_a}$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte der äußeren Phase,  $v$  die Geschwindigkeit der Kapsel und  $d$  ihr Durchmesser bzw.  $r$  ihr Radius. Eine wesentliche Größe ist dagegen die Kapillanzahl  $Ca$ , die eng verknüpft ist mit der Reynoldszahl.

$$\text{Gleichung 3.46.} \quad Ca = \frac{\eta_a \cdot r \cdot \dot{\gamma}}{E}$$

Weitere wesentliche Einflussfaktoren sind das Viskositätsverhältnis zwischen innerer und äußerer Phase sowie die Materialeigenschaften der Membran. Die Berechnung der wirkenden Kräfte auf eine Kapsel stellt ein umfangreiches Gebiet der Mechanik dar, da beide Fließprozesse, innerhalb und außerhalb der Kapsel, individuell betrachtet werden müssen. Die grundlegenden Gleichungen und Randbedingungen, die zur Lösung des Problems herangezogen werden müssen, sind im Folgenden aufgeführt:

$$\begin{aligned} \text{Gleichungen 3.47.} \quad & r = f(x_1, x_2, x_3) \\ & \mu_a \nabla^2 v_a - \nabla p_a = 0 \text{ für } r \geq f \\ & \mu_i \nabla^2 v_i - \nabla p_i = 0 \text{ für } r \leq f \\ & v_a \rightarrow v_\infty \text{ mit } r \rightarrow \infty \\ & v_i = v_a = v_s = \frac{dx}{dt} \text{ für } r = f \\ & q = (\sigma_a - \sigma_i) \cdot n \end{aligned}$$

$f$  ist eine unbekannte Funktion, die sich aus der Lage der Membranpunkte im Koordinatensystem ergibt.  $q$  bezeichnet die auf die Kapsel einwirkende Spannung. Außerdem gelten die Stokes-Gleichungen mit den Geschwindigkeiten  $v$  und Drücken  $p$  für die innere und äußere Flüssigkeit. Ausgehend davon und mithilfe der Lösung von Gleichungen 3.47. ergeben sich Ausdrücke der scherratenabhängigen Deformation für Kapseln im Scherfeld abhängig vom geltenden Materialgesetz für die Membran. Im Bereich kleiner Deformationen erfolgte die Lösung mithilfe der Störungstheorie, bei höheren Deformationen ist eine numerische Lösung möglich<sup>121</sup>.

### HOOKE

Für eine Kapsel mit linear-elastischer Membran gilt der folgende Ausdruck.

$$\text{Gleichung 3.48.} \quad D = \frac{5(2+\nu_s)}{2} \cdot Ca = \frac{5(2+\nu_s)}{2} \cdot \frac{\eta_a \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{E}$$

Eine sinnvolle Anwendung findet er bei der Beschreibung von permanent vernetzten Polymermembranen<sup>121,122</sup>.

MOONEY-RIVLIN

Für eine sphärische Kapsel mit MOONEY-RIVLIN-Membran im Scherfeld bei geringen Deformationen  $\ll 1$  ergibt sich folgende Gleichung 3.49. als Zusammenhang zwischen Scherrate  $\dot{\gamma}$  und Elastizitätsmodul  $E$ :

$$\text{Gleichung 3.49.} \quad D = \frac{25}{4} \cdot Ca = \frac{25 \cdot \eta_a \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{4 \cdot E}$$

Die Orientierung der Kapsel bleibt dabei konstant bei einem Anstellwinkel von  $\theta = 45^\circ$ .<sup>121</sup>

SKALAK

Da das Skalak-Gesetz die Änderung der Membranoberfläche  $A$  bei der Deformation berücksichtigt, ist der mathematische Ausdruck im Vergleich zu den vorigen Gesetzen um eine Variable erweitert.

$$\text{Gleichung 3.50.} \quad D = \frac{5}{4} \cdot \left( \frac{3 \cdot \frac{A}{E} + 2}{\frac{A}{E} + \frac{1}{2}} \right) \cdot Ca = \frac{5}{4} \cdot \left( \frac{3 \cdot \frac{A}{E} + 2}{\frac{A}{E} + \frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{\eta_a \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{E}$$

Im Vergleich zu den anderen Gesetzen gilt es auch im Bereich höherer Deformationen. Im Bereich kleiner Deformation verlaufen alle Modelle gleich<sup>65,87,122</sup>.

Im Gegensatz zu den rein HOOKE'schen Membranen zeigen Kapseln mit viskoelastischer Membran keine konstante Orientierung im Scherfeld. Der Orientierungswinkel beträgt zu Beginn ebenfalls  $45^\circ$ , nimmt dann aber im zeitlichen Verlauf bis auf  $0^\circ$  ab. Rein viskose Membranen wiederum führen zu gar keiner Strömungsorientierung. Hier kommt es zu einer Oszillation des Winkels in einem Bereich von  $-45^\circ$  bis  $+45^\circ$ .<sup>123</sup>

Untersuchungen der Dynamik von Kapseln im Scherfeld wurden in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht<sup>78,124-126</sup>, jedoch sind besondere Phänomene des Orientierungsverhaltens vornehmlich in theoretischen und numerischen Arbeiten behandelt<sup>109,116-118,122,127-133</sup>.

Durch Unregelmäßigkeiten oder Deformationen kommt es zu Schwingungseffekten, die durch die an der Kapsel angreifende Strömung hervorgerufen werden, welche in einer zeitlichen Oszillation von Deformation und Winkel resultieren können. Auch der *shape memory effect*<sup>134</sup> spielt in diesem Zusammenhang eine Rolle. Er beschreibt die Verschiebung eines Membranpunktes aufgrund der Strömung, durch die dieser in einen energetischen Spannungszustand gelangt, solange, bis er seinen energetisch günstigen Zustand wieder erreicht hat. Dieser Prozess äußert sich in einer periodischen Bewegung des Anstellwinkels. Es gibt drei grundlegende Prozesse, die bei nicht-sphärischen Mikrokapseln beobachtet werden können, das *Taumeln*, *Schwingen* und *Tank-Treading* (vgl. Abbildung 14).

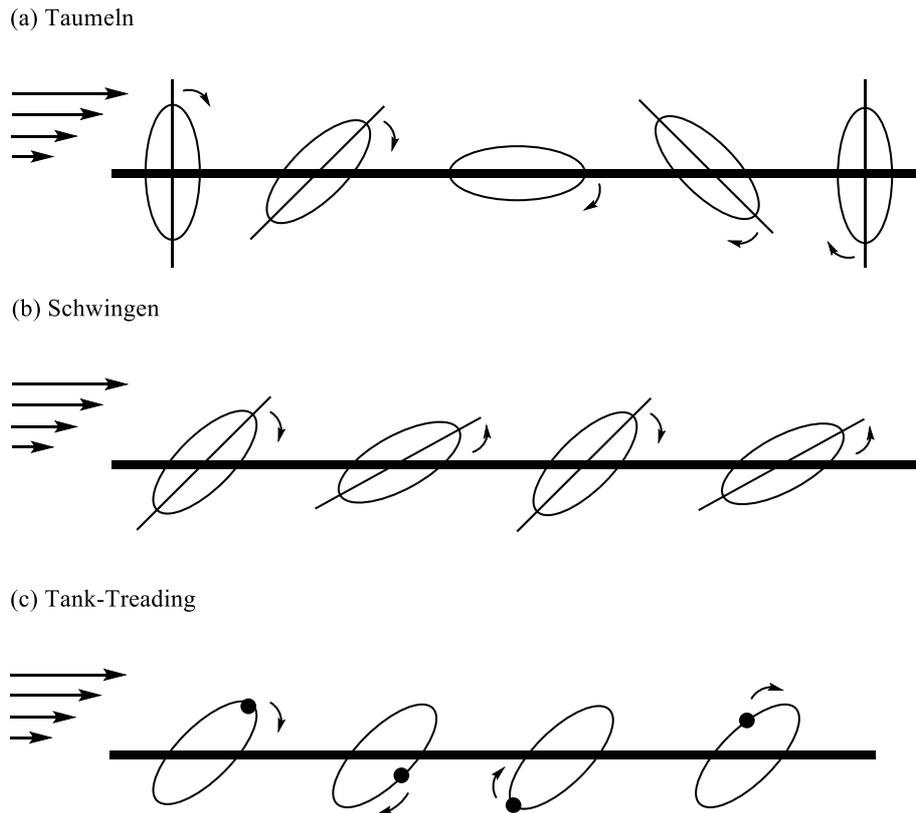


Abbildung 14: Dynamik und Orientierungsverhalten nicht-sphärischer Kapseln. (a) Taumeln (b) Schwingen (c) Tank-Treading.

SUI *et al.* beschrieben diese Mechanismen mithilfe numerischer Simulationen, welche sich als eine Kombination der Immersed-Boundary-Methode und der Lattice-Boltzmann-Methode verstehen. Als Grundlage der Berechnungen gelten das neo-HOOKE'sche und das SKALAK-Materialgesetz für die Kapselmembran. Ähnliche Arbeiten wurden bereits von POZRIKINIDIS *et al.* veröffentlicht<sup>129</sup>. Die Modi lassen sich anhand der Vordeformation der Kapseln differenzieren. Für anfangs sphärische Kapseln zeigt sich eine Ausrichtung der Kapsel und eine Rotation der Membran um den Kapselkern, sobald sie eine Scherströmung erfährt, sogenanntes *Steady Tank-Treading*. Für nicht-sphärische bzw. oblate Kapseln ist neben dem *Tank-Treading* der *Taumel*-Modus zu erkennen. Die Kapsel rotiert wie ein vollständig elastischer Festkörper um ihre Achse und der Anstellwinkel nimmt dabei Werte von  $-90^\circ$  bis  $+90^\circ$  an. Erste Untersuchungen waren von SKALAK *et al.*, die explizit feste, ellipsenförmige Partikel untersucht haben<sup>118</sup>.

Bei höheren Scherraten wird der *Schwingungs*-Modus erreicht, bei dem eine periodische Änderung der Kapselform erfolgt, welche sich in einer zeitlichen Oszillation der Deformation wie auch des Anstellwinkels zeigt. Die Amplitude der Deformationsschwingung nimmt mit zunehmender Scherrate ab. ABKARIAN *et al.* lieferten experimentelle Daten zum dynamischen Verhalten von Erythrozyten im Scherfeld, die sich damit korrelieren lassen<sup>116,125</sup>.

SKOTHEIM und SECOMB berichteten über entsprechende Übergänge zwischen *Schwingen* und

*Taumeln* der Partikel, die sich als charakteristische Übergangsbereiche definieren lassen. So lässt sich ein Übergang vom *Taumeln* zum *Schwingen* bestimmen, der Anteile beider Modi aufgrund ihrer Überlagerung aufweist<sup>117</sup>.

UNVERFEHRT *et al.* zeigten experimentelle Ergebnisse für nicht-sphärische Kapseln bei geringen Viskositätsverhältnissen. Es wurden die Phänomene des *Taumeln*, *Schwingen* und *Tank-Treading* bestätigt sowie ein Übergangsbereich gefunden, der sich durch eine Winkeloszillation von negativem zum positiven Bereich definiert, jedoch bei kleineren Werten des Winkels als  $90^\circ$ .<sup>77,135</sup>

Ein weiteres Phänomen, das bei Mikrokapseln im Scherfeld beobachtet werden kann, ist die scherinduzierte Faltenbildung der Membran. Diese wurden sowohl experimentell entdeckt<sup>79,88</sup>, z.B. anhand von Polyamidkapseln und Polysiloxankapseln, als auch in theoretischen Arbeiten behandelt<sup>122</sup>. KOLEVA und UNVERFEHRT untersuchten die Membranfaltungsprozesse von Polysiloxanmembranen und deren Ursache intensiv<sup>77</sup>.

## 4 Methoden

### 4.1 Zweidimensionale Scherrheologie

#### 4.1.1 Theoretischer Hintergrund<sup>64,136,137</sup>

Zur Untersuchung der ebenen Grenzflächenfilme wurden sowohl stationäre als auch oszillatorische Messmethoden verwendet. Im Folgenden sind alle verwendeten Messmodi entsprechend erläutert.

#### Rotationsversuche

Rotationsversuche werden vornehmlich zur Untersuchung viskoser Flüssigkeiten verwendet. Die im Messbecher befindliche Probensubstanz wird durch eine Rotation des Messstempels bzw. des Rings geschert. Durch die definierte Drehzahl erfolgt eine Vorgabe der Scherrate. Das resultierende Drehmoment liefert dabei die Schubspannung als erhaltene Messgröße.

Aus der Messung des scherratenabhängigen Fließverhaltens lassen sich Informationen über die Struktur der Probe erhalten, so kann zum Beispiel zwischen dilatantem und strukturviskosem Verhalten unterschieden werden. Eine zeitliche Auftragung der Viskosität bzw. der Schubspannung liefert sogenannte Viskositäts- bzw. Schubspannungszeitkurven und dient zur Untersuchung zeitabhängiger Phänomene wie Rheopexie oder Thixotropie. Des Weiteren kann eine Viskositätskurve eines Rotationsversuchs zur Interpretation der filmbildenden Bindungsarten herangezogen werden. Nach COX und MERZ ist die ausschließliche Existenz von Entanglement-Strukturen daran zu erkennen, dass der Verlauf der stationären Viskosität dem der komplexen Viskosität im zugehörigen Oszillationsversuch entspricht (Gleichung 4.1.)<sup>64,138,70</sup>.

*Gleichung 4.1.*  $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$

mit der Voraussetzung  $\dot{\gamma} \begin{bmatrix} 1 \\ s \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 \\ s \end{bmatrix}$ .

#### Relaxationstests

Beim Relaxationstest wird die Probe einem Deformationssprung ausgesetzt und ihr zeitliches Relaxationsverhalten untersucht. Er ist daher vor allem zur Untersuchung viskoelastischer Flüssigkeiten und Feststoffe geeignet. Die Probe wird zum Zeitpunkt  $t_0$  zunächst einer konstanten Ruhedeformation ausgesetzt, die zum Zeitpunkt  $t_1$  sprunghaft erhöht wird. Die Vorbereitungsphase  $t_0-t_1$  ist notwendig, um zuverlässige Ausgangsbedingungen zu schaffen und gegebenenfalls vor Messbeginn erfolgte Scherbelastungen der Probe zu relativieren.

Der Deformationssprung sollte in einem möglichst kleinen Zeitintervall erfolgen, um den vollständigen Relaxationsprozess zu erfassen. Die Deformation wird anschließend für einen

Zeitraum  $t_1$ - $t_2$  konstant gehalten. In diesem Zeitabschnitt wird das Relaxationsverhalten in der Probensubstanz ausgewertet.

Ideal-elastische Substanzen zeigen als Antwort auf den Relaxationssprung einen unmittelbaren Sprung der Schubspannung und es erfolgen keine Relaxationsprozesse, sodass die Schubspannung nach dem Sprung konstant verläuft. Ideal-viskose Substanzen dagegen relaxieren unmittelbar nach dem Deformationssprung, sodass die Schubspannungs-Zeit-Kurve einen abrupten Abfall der Schubspannung im Zeitraum  $t_2$ - $t_3$  zeigt.

Der Verlauf der Schubspannung beim Relaxationsversuch lässt sich nach MAXWELL mit der Gleichung 4.2. beschreiben.

$$\text{Gleichung 4.2.} \quad \tau(t) = \gamma_0 \cdot G \cdot e^{-\frac{t}{t_R}} \quad \text{mit } t_R = \frac{\eta}{G}$$

Aus der Schubspannung und der gegebenen Deformation  $\gamma$  ergibt sich der Relaxationsmodul  $G(t)$  zu

$$\text{Gleichung 4.3} \quad G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0}.$$

Für die Relaxationszeit gilt, aufgrund von  $t=\lambda$ ,

$$\text{Gleichung 4.4.} \quad \tau(t_R) = \gamma_0 \cdot G \cdot \frac{1}{e} = 0.368 \cdot \gamma_0 \cdot G$$

Zu dieser Zeit beträgt  $\tau(t_R)$  also noch 36.8% seines Anfangswertes  $\tau(0)$ . Eine doppeltlogarithmische Auftragung des Schubmoduls gegen die Zeit zeigt einen Plateaubereich für  $t \rightarrow 0$ . Dieser wird als Anfangs-Schubmodul  $G_0$  bezeichnet. Der Modul zur Zeit  $t \rightarrow \infty$  wird als Gleichgewichts-Schubmodul bezeichnet.

Neben der Bestimmung der oben genannten charakteristischen Größen lässt sich der Relaxationstest auch zur Bestimmung der Grenze des linear-viskoelastischen-Bereichs verwenden. Dazu werden Relaxationskurven bei verschiedener Deformation aufgenommen. Innerhalb des viskoelastischen Bereichs verläuft  $G(t)$  nach dem HOOKE'schen Gesetz für alle Deformationen gleich. Nach Verlassen des LVE sind die  $G(t)$ -Kurven nach unten verschoben. Vorteil dieser Methode gegenüber der LVE-Bestimmung über einen Oszillationsamplitudentest ist die Frequenzunabhängigkeit. Bei nicht permanent vernetzten Proben ist der LVE stark abhängig von der Messfrequenz und daher nur begrenzt sinnvoll.

### Oszillationstests

Zur Durchführung von Oszillationstests erfolgt eine periodische Belastung der Probensubstanz. Die Durchführung von Oszillationstests eignet sich besonders für die Untersuchung viskoelastischer Grenzflächenfilme, da die periodische Belastung der Probe gegenüber den stationären Rotationsversuchen ein schonendes Verfahren darstellt und auch bei geringer Krafteinwirkung exakte Messergebnisse liefert. Grundsätzlich sind zwei

Messverfahren möglich, Schubspannungs- (*stress-controlled*) und deformationsgesteuerte (*strain-controlled*) Verfahren. Tabelle 3 stellt beide Methoden gegenüber.

Tabelle 3: Übersicht über vorgegebene und gemessene Größen bei rheologischen Oszillationsmessungen.

	<i>Stress-controlled</i>	<i>Strain-controlled</i>
<b>Vorgabe</b>	Drehmoment	Auslenkwinkel
<b>Erhaltene Größe</b>	Schubspannung	Deformation
<b>Messergebnis</b>	Auslenkwinkel	Drehmoment
<b>Erhaltene Größe</b>	Deformation	Schubspannung

Die Vorgabe erfolgt jeweils *Sinus*-förmig nach den folgenden Gleichungen für Deformations- (3.5.) und Schubspannungsvorgabe (3.6.):

Gleichung 4.5.  $\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t)$

Gleichung 4.6.  $\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega \cdot t)$

Für ideal-elastische Proben verlaufen Vorgabe- und Messergebniskurve ohne Phasenverschiebung, das heißt für einen deformationsgesteuerten Test gemäß Gleichung 4.5. ergibt sich eine Antwortfunktion gemäß  $\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t)$ . Für ideal-viskose Proben verlaufen  $\tau(t)$  und  $\dot{\gamma}(t)$  in Phase, demnach lautet die entsprechend analoge Antwortfunktion  $\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2})$  mit dem Phasenverschiebungswinkel  $\delta = \frac{\pi}{2}$ . Viskoelastische Substanzen weisen Phasenverschiebungswinkel zwischen 0 und  $\frac{\pi}{2}$  auf. Hier gilt  $\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)$  als Antwortfunktion. Für Oszillationstests gilt das HOOKE'sche Gesetz in komplexer Form:

Gleichung 4.7.  $G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}$

Anhand der kartesischen Koordinaten lassen sich  $G'$  und  $G''$  beschreiben, welche als *Speichermodul* ( $G'$ ) und *Verlustmodul* ( $G''$ ) bezeichnet werden.

Gleichung 4.8.  $G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \cos(\delta)$

Gleichung 4.9.  $G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cdot \sin(\delta)$  mit  $|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$

$G'$  repräsentiert dabei die elastischen Eigenschaften der Probe und  $G''$  entsprechend die viskosen Eigenschaften. Analog dazu lässt sich die komplexe Viskosität durch Gleichung 4.10. beschreiben:

Gleichung 4.10.  $\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)}$

Alle folgenden grenzflächenrheologischen Messungen werden deformationsgesteuert durchgeführt. Die Charakterisierung der Grenzflächenfilme erfolgt anhand von drei aufeinanderfolgenden Oszillationstests: Zeit-, Frequenz- und Amplitudentests.

Die Durchführung eines Zeittests erfolgt bei konstanter Messfrequenz und Amplitude und liefert einen zeitabhängigen Verlauf von Speicher- und Verlustmodul, aus dem sich Informationen über die Kinetik der Netzwerkbildung erhalten lassen. Ein Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul repräsentiert dabei den Gelpunkt  $t_g$ , der Tangens der Phasenverschiebung  $\delta$  beträgt dann entsprechend eins.

$$\text{Gleichung 4.11.} \quad \frac{G'}{G''} = \frac{\frac{\tau}{\gamma} \sin(\delta)}{\frac{\tau}{\gamma} \cos(\delta)} = \tan(\delta)$$

Vor dem Gelpunkt bei  $t < t_g$  dominieren die viskosen Eigenschaften der Probe, nach dem Gelpunkt bei  $t > t_g$  die elastischen. Erreicht der Speichermodul einen konstanten Plateaubereich, so wird die Filmbildung als abgeschlossen interpretiert.

Im anschließenden Frequenztest erfolgt die Messung der Schermoduln in Abhängigkeit der Oszillationsfrequenz bei konstanter Amplitude. Daraus lässt sich erschließen, ob das Netzwerk im betrachteten Frequenzbereich permanent vernetzt ist oder Relaxationen sichtbar sind, welche eine temporäre Vernetzung widerspiegeln. Permanente Netzwerke zeigen im Frequenztest konstant verlaufende Speicher- und Verlustmoduln. Bei temporären Systemen existiert ein Schnittpunkt der Moduln bei einer charakteristischen *Cross-Over-Frequenz*  $\omega_c$  bzw. der korrelierenden Relaxationszeit  $t_R$ . Für das MAXWELL-Modell ist die Abhängigkeit der Schermoduln von der Frequenz in den Gleichungen 4.12. und 4.13. gezeigt.

$$\text{Gleichung 4.12.} \quad G' = G_0 \cdot \frac{\omega^2 \cdot t_R^2}{1 + \omega^2 \cdot t_R^2}$$

$$\text{Gleichung 4.13.} \quad G'' = G_0 \cdot \frac{\omega \cdot t_R}{1 + \omega^2 \cdot t_R^2}$$

Zum Schluss werden jeweils ein Amplitudentest durchgeführt, welcher zur Messung der Scherstabilität der erhaltenen Filme bzw. zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs diene.

#### 4.1.2 Experimentelle Durchführung

Es wurde ein *Discovery Hybrid Rheometer* (DHR) mit *Double-Wall-Ring-Geometrie* der Firma *TA Instruments* verwendet. Der Antrieb erfolgte nach dem SEARLE-Prinzip durch die Rotation des Messstempels und die Kraftaufnahme am unbeweglichen Probenbecher aus Teflon. Dabei wurde die Phase höherer Dichte in die Messgeometrie gefüllt und der Ring in der Phasengrenzfläche positioniert. Anschließend wurde die zweite Phase hinzugegeben. Für Untersuchungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurde die in Chloroform gelöste Probensubstanz auf die Wasseroberfläche aufgespreitet und die Messung.

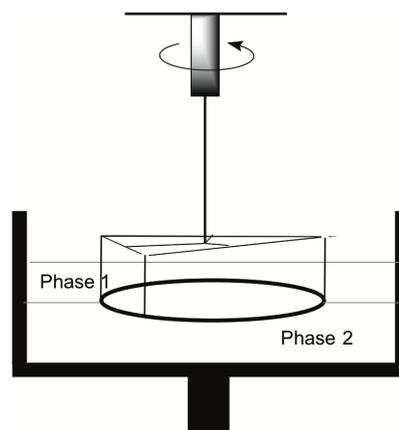


Abbildung 15: Schematische Darstellung des DHR mit Ringgeometrie.

Zur Untersuchung der Wasser-Öl-Grenzfläche wurde die Tensid-haltige Ölphase entsprechend auf die Wasseroberfläche geschichtet. Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der verschiedenen verwendeten Messmethoden<sup>64,136,137</sup>.

Tabelle 4: Übersicht der für die jeweiligen Stoffsysteme verwendeten Messmethoden.

	Probenart	untersuchte Systeme
<b>Rotationsversuch</b>	Viskose Flüssigkeiten	Tensidfilme, Proteinfilme
<b>Relaxationstest</b>	VE-Flüssigkeiten, -Festkörper	Tensidfilme, Proteinfilme
<b>Oszillationstest</b>	VE-Flüssigkeiten, -Festkörper	Tensidfilme, Proteinfilme, Proteinkapseln

Die Einstellung und Vorgabe der jeweiligen Messgrößen wurde für jedes untersuchte System angepasst und ist in Tabelle 5 zusammengetragen.

Tabelle 5: Verwendete Messparameter.

Vorgabe beim	Tensidfilme	Proteinfilme	Proteinmembranen
<b>Zeittest</b>	$\gamma = 0.1\%$ $\omega = 10 \text{ rad/s}$	$\gamma = 0.1\%$ $\omega = 10 \text{ rad/s}$	$\gamma = 1\%$ $\omega = 5 \text{ rad/s}$
<b>Frequenztest</b>	$\gamma = 0.1\%$ $\omega = 100 - 0.01 \text{ rad/s}$	$\gamma = 0.1\%$ $\omega = 100 - 0.01 \text{ rad/s}$	$\gamma = 1\%$ $\omega = 100 - 0.01 \text{ rad/s}$
<b>Amplitudentest</b>	$\gamma = 0.001 - 100\%$ $\omega = 10 \text{ rad/s}$	$\gamma = 0.001 - 100\%$ $\omega = 10 \text{ rad/s}$	$\gamma = 0.001 - 100\%$ $\omega = 5 \text{ rad/s}$

## 4.2 Langmuir-Blodgett

### 4.2.1 Theoretischer Hintergrund

Als Langmuir-Filme werden monomolekulare Molekülfilme bezeichnet, die nicht oder vernachlässigbar wenig in der Subphase löslich sind. Dabei kann es sich sowohl um flüssige als auch feste Substrate handeln, die auf der Oberfläche aufgespreitet werden. Die Triebkraft zur Spreitung auf einer Oberfläche ist der sogenannte Spreitungsdruck  $\pi_s$ , welcher sich aus den Grenzflächenspannungen der beteiligten Substanzen ergibt.

Gleichung 4.14. 
$$\pi_s = \gamma_{lg}^1 - \gamma_{lg}^2 - \gamma_{ll}$$

Eine Spreitung erfolgt nur bei einem positiven Spreitungsdruck. Befinden sich Tenside auf der Wasseroberfläche, kommt es dadurch zu einer Abnahme der Oberflächenspannung verglichen mit der reinen Wasserphase. Diese Differenz wird als Oberflächendruck  $\Pi$  definiert. Er steigt an, wenn die zur Verfügung stehende Fläche verringert wird.

Gleichung 4.15. 
$$\Pi = \sigma_w - \sigma_F$$

Abbildung 16 zeigt den Verlauf des Oberflächendrucks einer Druck-Flächen-Isotherme mit den theoretischen Phasenübergängen.

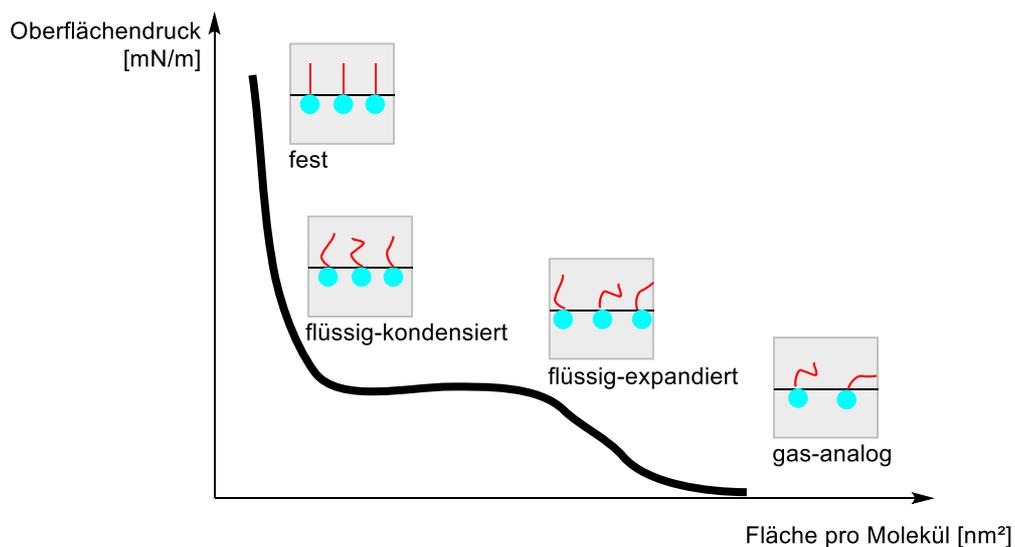


Abbildung 16: Schematische Zeichnung einer Druck-Flächen-Isotherme.

Zu Beginn der Kompression liegen die Moleküle in einem gasanalogen Zustand vor, sind also weit voneinander entfernt und gehen keine Wechselwirkungen ein. Eine Kompression führt im ersten Schritt zu einer Aufrichtung der Moleküle, was ihren molekularen Platzbedarf entsprechend verringert und einem flüssig-expandierten Zustand zuzuordnen ist. Daraufhin kommt es zum sogenannten „Lift-Off“, der sich im Anstieg des Oberflächendrucks  $\Pi$  zeigt. Weitere Kompression führt zu einer Plateauebene, die als erste Phasenumwandlung betrachtet werden kann. Es erfolgt ein Übergang zwischen flüssig-expandiertem und flüssig-komprimiertem Phasenzustand. Nach diesem Punkt steigt der Oberflächendruck wieder mit

Verringerung der Fläche an. Ein zweiter Phasenübergang zwischen flüssig-komprimiert und fest-kondensiert wird bei weiterer Kompression sichtbar. Der letzte Kurvenbereich mit maximalem Oberflächendruck entspricht dem dichtest gepackten Zustand einer Monoschicht, bevor der Film reißt und sich Multischicht-Bereiche ausbilden. Dies wird durch das erneute Abfallen des Drucks wiedergespiegelt<sup>51,139,140</sup>.

#### 4.2.2 Experimentelle Durchführung

Die Untersuchung der ebenen Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche erfolgte mithilfe eines *Langmuir-Blodgett-Trogs* 611 der Firma *Nima*. Das Funktionsprinzip ist anhand von Abbildung 17 schematisch dargestellt.

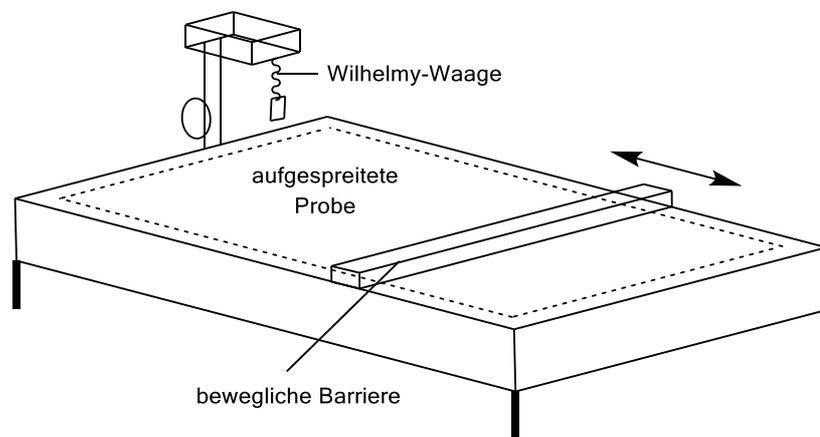


Abbildung 17: Schematische Skizze des verwendeten Langmuir-Trogs.

Der Trog besteht aus Teflon und beinhaltet die wässrige Lösung. An der Flüssigkeitsoberfläche ist eine bewegliche Barriere befestigt. Die Messung des Oberflächendrucks  $\Pi$  erfolgte mithilfe einer Wilhelmy-Waage. Das zu untersuchende Tensid wurde aus einer Chloroform-Lösung bei vollständig geöffneter Barriere aufgespreitet und ca. 20 Minuten gewartet, sodass von einem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels ausgegangen werden konnte.

### 4.3 Brewster-Winkel-Mikroskopie

#### 4.3.1 Theoretische Grundlagen

Die Brewster-Winkel-Mikroskopie beruht auf der Brechung von parallel-polarisiertem Licht an einer Phasengrenzfläche, welches unter bestimmten Bedingungen ohne Reflexion in Richtung der unteren Phase gebrochen wird. Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn der sogenannten Brewster-Winkel  $\theta_B$  erreicht ist, welcher folgendermaßen definiert ist:

Gleichung 4.16. 
$$\tan \theta_B = \frac{n_1}{n_2}$$

Dabei ist  $n_1$  der Brechungsindex der oberen Phase und  $n_2$  der Brechungsindex der unteren Phase. Abbildung 18 zeigt schematisch den Verlauf eines eintreffenden Laserstrahls auf die Oberfläche.

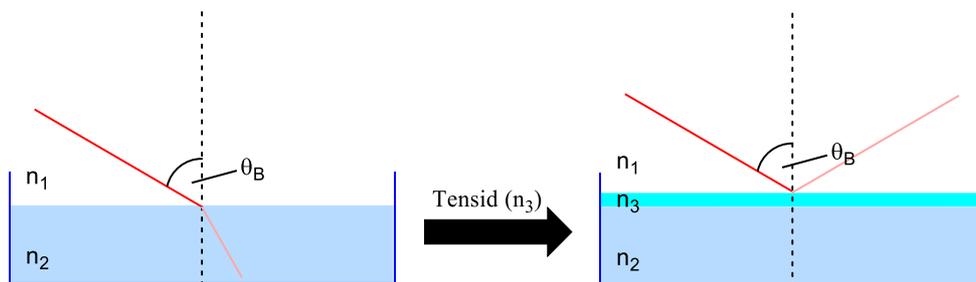


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Brewster-Winkel-Mikroskopie.

An der reinen Wasser/Luft-Grenzfläche erfolgt eine vollständige Brechung unter Brewster-Bedingungen. Somit kann von der Kamera kein Lichtstrahl detektiert werden und das aufgenommene Bild erscheint schwarz. Wird dagegen ein oberflächenaktives Tensid auf die Wasseroberfläche aufgespreitet, so ändert sich der Brechungsindex und die Brewster-Bedingungen sind nicht mehr erfüllt. Dies resultiert in der Detektion heller Stellen im Bild, da ein Teil des Strahls reflektiert wird. Aus diesem Reflexionsmuster können Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit der Probensubstanz gezogen werden<sup>141-143</sup>.

#### 4.3.2 Experimentelle Durchführung

Es wurde ein *Brewster-Winkel-Mikroskop* der Firma *Nanofilm* mit der Software *BAMIT V 2.0* verwendet. Die wässrige Phase befand sich in einem Teflontrog mit Filmwaage und beweglicher Barriere (NIMA), der wie im Kapitel Langmuir-Blodgett zur Kompression und Untersuchung des monomolekularen Tensidfilms verwendet wurde. Als Lichtquelle wurde ein Diodenlaser (30 mW, 630 nm) verwendet. Der Brewster-Winkel der Wasser/Luft-Grenzfläche betrug  $53.1^\circ$ . Der Winkel des eingestrahelten Lichtes wurde manuell über ein Goniometer gesteuert und das erfasste Bild durch Gammakorrektur optimiert. Die reflektierte Strahlung wurde mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

Für die Messungen während der Komprimierung wurde der Trog wie zuvor beschrieben präpariert. Für die Messungen der unkomprimierten Filme wurde das Tensid auf einer mit Wasser gefüllten Teflonschale mit den Maßen 14 x 21 cm aufgespreitet. Im Falle der Wasser/Öl-Grenzfläche wurde der Film zunächst durch eine Überschichtung der Wasserphase mit der Tensid-haltigen Dodecanphase hergestellt und 60 Minuten gewartet. Anschließend wurde die Dodecanphase sorgfältig abpipettiert und 6 bis 10 mal mit Hexan gewaschen, bis die Ölrückstände vollständig entfernt waren.

#### 4.4 Mikrofluidik-Verfahren

Die Herstellung der Mikrokapseln erfolgt auf Grundlage der Bildung von Öl/Wasser-Emulsionstropfen. Im Falle der Proteinkapseln wird die Phasengrenzfläche durch die Bildung einer chemisch-vernetzten Polymermembran stabilisiert, die sich durch die Grenzflächenreaktion von Protein und Vernetzer ergibt. Die temporär vernetzten Proteinfilme entstehen durch die Diffusion des in der Ölphase gelösten Tensids, welches sich aufgrund seiner Grenzflächenaktivität an der Phasengrenzfläche anlagert. Abbildung 19 zeigt das Prinzip der Grenzflächenpolymerisation.

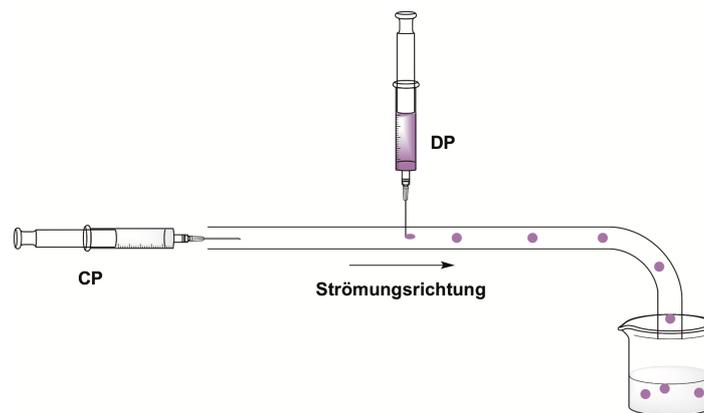


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Mikrofluidik-Verfahrens zur Mikrokapselherstellung.

Das Mikrofluidik-Verfahren erfolgt durch die T-förmige Anordnung der beiden Phasenströmungen. Die Wasserphase wird als kontinuierliche Phase (CP) mit definierter Geschwindigkeit durch einen PVC-Schlauch (Durchmesser = 2 mm) geleitet. Die Dosierung erfolgt durch Dosierpumpen der Firma Scientific. Die äußere, wässrige Phase (DP) wird aus einer 50 mL-Einmalspritze mittels einer Dosierpumpe der Firma Fresenius in den PVC-Schlauch geleitet. Die Ölphase befindet sich in einer 1 mL-Hamiltonspritze mit einer Kanüle von 80  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser und wird orthogonal dazu mittels einer Dosierpumpe der Firma Fresenius (kontinuierliche Phase) bzw. KD Scientific (disperse Phase) eingeleitet. Dabei ist die Geschwindigkeit der äußeren Phase (je nach Kapselgröße  $v = 65\text{--}270 \text{ ml/h}$ ) höher als die Geschwindigkeit der inneren Phase ( $v = 0.4 \text{ ml/h}$ ), damit eine Ablösung

einzelner Emulsionstropfen durch die einwirkenden Scherkräfte erfolgt. Die Größe der Tropfen wird anhand der Reynoldszahl und der Kapillarzahl beschrieben. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass eine Erhöhung von Viskosität und Geschwindigkeit der äußeren Phasen zu einer Verringerung des Tropfendurchmessers führt. Auch eine geringe Grenzflächenspannung hat die Bildung kleinerer Tropfen zur Folge<sup>80</sup>. Die entstandenen Tropfen bzw. Mikrokapseln wurden in einem Glasgefäß aufgefangen. Die Dichten wurden jeweils so angepasst, dass die Partikel in der äußeren Phase schwebten und nicht durch Sedimentation oder Aufrahmen deformierten. Die Proteinkapseln wurden 1 Tag im Gefäß gelagert und anschließend mehrmals mit Ethanol und Wasser gewaschen, um überschüssiges Protein abzuwaschen und mögliche Nachpolymerisationen zu verhindern. Die Zuckertensidkapseln wurden sofort nach der Herstellung weiterverwendet.

Für alle untersuchten Systeme wurde ein Glycerin-Wasser-Gemisch als äußere Phase verwendet. Für die temporär vernetzten Zuckertensid- und Protein-Systeme wurde *n*-Dodecan ( $\rho = 0,75 \text{ g/cm}^3$ ) als innere Phase verwendet, in der das entsprechende Tensid gelöst war. Für die BSA-Kapselssysteme wurde das Protein in Glycerin gelöst und *p*-Xylol ( $\rho = 0,86 \text{ g/cm}^3$ ) als äußere Phase verwendet. Um die Dichte der Ölphasen an die des Glycerins ( $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$ ) anzupassen, wurden sie mit (1,2,4)-Trichlorbenzol ( $\rho = 1.45 \text{ g/cm}^3$ ) versetzt. Daher wurde für Dodecan/TCB ein Verhältnis von 30:70 Vol-% verwendet und für *p*-Xylol/TCB 36:64 Vol-%.

## 4.5 Pendant Drop Tensiometer

### 4.5.1 Theoretische Grundlagen

Die Untersuchung von Tensidfilmen an gekrümmten Oberflächen lässt sich mithilfe der Pendant Drop Technik durchführen. Das Prinzip beruht auf der Formierung eines hängenden Tropfens, dessen Form durch das Gleichgewicht von Gravitationskraft  $G$  und der ihr entgegenwirkenden Oberflächenspannung  $\gamma$  bestimmt wird. Der Tropfen kann sowohl an der Wasser/Luft- als auch an der Wasser/Öl-Grenzfläche gebildet werden. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung erfolgt anhand einer optischen Konturanalyse der Messsoftware. Abbildung 20 veranschaulicht den Prozess:

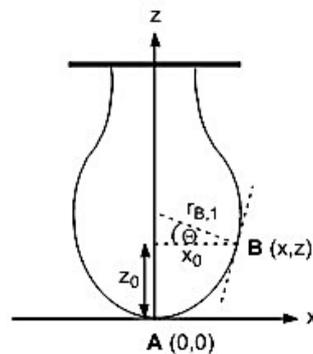


Abbildung 20: Schematische Darstellung eines hängenden Tropfens bei der Pendant Drop-Methode.

Der Tropfen wird als vollständig axisymmetrisch betrachtet. Die Berechnung basiert auf der Bestimmung der Druckdifferenz zweier ausgewählter Punkte auf dem Tropfenprofil, A und B.

Gleichung 4.17. 
$$p_A - p_B = \Delta\rho g z_0$$

mit der Dichtedifferenz beider Phasen  $\Delta\rho$ , Erdbeschleunigung  $g$ , Höhenunterschied der Tropfen  $z_0$ .

Nach LAPLACE und YOUNG ergibt sich folgender Zusammenhang:

Gleichung 4.18. 
$$p_A - p_B = \gamma \cdot \left( \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} \right) = \Delta\rho g z_0$$
  
mit  $r_A = r_{A1} = r_{A2}$

### 4.5.2 Experimentelle Durchführung

Es wurde ein *Pendant Drop Tensiometer OCA20* der Firma *Dataphysics* mit der Software *SCA20* verwendet. Der Aufbau des Gerätes ist anhand von Abbildung 21 skizziert.

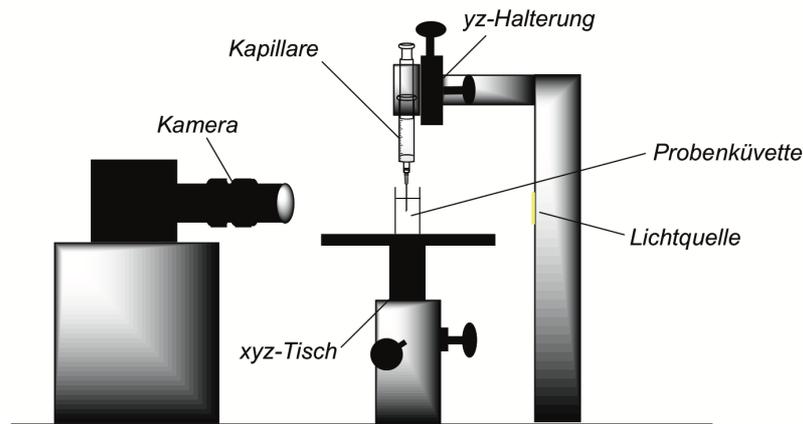


Abbildung 21: Schematischer Aufbau des Pendant Drop Tensiometers.

Die Probe befand sich in einer bedeckelten Glasküvette auf dem justierbaren xyz-Tisch, die zu untersuchende Substanz wurde aus einer Hamilton-Spritze mit  $1 \mu\text{m}$  Volumen in die äußere Phase getropft. Die Tropfengröße betrug dabei  $7 - 10 \mu\text{L}$ . Die Spritze ist an einer entsprechenden yz-Halterung angebracht. Bei Messungen der reinen Oberflächenspannungen wurde der Tropfen in die luftleere Küvette gehangen und diese ebenfalls mit einem Deckel verschlossen. Der Tropfen wurde seitlich mit einer Lichtquelle beleuchtet und im Gegenlicht mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Bildrate betrug 360 Bilder pro Sekunde.

## 4.6 Spinning Drop Tensiometer

### 4.6.1 Theoretischer Hintergrund

Ähnlich wie bei der Methode des hängenden Tropfens kann die Grenzflächenspannung eines zweiphasigen Systems anhand des Kräftegleichgewichts zwischen äußerlich wirkender Kraft und der entgegenwirkenden Grenzflächenspannung bestimmt werden. Der Tropfen mit der Dichte  $\gamma_i$  befindet sich in einer flüssigkeitsgefüllten Kapillare mit geringer Dichte  $\gamma_a$ . Durch Rotation der Kapillare entsteht ein Zentrifugalfeld, durch welches der Tropfen ins Innere der Kapillare gedrückt wird und sich längs der Rotationsachse deformiert.

Die theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 2.3.1. erläutert. Demnach wird aus dem Zusammenhang zwischen Tropfengeometrie und Zentrifugalkraft die Grenzflächenspannung nach LAPLACE-YOUNG, VONNEGUT oder CAYIAS-SCHECHTER-WADE ermittelt<sup>84,97,100</sup>.

#### 4.6.2 Experimentelle Durchführung

Es wurde ein *Spinning Drop Tensiometer SVT20* der Firma *Dataphysics* mit der Software *SVT20 uEYE* verwendet. Abbildung 22 zeigt den schematischen Aufbau.

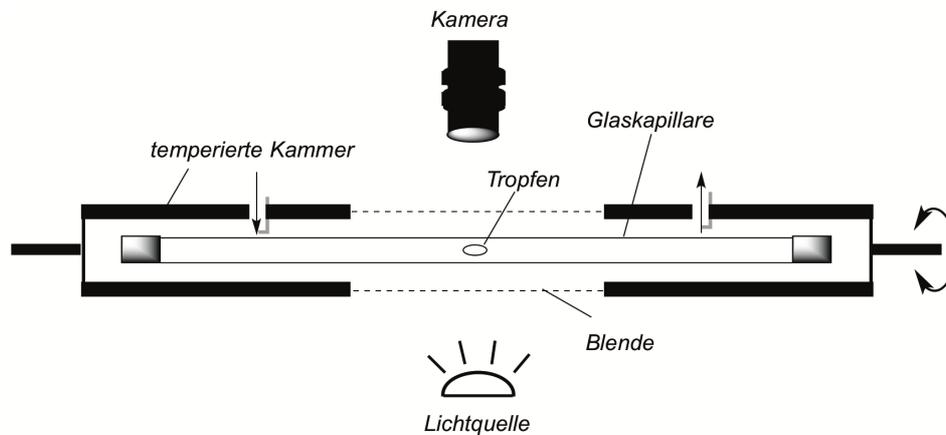


Abbildung 22: Schematischer Aufbau des Spinning Drop Tensiometers.

Der Tropfen befand sich in der Mitte der temperierten Glaskapillare. Die Rotation erfolgte mit Geschwindigkeiten von 0 bis 20 000 Umdrehungen pro Minute (rpm). Der Tropfen wurde durch eine Lichtquelle beleuchtet und im Gegenlicht mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

#### 4.7 Oscillating Drop

Neben der Untersuchung von Grenzflächenspannungen und Tensid-Adsorptionsprozessen lassen sich mithilfe der Pendant und Spinning Drop Methode auch rheologische Eigenschaften bestimmen. Nach GIBBS ist die Oberflächenelastizität  $E_s$  durch die Änderung der Grenzflächenspannung  $\sigma$  mit der Fläche  $A$  gegeben durch<sup>144</sup>:

$$\text{Gleichung 4.19.} \quad E_s = \frac{d\sigma}{d \ln A}$$

Für ein binäres Stoffsystem, welches ein grenzflächenaktives Tensid beinhaltet, gilt außerdem:

$$\text{Gleichung 4.20.} \quad E_s = - \frac{d\sigma}{d \ln \Gamma},$$

wobei  $\Gamma$  die Grenzflächenkonzentration des Tensids ist. Dabei wird die Annahme getroffen, dass sich alle Tensidmoleküle an der Grenzfläche befinden und die Zusammensetzung der Grenzfläche konstant ist<sup>145</sup>.

Die Grundlage der *Oscillating Drop*-Messungen ist eine periodische Änderung des Tropfenvolumens, die durch die Dehnung und Stauchung des Tropfens im Zentrifugalfeld bzw. Gravitationsfeld hervorgerufen wird. Durch die Volumenänderung wird eine Änderung der Tropfenoberfläche  $A$  sowie der korrelierenden Grenzflächenspannung  $\sigma$  induziert. Der Verlauf der Tropfenoberfläche folgt einem sinusförmigen Verlauf nach:

Gleichung 4.21. 
$$A(t) = A_0 + \Delta A \cdot \sin(\omega t + \varphi_A)$$

$A_0$  beschreibt dabei Fläche zum Zeitbeginn  $t = 0$ ,  $\Delta A$  die Flächenänderung und  $\varphi_A$  die Phasenverschiebung. Durch die Änderung der dem Tensid zur Verfügung stehenden Oberfläche ändert sich ebenfalls sinusförmig die Grenzflächenspannung  $\sigma$ :

Gleichung 4.22. 
$$\sigma(t) = \sigma_0 + \Delta\sigma \cdot \sin(\omega t + \varphi_\sigma)$$

Aus den Gleichungen 4.21. und 4.22. folgt für die Bestimmung des elastischen Oberflächenmoduls  $E_S$ :

Gleichung 4.23. 
$$E_S^*(\omega) = A \frac{\partial\sigma}{\partial A} = \Delta\sigma \frac{A_0}{\Delta A} \cdot e^{i(\varphi_\sigma - \varphi_A)}$$

Aufgrund der Periodizität wird der Modul als komplexe Größe erhalten, welche wie folgt definiert ist:

Gleichung 4.24. 
$$E_S^*(\omega) = E_S'(\omega) + iE_S''(\omega)$$

$E'$  lässt sich analog zur Rheologie als Speichermodul und  $E''$  als Verlustmodul interpretieren.  $E'$  repräsentiert den reinen elastischen Anteil der Grenzfläche und  $E''$  den reinen viskosen Anteil<sup>144,146</sup>.

#### 4.7.1 Oscillating Pendant Drop

Für die *Oscillating Pendant Drop*-Messungen wurde das in Kapitel 4.5. beschriebene *Pendant Drop Tensiometer OCA20* mit einer Oszillationseinheit, beides von der Firma *Dataphysics*, verwendet (Abbildung 23). Es erfolgte eine periodische Änderung des Tropfenvolumens über eine piezogesteuerte *Transducer*-Einheit. Dabei ließen sich das Tropfenvolumen, die Amplitude ( $\mu\text{m}$  bis  $\text{mm}$ ) und die Frequenz (bis zu 50 Hz) vorgeben. Während des Oszillationsvorgangs wurden Videos des Tropfens aufgenommen, welche in einem nächsten Schritt mittels Konturanalyse anhand der OCA-Software ausgewertet wurden. Die Software detektierte die periodischen Änderungen von  $A$  und  $\sigma$  und passte die erhaltenen Messdaten jeweils an Sinuskurven an. Mithilfe von Gleichung 4.23. wurde der komplexe Elastizitätsmodul berechnet und als Ergebnis  $E^*$ ,  $E'$  und  $E''$  erhalten.

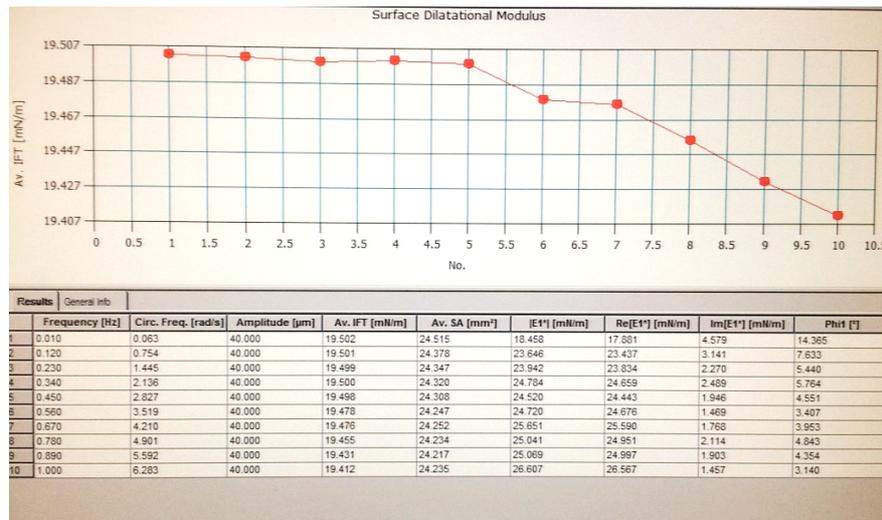


Abbildung 23: Messergebnisfenster einer Oscillating Pendant Drop-Messung.

Um zuverlässige Messergebnisse zu erzielen, müssen die Änderungen von Oberfläche und Grenzflächenspannung ausreichend groß sein, damit der Sinusfit überhaupt möglich ist<sup>147</sup>.

#### 4.7.2 Spinning Drop

Bei der *Oscillating Spinning Drop* Methode wird die Volumenänderung durch eine periodische Variation der Rotationsgeschwindigkeit erzielt. Dazu wird das in Kapitel 4.6. vorgestellte *Tensiometer SVT20* der Firma *Dataphysics* verwendet. Die Frequenz der Rotationsgeschwindigkeit kann dabei in einem Bereich von 0.01-200 Hz vorgegeben werden. Die Deformation des Tropfens wird durch Videoaufnahmen festgehalten und eine Auswertung erfolgt wie bei der zuvor beschriebenen *Pendant Drop*-Methode anhand Tropfenkonturanalyse und sinusoidaler Kurvenanpassung von  $A$  und  $\sigma$ . Dabei ist auszuwählen, ob die Auswertung auf Grundlage von LAPLACE-YOUNG oder CAYIAS-SCHECHTER-WADE erfolgt. Das Messergebnis umfasst  $E^*$ ,  $E'$  und  $E''$  sowie die prozentuale harmonische Verzerrung von  $A$  und  $\sigma$ , die *Total Harmonic Distortion THD* (vgl. Abbildung 24).

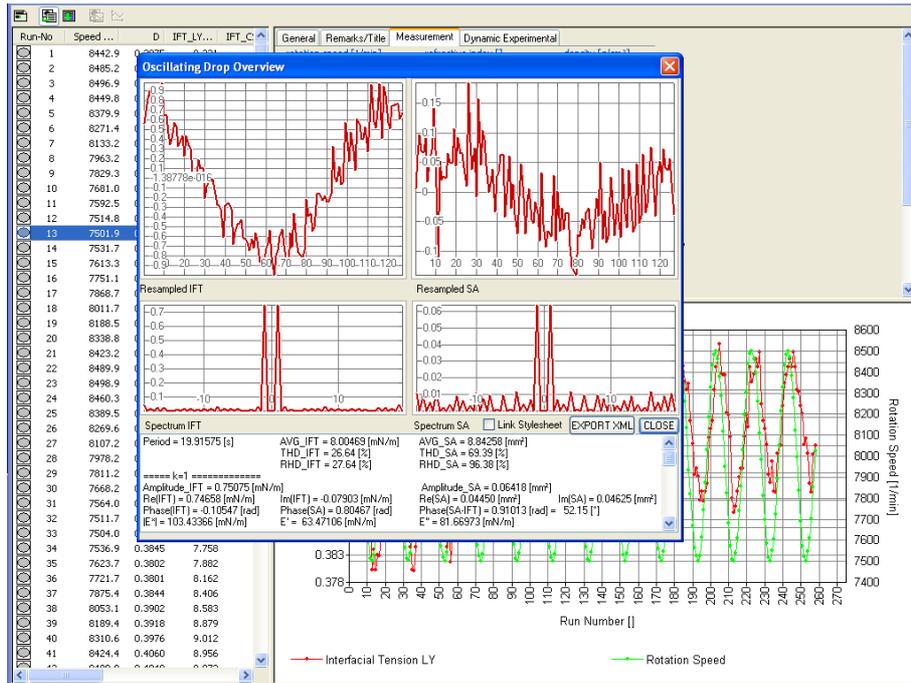


Abbildung 24: Messergebnisfenster einer Oscillating Spinning Drop-Messung.

Laut Hersteller führen *THD*-Werte, die in einem Bereich größer als 50% liegen zu einem nicht signifikanten Messergebnis<sup>148</sup>.

## 4.8 Optische Strömungszelle

### 4.8.1 Aufbau der Strömungszelle

Für die Untersuchungen von Tropfen und Kapseln im Scherfeld wurde eine optische Strömungszelle, welche als Eigenbau der TU Dortmund entwickelt wurde, verwendet. Die Entwicklung geht dabei auf LEONARD<sup>106</sup> zurück und wurde in den darauffolgenden Jahren von KOLEVA<sup>87</sup> weiterentwickelt. Der grundlegende Aufbau besteht aus zwei coaxialen Stahlzylindern (*Messsystem CC-MS*), die über Keilriemen an dem jeweiligen Motor gebunden sind (Motor 1 und Motor 2). Abbildung 3 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur.

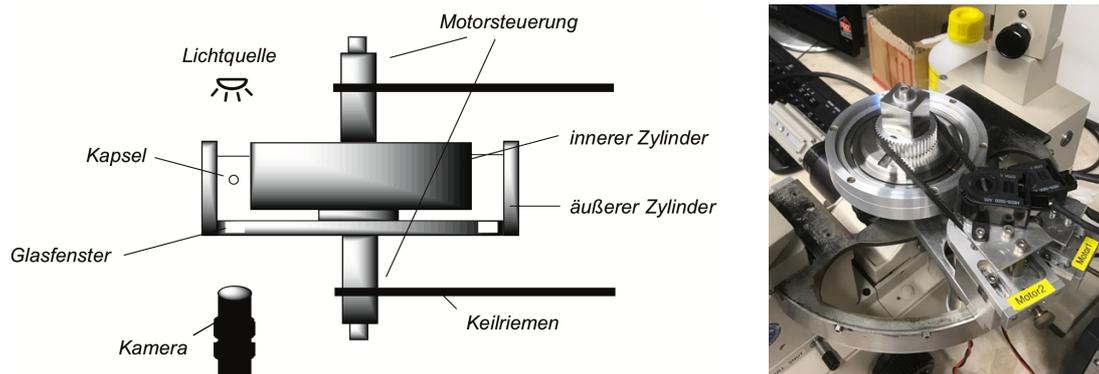


Abbildung 25: Schematischer Aufbau der optischen Strömungszelle.

Die Motoren (*Faulhaber*) werden über einen Servoverstärker (*Faulhaber*) betrieben, welcher sich über die Software (TU Dortmund) steuern lässt. Um die Fixierung des Partikels im Beobachtungsfeld zu vereinfachen, wurde eine automatische Motorregelung entwickelt, die mithilfe automatischer Kapselerkennung durch die Software arbeitet. Es wurde eine Input/Output-Karte (*Keythley*) verwendet, die über zwei USB-Schnittstellen eine Verbindung zwischen Zelle und Motoren schaffte.

Am Boden des äußeren Zylinders befindet sich ein Glasfenster (*Schott AG*, Brechungsindex = 1.51), welches die Beobachtung des Partikels ermöglicht. Zur Beobachtung und Fokussierung wird ein inverses Mikroskop mit vierfacher Vergrößerung (*Olympus*) verwendet. Die Steuerungssoftware wurde mithilfe von *LabVIEW* geschrieben, die zugrundeliegenden Berechnungen sind ausführlich in der Dissertation von KOLEVA beschrieben. Das Verhalten des Partikels wird in Form von Videodateien mit einer Bildrate von 25 Bildern pro Sekunde aufgenommen. Zur Auswertung der Partikelkontur wurde die Software *ImageJ* verwendet. Die Konturextraktion erfolgte in 3 Stufen. Zunächst wird das aufgenommene Bild einer Kontrastverstärkung unterzogen, um die Konturerkennung zu erleichtern. Daraufhin erfolgt eine Extraktion der äußeren Kontur und im letzten Schritt eine Anpassung der Kontur an eine Ellipsenform. Die theoretischen Modelle, die zur Berechnung der physikalischen Parameter herangezogen werden, sind in Kapitel 3.7.2. beschrieben.

### 4.8.2 Experimentelle Durchführung

Zur Messung der Partikel wurde zunächst der Zylinderspalt mit Glycerin gefüllt und eine Scherströmung angelegt, sodass sich eventuelle Luftbläschen einfacher aus dem Scherspalt entfernen ließen. Im Anschluss wurde der Partikel unter einem Lichtmikroskop auf seine Größe kontrolliert und mit einer Hamiltonspritze mit geknickter Kanüle aufgezogen und vorsichtig in den Messspalt überführt. Der Radius der untersuchten Tropfen und Kapseln lag in einem Bereich von 300 – 500  $\mu\text{m}$ , um gut aufgelöst werden zu können und so, dass dennoch keine Randeffekte berücksichtigt werden müssen. Dabei spielt es eine wichtige Rolle, dass die äußere Phase eine hohe Viskosität hat, da die Fixierung des Partikels im Scherspalt sonst nur sehr schwer möglich wäre. Die Dichten von innerer und äußerer Phase mussten außerdem entsprechend angeglichen sein, sodass keine Sedimentation oder Aufrahmen des Partikels im Spalt aufkommt. Sobald sich der Partikel im Messspalt und im Sichtfenster befand, wurde er fokussiert und die Messung gestartet. Zu Beginn der Scherströmung, wenn der Partikel anfängt sich zu bewegen, wurden nochmals die ObjektivEinstellungen angepasst, sodass die automatische Konturerkennung erfolgen konnte. Im Verlauf der Messung, etwa bei stetiger Erhöhung der Scherrate, wurde der Fokus immer wieder manuell eingestellt. Die Motoren wurden nach Bedarf zusätzlich zur Autosteuerung manuell nachgesteuert, wenn der Tropfen beispielsweise aufgrund von Fremdpartikeln abgelenkt worden ist.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Sorbitanester

#### 5.1.1 Zweidimensionale Scherrheologie

Zur Charakterisierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Grenzflächenfilme wurden zunächst Untersuchungen an ebenen Phasengrenzflächen durchgeführt, die Aufschluss über die Art und Kinetik der Netzwerkbildung geben sowie über den strukturellen Aufbau und die Stabilität der Filme. Besonderer Fokus wird hierbei auf die Grenzflächenfilme des Tensids Span 65 gelegt, da hier die herausragendsten rheologischen Eigenschaften gefunden wurden. Zunächst erfolgt daher eine genaue rheologische Charakterisierung dieser Filme und im Weiteren ein Vergleich mit den strukturell verwandten Zuckertensiden Span 60, Span 80, Span 85 bzw. der reinen Stearinsäure.

Grundsätzlich ist eine entsprechende Filmbildung sowohl an Ober- als auch Grenzflächen denkbar, da die Filmbildung zunächst nur auf der Adsorption der Tensidmoleküle an die Phasengrenze beruht. Dabei ist von besonderem Interesse, ob und inwiefern die Netzwerkeigenschaften in Anwesenheit einer zweiten Phase beeinflusst werden. Dadurch lassen sich beispielsweise Ergebnisse mikroskopischer Methoden an der Luft-Grenzfläche mit dem Verhalten der entsprechenden Zweiphasen-Kapselsysteme korrelieren. Die Kräfte, die für die Bildung des Netzwerks verantwortlich sind, könnten auf verschiedene Weise zustande kommen. Erste Überlegungen lassen dies auf intermolekulare Wechselwirkungen der Tensidmoleküle zurückführen, die an der Phasengrenzfläche zum Tragen kommen. Dabei sind sowohl van-der-Waals-Kräfte zwischen den hydrophoben Ketten denkbar, ebenso wie mechanische Verschlaufungen, die dem System eine messbare Elastizität verleihen. Ein anderer Ansatz ist die Filmbildung aufgrund der hydrophilen Zuckerkopfgruppen, die durch ionische Wechselwirkungen oder sogar durch Koagulation sowie Kristallisationsprozesse an der Grenzfläche erfolgt. Die rheologische Charakterisierung der ebenen Filme kann dabei erste Ansätze zur Aufklärung liefern.

Die scherrheologischen Untersuchungen eines Span 65 Films an der Grenzfläche Wasser/Luft zeigen eine unmittelbare Filmbildung nach Aufspreiten des Tensids (Abbildung 26). Der Speichermodul  $\mu'$  repräsentiert mit etwa 0,3 N/m ausgeprägte elastische Eigenschaften, die den viskosen Eigenschaften ( $\mu''$ ) bereits zu Beginn der Messung überwiegen. Der elastische Modul zeigt einen leichten Anstieg, bis sich nach etwa 30 Minuten ein konstanter Zustand einstellt. Bei konstanter Frequenz und Amplitude verhalten sich die Schermoduln zeitunabhängig, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Membraneigenschaften im betrachteten Zeitraum nicht mehr verändern.

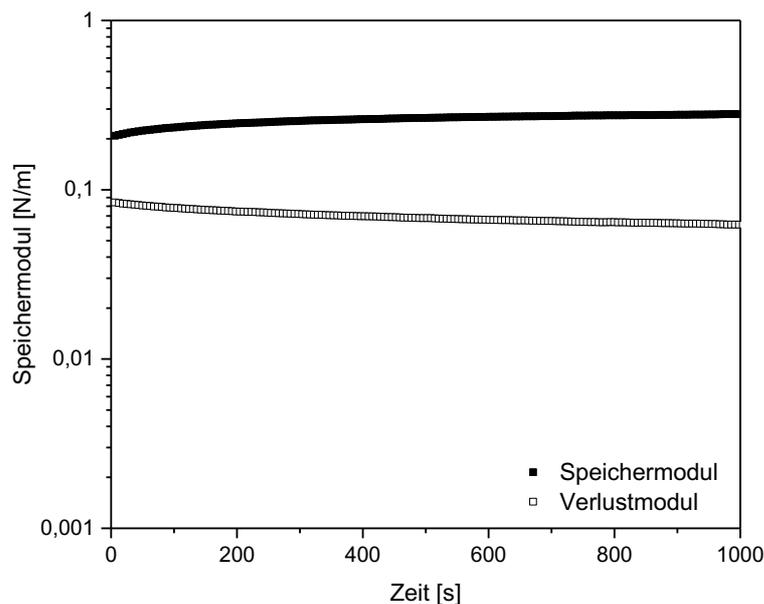


Abbildung 26: Oszillationszeittests von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche ( $20 \text{ Moleküle/nm}^2$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Dass es sich bei dem Grenzflächenfilm um ein temporäres Netzwerk handelt, wird anhand des Frequenztests deutlich (Abbildung 27). Im Bereich kleiner Messfrequenzen von etwa  $0,01 \text{ rad/s}$  ist der Verlustmodul ( $\mu''$ ) größer als der elastische Speichermodul ( $\mu'$ ) und somit ist kein elastisches Netzwerk detektierbar. Bei zunehmender Frequenz kommt es zu einem Schnittpunkt beider Moduln, hier sind die elastischen und viskosen Eigenschaften ausgeglichen. Im Bereich noch höherer Frequenzen überwiegt der elastische Modul deutlich gegenüber dem viskosen Modul. Diese Frequenzabhängigkeit kommt durch die Relaxation der für die Membranbildung verantwortlichen Bindungen zustande. Liegen ausschließlich physikalische Wechselwirkungen statt kovalenter Bindungen vor, so unterliegt das System einer Dynamik, die durch die Fluktuation der einzelnen Bindungspunkte zustande kommt. Physikalische Wechselwirkungen sind nicht langzeitstabil und lösen sich innerhalb einer charakteristischen Relaxationszeit  $t_R$ . Diese Zeit ergibt sich im Frequenztest aus dem inversen Schnittpunkt des Speichermoduls mit dem Verlustmodul. Bei Frequenzen unterhalb des Schnittpunkts von  $0,07 \text{ rad/s}$  werden die Relaxationsprozesse sichtbar, bei höheren Frequenzen sind die Intervalle klein genug, um keine Relaxationen zu detektieren und der Film erscheint als elastisches Netzwerk. Die Relaxationszeit beträgt dabei etwa 10 Sekunden. Dabei fiel auf, dass bei geringerer Initialfrequenz ist auch die *Cross-Over-Frequenz* etwas geringer ist, da der Ruhezustand der Probe hier eine Rolle spielt. Der Speichermodul nähert sich einem Plateau-Bereich an, der den elastischen Charakter der Membran ohne die Beeinträchtigung durch Relaxationsprozesse widerspiegelt. Abbildung 27 zeigt ebenfalls die

entsprechenden Fitfunktionen des generalisierten MAXWELL-Modells mit 3 bzw. 4 Moden. Dieses entspricht einer entsprechenden Summierung der jeweiligen Speicher- und Verlustmodul-Terme gemäß den Gleichungen 4.12. und 4.13, woraus sich folgender Ausdruck ergibt<sup>27,137</sup>:

$$\text{Gleichung 5.1.} \quad G'(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{\omega^2 t_{R,i}^2}{1 + \omega^2 t_{R,i}^2}$$

$$\text{Gleichung 5.2.} \quad G''(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{\omega t_{R,i}}{1 + \omega^2 t_{R,i}^2}$$

Das 3-Moden-Modell zeigt für den Speichermodul im überwiegenden Frequenzbereich gute Übereinstimmungen, erst bei geringen Frequenzen sind zunehmende Abweichungen zu erkennen. Hier weist das 4-Moden-Modell eine bessere Übereinstimmung auf. Der Verlustmodul weicht für beide Modelle nur sehr geringfügig von den experimentellen Daten ab.

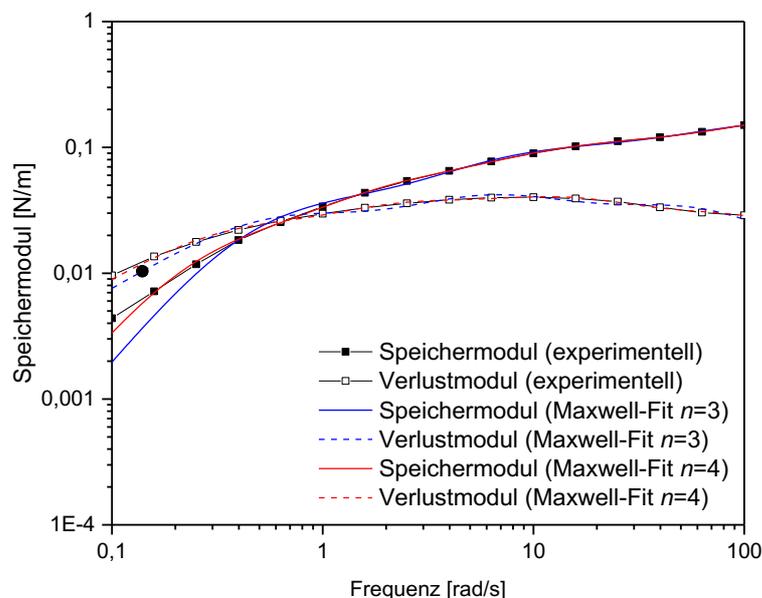


Abbildung 27: Oszillationsfrequenztest eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche (20 Moleküle/nm<sup>2</sup>,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) mit entsprechenden Fitfunktionen des 3- und 4-Moden-Modells.

Es liegt nahe, dass die Filmbildung durch intermolekulare Interaktionen zustande kommt, die durch die hydrophoben Ketten verursacht wird. Zum einen wären starke van-der-Waals-Wechselwirkungen der hydrophoben Alkylketten denkbar, die eine Stabilisierung der Filmstruktur bewirken. Auch Entanglement-Strukturen könnten diesen Effekt haben und durch die mechanische Verschlaufung von Alkylketten entstehen. Da sich diese Mechanismen im Frequenztest nicht voneinander unterscheiden lassen, wurden stationäre Scherversuche durchgeführt, die den Verlauf der Scherviskosität in Abhängigkeit der Scherrate aufnehmen

(Abbildung 28). Bereits bei kleinen Scherraten nimmt die Viskosität deutlich ab, was auf ein scherverdünnendes Verhalten hindeutet. Die Wechselwirkungen werden durch die anliegenden Scherkräfte überwunden und die Bindungen öffnen sich. Wird der Scherratentest zusammen mit dem Oszillationsfrequenztest in ein Diagramm aufgetragen, so lassen sich Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkungen schließen. Für ein Netzwerk, das ausschließlich aus mechanischen Verknüpfungspunkten besteht, würden laut COX und MERZ beide Kurven aufeinanderliegen<sup>64</sup>.

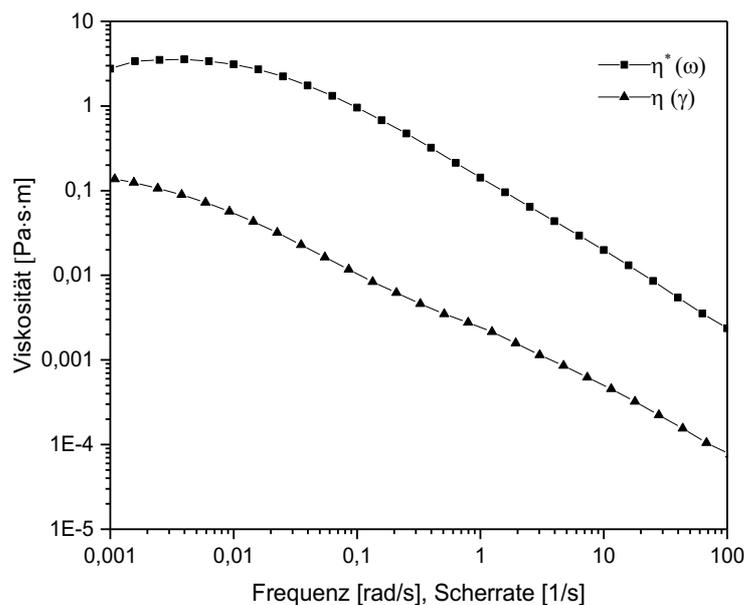


Abbildung 28: Cox-Merz-Plot eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche (20 Moleküle/nm<sup>2</sup>, T = 20°C).

Beide Kurven in Abbildung 28 weichen deutlich voneinander ab, sodass ausgeschlossen werden kann, dass das Netzwerk lediglich durch Entanglement-Strukturen entstanden ist. Es ist wahrscheinlich, dass es sich um eine Kombination beider Mechanismen handelt. In erster Linie werden jedoch intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen der hydrophoben Ketten für die Bildung der Netzwerke verantwortlich gemacht. Dieser Mechanismus wird im späteren Verlauf dieses Kapitels anhand des Vergleichs verschiedener Span-Tenside untersucht, die sich in ihrer Kettenanzahl sowie -länge unterscheiden.

Die erhaltenen Filme wurden schließlich auf ihre Scherstabilität getestet, indem bei konstanter Frequenz um einen definierten Winkel ausgelenkt wurde. Dafür wurde eine Frequenz von 10 rad/s ausgewählt, bei der im Frequenztest der Plateaubereich begann, um zu gewährleisten, dass ein elastischer Film messbar ist und dennoch kein Einfluss durch Trägheitseffekte besteht. Abbildung 29 zeigt einen entsprechenden Oszillationsdeformationstest für Span 65.

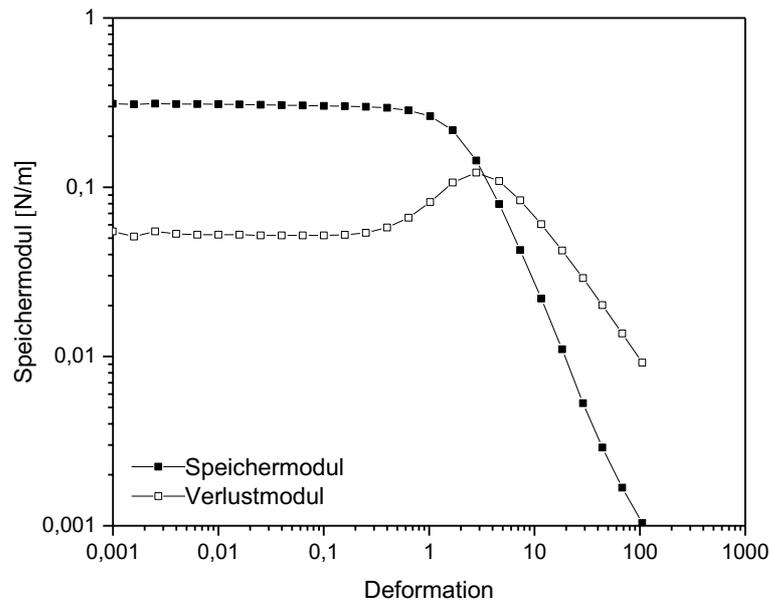


Abbildung 29: Oszillationsamplitudentest eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche ( $20 \text{ Moleküle/nm}^2$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ).

Der linear-viskoelastische Bereich, der durch den konstanten Verlauf von Speicher- und Verlustmodul gekennzeichnet ist, endet bei einer Deformation von etwa 1%. Bei höheren Deformationen muss mit zunehmend irreversiblen Verformungen gerechnet werden, die zu einer Zerstörung der Membran führen, die hier vermutlich durch das Überwinden der für die Vernetzung verantwortlichen intermolekularen Kräfte verursacht wird. Ein anschließender erneuter Zeittest zeigt allerdings eine sofortige Regeneration des Membrannetzwerkes (Abbildung 30), welches wieder die ursprüngliche Elastizität annimmt. Die Neuorientierung der Moleküle nach der Zerstörung durch Scherung erfolgt in etwa genauso schnell wie die erste Bildung des Netzwerkes.

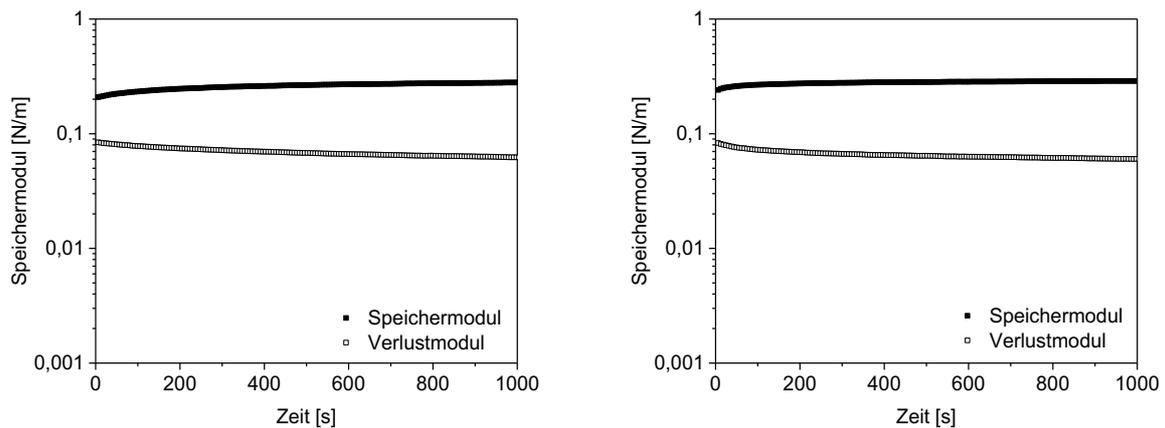


Abbildung 30: Oszillationszeittest (links) und Regenerations-Zeittest (rechts) von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche nach der Zerstörung des Membranfilms durch Scherung ( $20 \text{ Moleküle/nm}^2$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Der Oszillationsdeformationstest liefert den viskoelastischen Bereich in Abhängigkeit der Frequenz. Für ein temporäres Netzwerk, welches über die Frequenzabhängigkeit der rheologischen Modulen definiert ist, ergeben sich demnach große Unterschiede der Elastizität, je nachdem bei welcher Frequenz die Messung durchgeführt wird. Abbildung 31 zeigt den Verlauf der Speichermodulen in Abhängigkeit der Deformation für verschiedene Frequenzen.

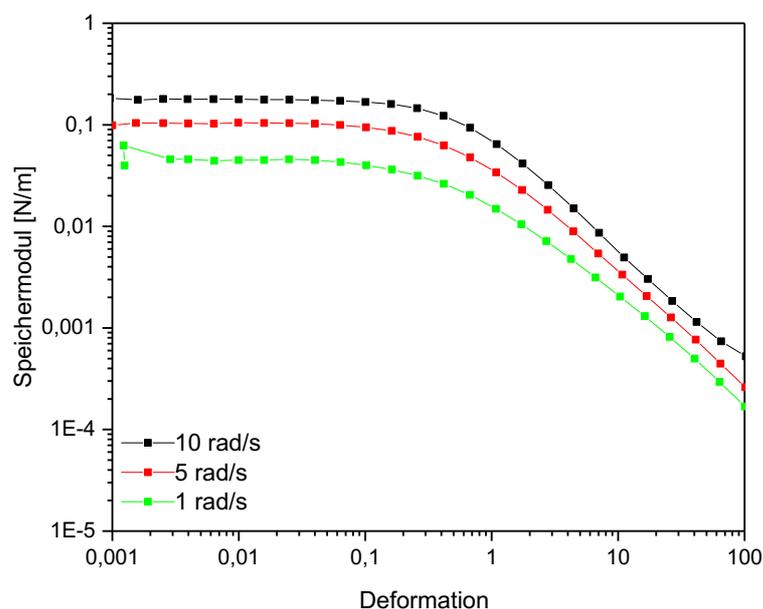


Abbildung 31: Oszillationsamplitudentest von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche für verschiedene Frequenzen oberhalb der Cross-Over-Frequenz ( $20 \text{ Moleküle/nm}^2$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Da unterhalb der *Cross-Over-Frequency* keine Elastizität messbar ist, wurde der Frequenzbereich oberhalb von 0,1 rad/s untersucht und keine Abhängigkeit des LVE-Bereiches erkannt. Die Stabilität des Netzwerkes scheint also unabhängig davon zu sein. Um Informationen über die Stabilität des Netzwerkes unabhängig von der Frequenz zu erhalten, wurden Relaxationstests durchgeführt. Eine Auswertung des Relaxationsmoduls in Abhängigkeit der Auslenkung liefert eine in Abbildung 32 gezeigten Auftragung.

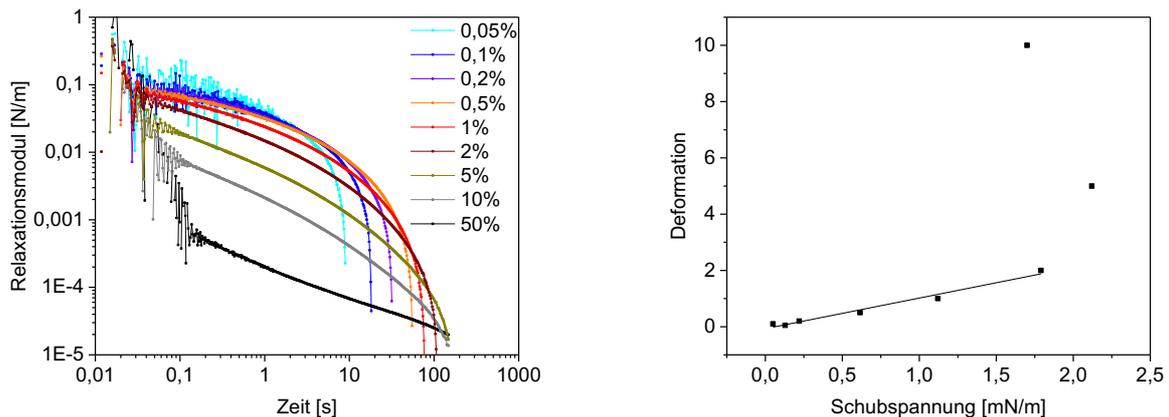


Abbildung 32: Relaxationstest eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche mit Deformationsvorgaben von 0,05 bis 50% (links) und den daraus ermittelten Verlauf der Deformation als Funktion der Schubspannung (rechts) ( $20 \text{ Moleküle}/nm^2$ ,  $T = 20^\circ C$ ).

Es ist gut zu erkennen, dass sich der Plateauwert des Relaxationsmoduls bis zu einer Deformation von 1% weitestgehend konstant verhält. Erst bei weiterer Erhöhung der Deformation ist eine Abnahme zu erkennen, was einer zunehmenden Irreversibilität entspricht. Dieser Schwellenwert stimmt gut mit dem Abfallen der Moduln im Oszillationsamplitudentest überein. Die Relaxationszeit lässt sich nach Gleichung 4.4. zu etwa 20 s bestimmen und liegt damit etwa in der Größenordnung der aus den Frequenztests berechneten Relaxationszeit. Eine Auftragung der Deformation als Funktion der Schubspannung ist in Abbildung 32 (rechts) gezeigt. Daraus lässt sich ein linearer Verlauf der Deformation bis zu einem Wert von etwa 2% ermitteln, was dem Verhalten eines HOOKE'schen Materials entspricht. Auf Grundlage dessen ist die Untersuchung der Span 65 Kapseln im Scherfeld und die Auswertung des Deformationsverhaltens nach BARTHÈS-BIESEL besonders interessant.<sup>88</sup>

### Einfluss der Konzentration

Die Eigenschaften des Grenzflächenfilms beruhen auf der Adsorption der wasserunlöslichen Moleküle an der Phasengrenzfläche, sodass die Zahl der Tensidmoleküle den wichtigsten Einflussfaktor darstellt. Erwartungsgemäß sorgt eine Erhöhung der Tensidkonzentration für

eine Stabilisierung des Films. Abbildung 33 zeigt die Abhängigkeit der aus dem Oszillationsfrequenztest ermittelten Größen von der Konzentration des Span 65.

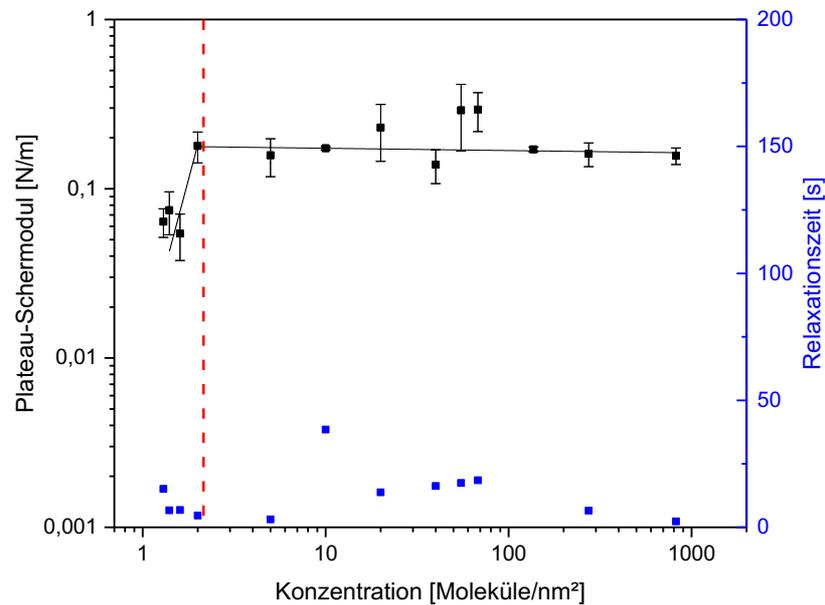


Abbildung 33: Verlauf des Speichermoduls der Span 65 Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche als Funktion der Konzentration ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $20^\circ\text{C}$ ).

Die Elastizität der Filme nimmt zunächst wie zu erwarten mit Erhöhung der Konzentration zu, bis zu einem kritischen Wert von etwa 2 Molekülen pro  $\text{nm}^2$ , ab diesem Wert scheint die Konzentrationen keinen weiteren Einfluss zu haben. Der Platzbedarf eines Span 65 Moleküls beträgt etwa  $0,6 \text{ nm}^2$ , sodass eine Konzentration von  $1,7 \text{ Molekülen/nm}^2$  näherungsweise als Monolage betrachtet wird (vgl. Kapitel 4.2.). Hier sind die elastischen Eigenschaften mit etwa  $0,06 \text{ N/m}$  noch schwächer ausgeprägt. Bei einem Konzentrationswert von etwa 2 Molekülen pro  $\text{nm}^2$  wird ein Grenzwert erreicht, ab dem sich der Charakter des Films nicht mehr wesentlich zu ändern scheint. Dieser Effekt lässt die Vermutung zu, dass die rheologischen Eigenschaften der Span 65 Filme ausschließlich durch die Existenz einer Monolage hervorgerufen werden und weiteres Tensid nur auf dem bereits bestehenden Film liegt, ohne einen Beitrag zur Elastizität zu leisten.

Die Konzentrationsabhängigkeit spiegelt sich ebenfalls in der Stabilität der erhaltenen Filme wieder. Abbildung 34 zeigt den Verlauf der Amplitudentests für ausgewählte Konzentrationen. Unterhalb der Übergangskonzentration von 2 Molekülen pro  $\text{nm}^2$  liegt die Grenze des LVE-Bereichs bei etwa  $0,02\%$ , mit zunehmender Konzentration erhöht sie sich auf etwa  $1\%$  und bleibt konstant.

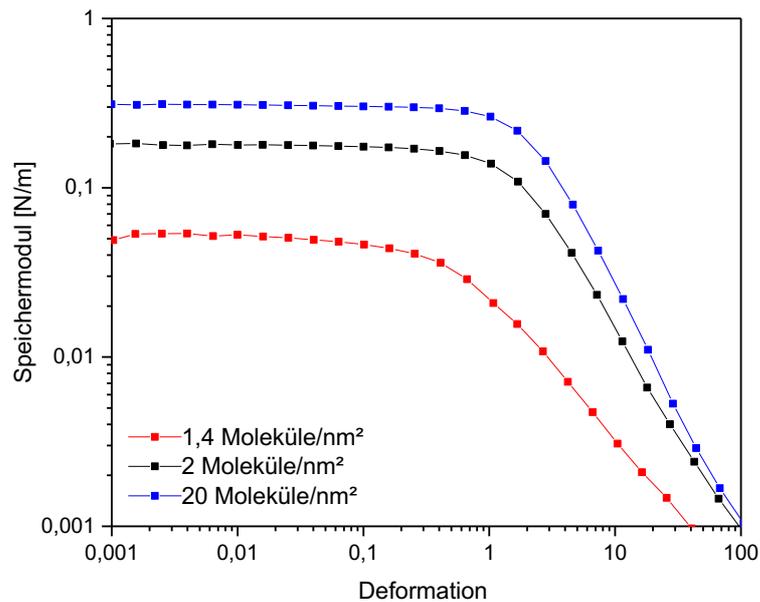


Abbildung 34: Oszillationsamplitudentest eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche (20 Moleküle/nm<sup>2</sup>,  $\omega = 10$  rad/s, 20°C).

Dies bedeutet, dass die Struktur des Films oberhalb und unterhalb von 2 Molekülen/nm<sup>2</sup> eine andere sein muss. Eine detaillierte Strukturuntersuchung erfolgt in Kapitel 4.3. mithilfe verschiedener Mikroskopie Methoden. Es ist aber bereits rein optisch zu erkennen, dass der Span-Tropfen bei Konzentrationen oberhalb von 2 Molekülen/nm<sup>2</sup> nicht auf der Wasseroberfläche spreitet, sondern sich unmittelbar einzelne Schollen bilden, die möglicherweise für die Viskoelastizität verantwortlich sind (Abbildung 35).

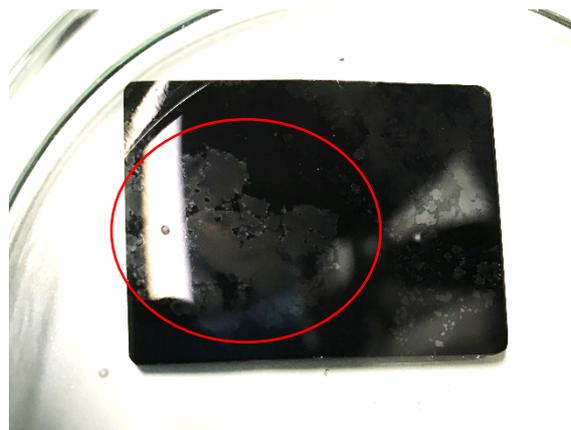


Abbildung 35: Span 65 Film an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei einer Konzentration von 10 Molekülen/nm<sup>2</sup>.

Für eine rheologische Messbarkeit muss allerdings auch ein kohärenter Grenzflächenfilm zugrunde liegen, der eine entsprechende Drehmoment-Übertragung ermöglicht. Es ist

denkbar, dass die erste monomolekulare Bedeckung eine Elastizität des Films hervorruft und eine Erhöhung der Konzentration bis auf 2 Moleküle/nm<sup>2</sup> die Struktur verdichtet und dreidimensionale Regionen erzeugt, was zu einer maximalen Elastizität führt. Die Sprödeheit des Films im unteren Konzentrationsbereich bzw. die höhere Stabilität im höheren Konzentrationsbereich weisen darauf hin, dass die festen Schollen die Elastizität des Films unterstützen. Auch beweisen die Messungen, dass sich auch bei sehr hohen Konzentrationen kein durchgehender kristalliner Film bildet, da sonst keine Frequenzabhängigkeit mehr messbar wäre bzw. eine geringere Scherstabilität im Amplitudentest erkennbar wäre. KAHNER beschrieb in seiner Dissertation den Zusammenhang des Modulabfalls im Amplitudentest und postulierte, dass die Bildung von Falten für diesen Effekt verantwortlich ist und nicht notwendigerweise das Reißen des Netzwerks<sup>149</sup>. Diese Theorie trifft möglicherweise auch auf die temporär vernetzten Systeme zu, da Untersuchungen am hängenden Tropfen eine Faltenbildung zeigen, was bedeutet, dass überschüssige Moleküle an der Grenzfläche bei einer Volumenverringerng nicht zurück in Lösung gehen. Zudem wäre somit die schnelle Regeneration des Films nach der Durchführung des Amplitudentests erklärbar.

### Einfluss der Temperatur

Anhand der beschriebenen Schollenbildung im Grenzflächenfilm konnte vermutet werden, dass es sich um kristalline Festkörpereinheiten handelt, welche sich durch die Unlöslichkeit in der wässrigen Phase bilden. Zur Überprüfung wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, welche einen Effekt auf die Existenz dieser Strukturen zeigen müssten. Die scherrheologischen Experimente wurden dazu in einem Temperaturbereich von 10 bis 60°C durchgeführt. Höhere Temperaturen sind aufgrund von Verdunstungseffekten kaum zugänglich. Die Schmelztemperatur des Span 65 Feststoffs liegt bei 53°C und damit im untersuchten Temperaturbereich<sup>57</sup>. Neben der Schmelztemperatur zeigten MICHOR und BERG anhand kalorimetrischer Messungen, dass Span 65 in Lösung einen endothermen Übergang bei etwa 40°C besitzt, welcher mit einem Schmelzen von kristallinen Aggregaten in der Bulkphase erklärt wurde<sup>150</sup>. Abbildung 36 zeigt Oszillationszeittests von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei unterschiedlichen Temperaturen. Es ist deutlich, dass die Geschwindigkeit der Membranbildung durch die Temperatur bestimmt wird. Bei 10°C lässt sich unmittelbar nach Beginn der Messung ein konstanter Verlauf von Speicher- und Verlustmodul erhalten, der eine sofortige Netzwerkbildung widerspiegelt. Bei Raumtemperatur dagegen dauert es etwa 10 Minuten, bis ein gleichbleibender Zustand erreicht wird. Analoge Messungen bei Temperaturen nahe des Schmelzpunktes von 55°C zeigen eine wesentliche Verzögerung der Filmbildung. Hier ist auch nach etwa einer Stunde kein annähernd vergleichbarer Film zu beobachten. Diese Beobachtung stützt die Annahme,

dass die Existenz der Membran auf Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen an der Phasengrenzfläche erfolgt, wodurch eine starre Festkörper-artige, kristalline Anordnung bevorzugt ist. Dieser Zustand ist leichter zu erreichen je geringer die Temperatur ist, da höhere Temperaturen zu einer stärkeren Bewegung der Moleküle führen und die intermolekularen Bindungen erschweren.

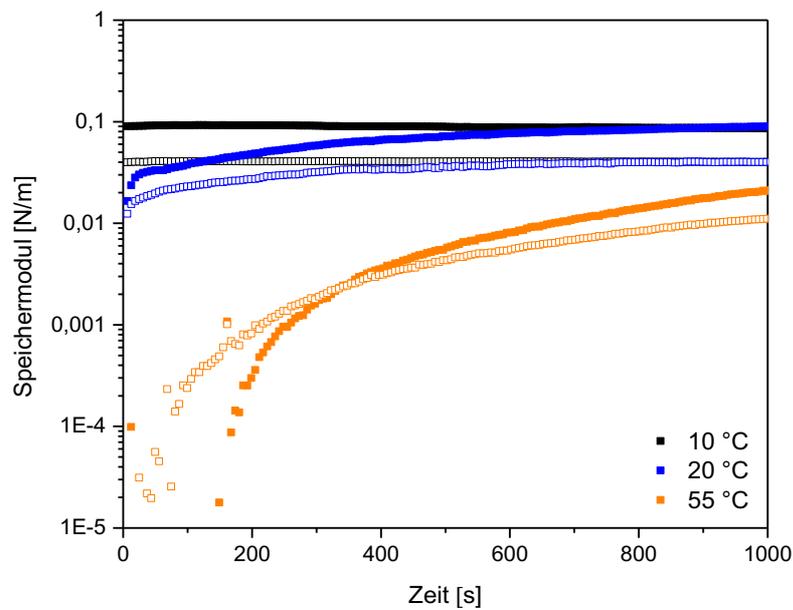


Abbildung 36: Oszillationszeittests von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche für unterschiedliche Temperaturen ( $20 \text{ Moleküle/nm}^2$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ).

Die Temperaturabhängigkeit zeigt sich auch in den entsprechenden Frequenztests. Zur besseren Darstellung ist in Abbildung 37 eine Übersicht von Speichermodul und Relaxationszeit als Funktion der Temperatur dargestellt.

Sowohl die Relaxationszeit als auch der Speichermodul verlaufen im Bereich von 10 bis 40°C konstant. Bei höheren Temperaturen ab 40°C zeigen beide Größen einen zunehmenden Abfall. Dieser Übergang korreliert gut mit dem von MICHOR und BERG gemessenen endothermen Übergang, welcher bei einer Temperatur von 40°C einsetzt<sup>150</sup>. Bei Temperaturen ab 55°C wurden nur noch sehr schwache oder gar keine elastischen Filme erhalten, was mit dem Schmelzpunkt des festen Tensids zu erklären ist. Vermutlich spielen sowohl der endotherme Übergang bei 40°C als auch der Schmelzpunkt des festen Span 65 eine Rolle für die Filmbildung.

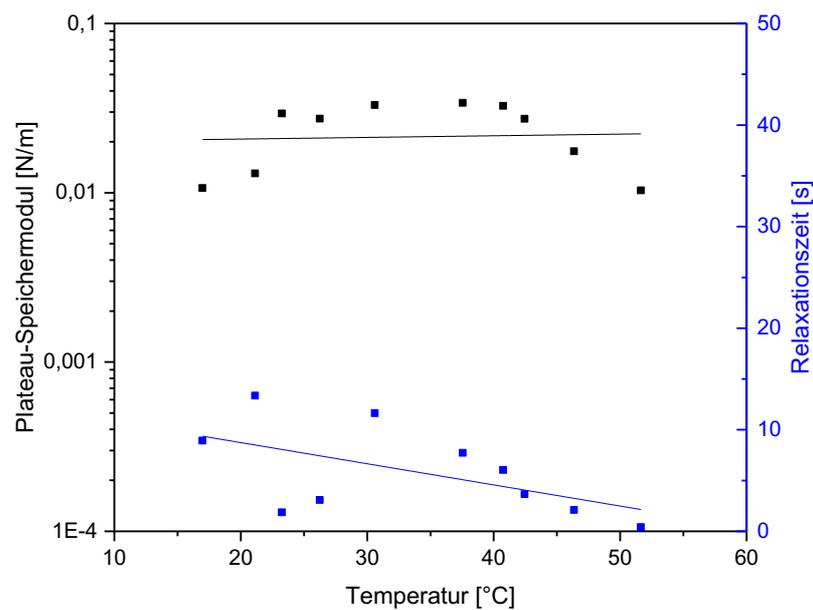


Abbildung 37: Relaxationszeiten und Speichermoduln von Span 65 Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche als Funktion der Temperatur, erhalten aus Oszillationsfrequenztests (20 Moleküle/nm<sup>2</sup>,  $\gamma = 0,1\%$ ).

### Einfluss anorganischer Salze

Die Ausbildung des Grenzflächenfilms lässt sich neben der Temperatur und der Konzentration auch durch die Zugabe verschiedener Salze beeinflussen. Dabei ist zum einen die Wechselwirkung zwischen der polarer Tensidkopfgruppe und Salz denkbar, zum anderen durch das Salz induzierte Löslichkeitseffekte, die sich auf das rheologische Verhalten auswirken<sup>151,152</sup>. BURGESS *et al.* untersuchten den Einfluss von Natriumchlorid auf strukturell verwandte Tensidfilme (Span 20, Span 80, Span 83) an der Öl/Wasser-Grenzfläche und zeigten, dass die Zugabe des Salzes die elastischen Eigenschaften der Filme verändert. Die Verringerung der Löslichkeit aufgrund der Salzzugabe bzw. eines Aussalzeffekts verhindert die intermolekularen Wechselwirkungen in der Grenzfläche und verringert somit den elastischen Schermodul<sup>14</sup>. Bekannt sind ebenfalls sogenannte koagulierte Netzwerkstrukturen, die durch die Wechselwirkung ionischer Tenside mit mehrwertigen Metallsalzen entstehen und elastische Filme bilden. Die Vernetzungspunkte kommen dabei durch ionische Interaktionen zwischen geladener Kopfgruppe und mehrwertigem Kation zustande und lagern sich nach der SMOLUCHOWSKI-Theorie zu einem Netzwerk zusammen<sup>142,153-155</sup>.

In Vorarbeiten konnte festgestellt werden, dass ein Span 65 Film, welcher auf einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung gebildet wurde, einen erhöhten elastischen Modul im Vergleich zum

Referenz-Film ohne Salzzugabe aufweist. Darauf aufbauend wurden verschiedene Chlorid-Salze verwendet und auf ihren Einfluss auf die Netzwirkbildung hin untersucht. Abbildung 38 zeigt Oszillationszeittests bei konstanter Salz- und Tensidkonzentration.

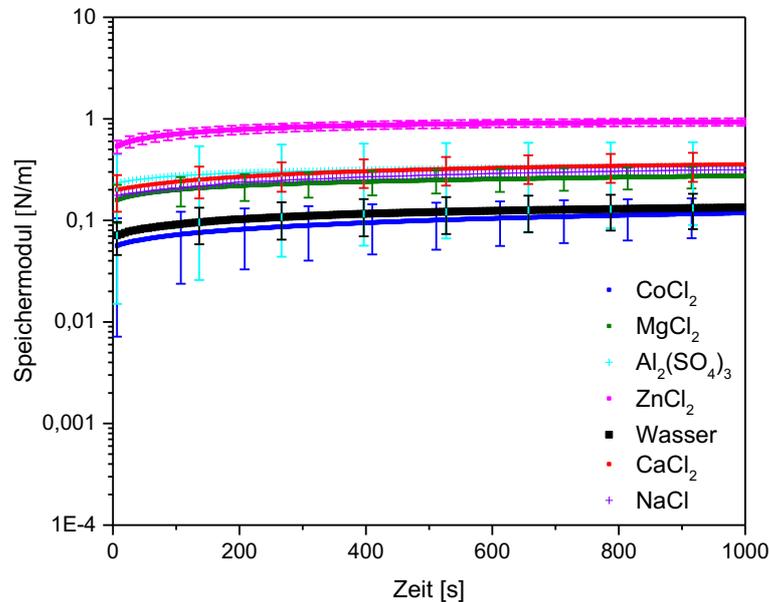


Abbildung 38: Oszillationszeittest von Span 65 an der Grenzfläche 0,1 M Salzlösung/Luft (274 Moleküle/nm<sup>2</sup>,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ , Fehlerbalken für jeden 20. Messwert).

Die Existenz von Cobalt zeigt in Gegenwart des Span 65 Films eine Verringerung der rheologischen Eigenschaften verglichen mit dem Referenzfilm (schwarze Kurve). Calcium, Magnesium und Natrium haben einen deutlichen Einfluss auf die elastischen Membraneigenschaften. Die Zeittests zeigen eine Erhöhung des elastischen Plateaumoduls um etwa 0,1 N/m auf 0,2 bzw. 0,3 N/m in einem Zeitraum von weniger als einer Stunde. Demgegenüber verursacht die Zugabe von Zink oder Aluminium eine sehr starke Erhöhung des Speichermoduls um fast den Faktor 10 auf 1 N/m. Diese Ergebnisse stimmen mit der Annahme überein, dass ein Aussalzeffekt der Grund für die ausgeprägten elastischen Eigenschaften sein könnte. Außerdem passt dies zu dem Verlauf der Isothermen, die auf eine Anlagerung von Magnesium, Zink und Calcium im Grenzflächenfilm schließen lassen. Besonders das Zinksalz, welches von den zweiwertigen Salzen den kleinsten Ionenradius besitzt, hat eine hohe Hydratationsenthalpie und damit eine hohe Wahrscheinlichkeit das Tensid auszusalzen (Tabelle 6). Etwas geringere Hydratationsenthalpien bei ähnlichen Ionenradien sowie Ladungen besitzen Magnesium und Calcium, wodurch sich der etwas geringere elastische Modul erklären lässt<sup>156</sup>. Natrium besitzt gegenüber den anderen Ionen einen hohen Radius in Verbindung mit einer kleineren Ladung sowie einer geringen Hydratationsenthalpie.

Tabelle 6: Übersicht der Ionenradien, Hydratationsenthalpien und Elektronegativitäten der untersuchten Metallkationen.<sup>157,158</sup>

Kation	Ionenradius [Å]	Hydratationsenthalpie [kJ/mol]	Elektronegativität
Al <sup>3+</sup>	0,68	-4665	1,47
Co <sup>2+</sup>	0,79	-2054	1,70
Mg <sup>2+</sup>	0,86	-1921	1,23
Zn <sup>2+</sup>	0,88	-2046	1,66
Ca <sup>2+</sup>	1,14	-1577	1,04
Na <sup>+</sup>	1,16	-406	0,93

Dennoch liegt der Speichermodul in einer ähnlichen Größenordnung wie beim Calcium und Magnesium, obwohl anhand der Druck-Flächen-Isothermen kein Einfluss des Natriums ausgemacht werden konnte. Cobaltchlorid bewirkt als einziges Salz eine Verringerung der elastischen Eigenschaften und scheint die Membranbildung zu hemmen. Dem zugrunde liegen könnte der geringe Ionenradius sowie die hohe Hydratationsenthalpie, welche zu einem vollständigen Aussalzen des Tensids einschließlich der Kopfgruppe führen könnte, wodurch eine membranbildende Anordnung der Amphiphile in der Grenzfläche verhindert ist. Auffallend sind die hohen Fehlerbalken beim Cobalt und Aluminium, die dadurch zu erklären sind, dass beide Metalle auch bei neutralem bis leicht saurem pH-Wert zur Hydroxidbildung neigen, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aufgrund von Konzentrationsschwankungen erschwert<sup>159</sup>.

Ein Koagulationseffekt, der durch die ionische Interaktion von Tensid und Kation erfolgt, ist an dieser Stelle ebenfalls nicht auszuschließen. Allerdings wird dieser Effekt im Vergleich zum Aussalzeffekt als vernachlässigbar betrachtet, da bisherigen Untersuchungen zufolge<sup>154</sup> nur mehrwertige Kationen dazu in der Lage sind, die Tenside zu vernetzen und somit aufsteigend nach der Wertigkeit Natrium den geringsten Modul und Aluminium den höchsten Modul zeigen müsste.

Auch bei der Betrachtung der Oszillationsfrequenztests zeigt sich, dass die Zugabe von Zinkchlorid den größten Einfluss auf die rheologischen Filmeigenschaften hat. Sowohl die Höhe des Speichermoduls als auch die *Cross-Over*-Frequenz weichen stark vom reinen Referenzsystem ab. Die aus der *Cross-Over*-Frequenz erhaltene Relaxationszeit ist in Anwesenheit des Zinkchlorids höher, sodass von wesentlich stabileren intermolekularen Wechselwirkungen ausgegangen werden kann. Diese lassen sich wie zuvor beschrieben durch die leichtere Wechselwirkung aufgrund der Molekülanordnung zurückführen, aber

zusätzlich auch durch eine Wechselwirkung zwischen Tensidkopfgruppe und Metallkation, die die intermolekularen Wechselwirkungen verstärken. Aufgrund der geringen Größe des Zinks ist möglicherweise eine größere Anzahl an Kationen in der Grenzphase zwischen den Tensidmolekülen lokalisiert, sodass die mittlere Relaxation der Bindungspunkte länger dauert. Cobaltchlorid zeigt wie schon im Oszillationszeittest keinen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften, sowohl die Höhe des Speichermoduls als auch die *Cross-Over*-Frequenz sind gleichbleibend. Dies spricht dafür, dass es entweder erst gar nicht zwischen den Molekülen angelagert ist oder dass es nur zu einem Aussalzen des Tensids führt, aber keinerlei Wechselwirkung eingeht. Die anderen Chloride bewirken eine Verringerung der Relaxationszeit, die Bindungen sind durch Anwesenheit der Ionen weniger langzeitstabil.

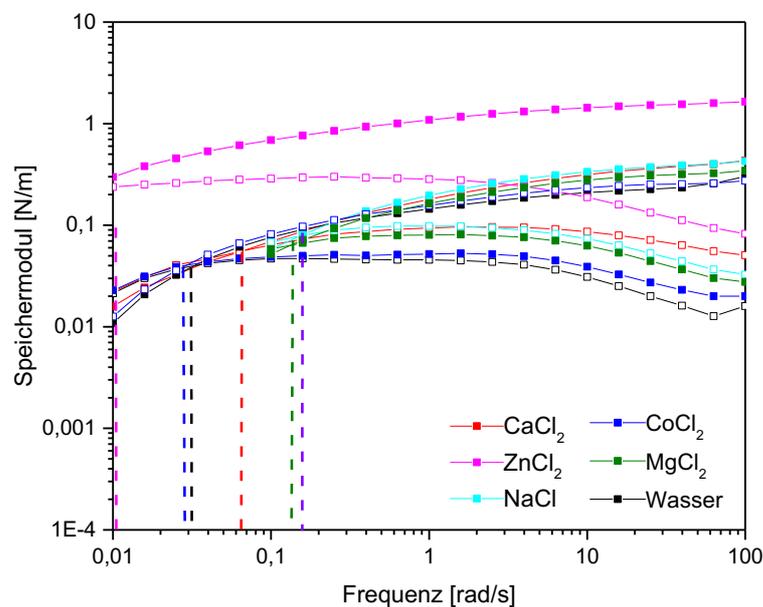


Abbildung 39: Oszillationsfrequenztests für Span 65 Filme mit verschiedenen Salzen (274 Moleküle/nm<sup>2</sup>,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ )

Auch die Oszillationsamplitudentests zeigen, dass Cobaltchlorid den größten Einfluss auf die Eigenschaften des Span-Netzwerks hat. Der linear-viskoelastische Bereich ist hier um fast eine Dekade von 0,1 auf 1 % erhöht, was für eine deutliche Stabilisierung des Films spricht. Auch wenn keine Erhöhung der Elastizität erfolgt, scheint dennoch eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Span und Salz zu existieren, die das Brechen der intermolekularen Bindungen erschwert. Alle anderen untersuchten Salze zeigen nahezu keinen Einfluss auf die Scherstabilität.

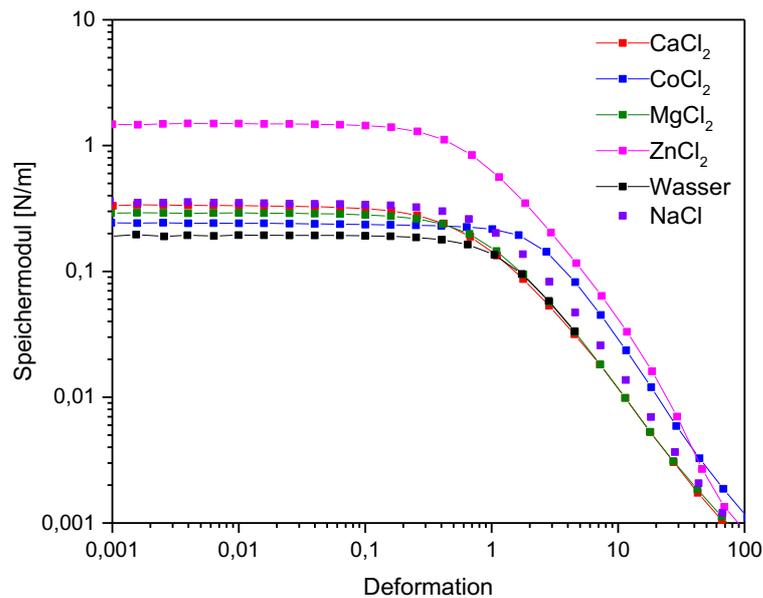


Abbildung 40: Oszillationsamplitudentests für Span 65 Filme mit verschiedenen Salzen ( $274 \text{ Moleküle/nm}^2$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Insgesamt lässt sich daraus schließen, dass zwei primäre Effekte auftreten, wenn Span 65 mit Salzen in Kontakt kommt. Zum einen erfolgt eine Anlagerung der Salzmoleküle zwischen die Tensidgruppen, was vermutlich einen Aussalz-ähnlichen Effekt bewirkt, welcher in einer Unlöslichkeit des Tensids resultiert. Dies würde folglich dazu führen, dass mehr Tensid in der Grenzfläche vorliegt, was alleine jedoch keinen Einfluss auf die Elastizität zeigen dürfte, wie die Untersuchungen an der reinen Wasser/Luft-Grenzfläche im hohen Konzentrationsregime zeigten. Eine Veränderung der elastischen Eigenschaften tritt erst ein, wenn eine aktive Wechselwirkung zwischen Ion und Tensid zustande kommt, die die Bindungsverhältnisse im Netzwerk beeinflusst.

### Vergleich der Tenside

Um weitere Informationen über die Art der Vernetzung zu erhalten, wurden auch die strukturell verwandten Tenside untersucht mit dem Ziel, eine Korrelation zwischen den rheologischen Eigenschaften und der Tensidstruktur zu finden. Abbildung 41 zeigt die entsprechenden Frequenz- und Amplitudentests von Span 60 (eine Stearatgruppe), 65 (drei Stearatgruppen), 85 (drei ungesättigte Stearatgruppen) und reiner Stearinsäure an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Anhand der Frequenztests zeigt sich ein ähnliches Verhalten von Span 60 und Span 65, welche ausschließlich gesättigte Alkylgruppen besitzen.

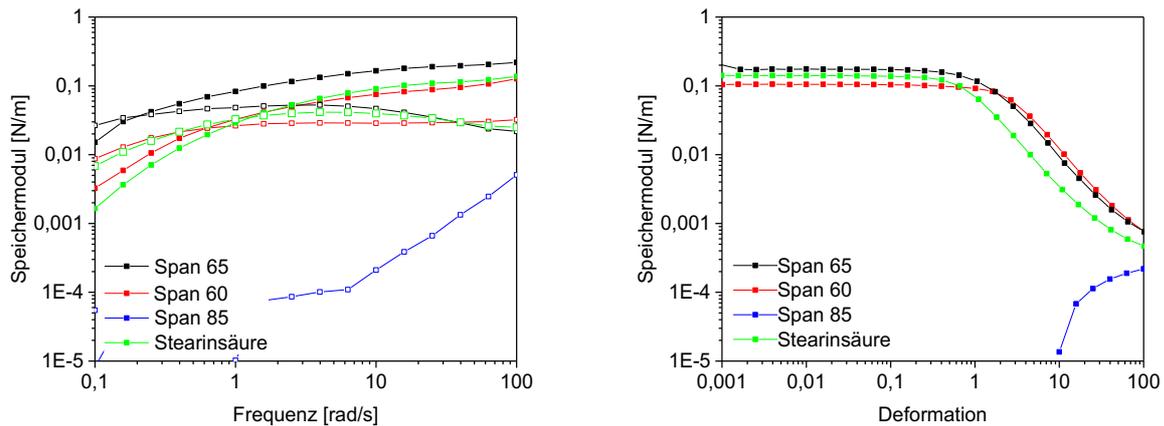


Abbildung 41: Oszillationsfrequenz- und Amplitudentests für verschiedene Tenside ( $\gamma = 0,1\%$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Beide Tenside bilden temporär vernetzte Filme an der Phasengrenzfläche. Interessanterweise kann dieses Vernetzungsverhalten auch für reine Stearinsäure beobachtet werden, woran deutlich wird, dass die Existenz des Zuckerrests keinen maßgeblichen Einfluss hat. Für Stearinsäure ist jedoch eine höhere Konzentration zur Filmbildung notwendig als bei Span 60 und 65. Dies liegt an dem wesentlich geringeren Platzbedarf von etwa  $0,3 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$  gegenüber den  $0,4 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$  von Span 60 und den  $0,6 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$  von Span 65, wodurch zur vergleichbaren Vernetzung eine höhere Molekülzahl an der Phasengrenzfläche notwendig ist. Span 80 und 85 dagegen zeigen keine Scherelastizität. Diese Beobachtung passt gut zu den Ergebnissen der Druck-Flächen-Isothermen, welche die Existenz einer kondensierten Phase nur für die Spans mit den gesättigten Alkylgruppen sowie für Stearinsäure zeigten. Span 65 besitzt mit etwa  $0,2 \text{ N/m}$  die höchste Elastizität, Span 60 und Stearinsäure besitzten mit etwa  $0,1 \text{ N/m}$  eine etwas geringere Elastizität. Dies ist auf die unterschiedliche Anzahl an Stearatgruppen zurückzuführen. Da Span 65 drei Alkylrester besitzt, können hier ausgeprägtere Wechselwirkungen stattfinden, die eine höhere Elastizität verursachen. Der Faktor 2, mit dem sich die elastischen Moduln unterscheiden, entspricht etwa dem Faktor 2, mit dem sich der Flächenbedarf von Stearinsäure und Span 65 unterscheidet.

Da zwischen Span 60 und Stearinsäure kaum ein Unterschied zu erkennen ist, jedoch aber zu Span 65 und Span 85, können Rückschlüsse zwischen der chemischen Struktur und ihrer Fähigkeit zur Filmbildung geschlossen werden. Zum einen scheint die Alkylkette der entscheidende Faktor für die Elastizität zu sein, die Zuckergruppe selbst hat nahezu keinen Effekt. Die Alkylketten des Span 80 und 85 besitzen die gleiche Anzahl an Kohlenstoffatomen, unterscheiden sich jedoch in ihrer Geometrie und dem sterischen Anspruch, was durch die Anwesenheit der Doppelbindungen zustande kommt. Anhand der Isothermen konnte bereits

gezeigt werden, dass hier kein dicht gepackter Zustand der Moleküle möglich ist, wodurch eine Netzwerk-bildende Wechselwirkung der Moleküle nicht möglich ist. Dass dafür vermutlich intermolekulare Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Bindungen verantwortlich sind, wurde bereits anhand des Cox-Merz-Plots deutlich. Eine reine Entanglement-Vernetzung würde vermutlich keinen Unterschied zwischen gesättigten und ungesättigten Gruppen zeigen. Den Effekt der reinen Kettenlänge auf das Phasenverhalten von einkettigen Span 20, 40, 60 und 80 wurde bereits von PELTONEN *et al.* vorgestellt und zeigte eine deutliche Abhängigkeit. Der Oberflächendruck stieg mit zunehmender Kettenlänge. Span 40 und 60 zeigten dabei eine bessere Komprimierbarkeit und das Erreichen eines kondensierten Zustands, während dies für Span 20 und 80 nicht beobachtet werden konnte. Bei Span 20 konnte dies auf die erhöhte Wasserlöslichkeit zurückgeführt werden, während Span 80 aufgrund des chemischen Aufbaus keine Komprimierung zuließ.<sup>23</sup>

### Einfluss der Ölphase

Dazu wurden Oszillationszeittests bei definierter Tensidkonzentration durchgeführt (Abbildung 42).

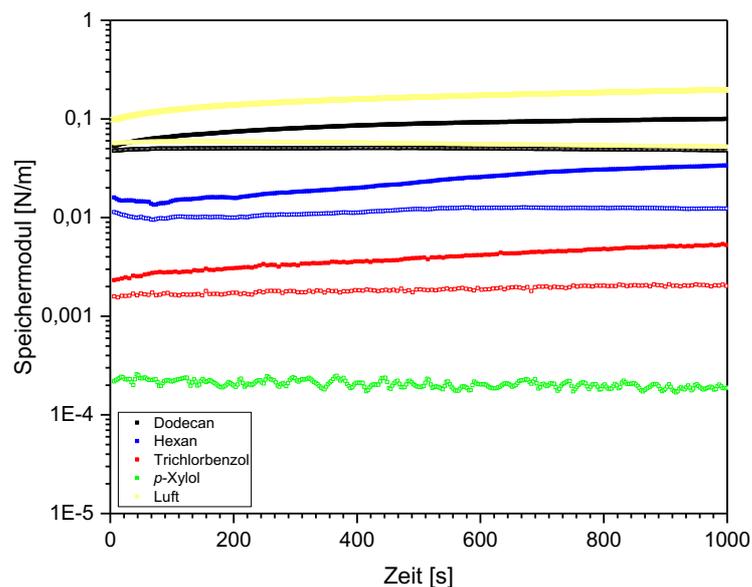


Abbildung 42: Oszillationszeittests von Span 65 an der Wasser/Öl-Grenzfläche für verschiedene Ölphasen ( $270 \text{ Moleküle/nm}^2$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

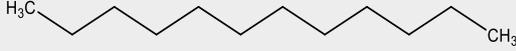
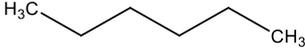
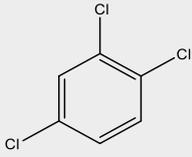
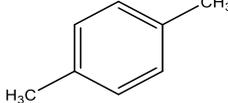
Aus Abbildung 42 wird ersichtlich, dass die Anwesenheit von Ölen insgesamt einen Einfluss auf die Filmbildung hat. Dies war zu erwarten, da die Ölmoleküle sterisch oder chemisch mit den Tensidmolekülen wechselwirken könnten. Es liegt eine veränderte Filmstruktur vor, sobald sich die Ölmoleküle zwischen den Alkylketten des Spans befinden. Dadurch verändert

sich der Platzbedarf des gesamten Moleküls, was wiederum die Wechselwirkungen und damit die elastischen Eigenschaften des Films mindern kann. Im Vergleich der verwendeten Öle ist zu erkennen, dass *n*-Dodecan im Vergleich zur reinen Luft-Grenzfläche einen sehr geringen Einfluss auf die elastischen Eigenschaften des Grenzflächenfilms hat. Die elastischen Moduln sind näherungsweise gleich, sodass davon ausgegangen werden kann, dass nur eine geringfügige Interaktion besteht. Da es sich beim Dodecan um eine einfache Kohlenstoffkette handelt, ist auch im Falle einer Anlagerung im Film keine starke Vergrößerung der Span-Abstände zu erwarten. (1,2,4)-Trichlorbenzol und *n*-Hexan hingegen zeigen eine deutlichere Verringerung des elastischen Speichermoduls. Bei *n*-Hexan verringert sich der Speichermodul etwa um Faktor 10 von 0.1 N/m auf ca. 0.03 N/m, bei (1,2,4)-Trichlorbenzol um Faktor 40 auf ca. 0.005 N/m. Bei der Verwendung von *p*-Xylol konnte keine Netzwerkbildung beobachtet werden.

Die wesentlichen Faktoren, die relevant für den Lösungsmiteleinfluss erscheinen, sind die Struktur bzw. der räumliche Anspruch der Lösungsmittelmoleküle, sowie jeweils die Löslichkeiten von Wasser und Tensid im Öl. Da die Bildung des elastischen Tensidfilms auf die Wechselwirkung der Moleküle an der Grenzfläche zurückgeführt wird, stellt der sterische Anspruch des verwendeten Lösungsmittels einen wichtigen Einfluss dar. Sowohl *n*-Dodecan als auch *n*-Hexan haben einen geringen Platzbedarf und werden die Wechselwirkung der Tenside nicht wesentlich behindern, da sie sich zwischen die einzelnen Tensidmoleküle legen können. Die aromatischen Lösungsmittel, wie *p*-Xylol und (1,2,4)-Trichlorbenzol dagegen sind vermutlich zu groß um eine starre Anordnung der Span-Moleküle zu ermöglichen und hemmen damit die intermolekularen Kräfte.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Wasserlöslichkeit des verwendeten Öls. Tabelle 8 zeigt eine Übersicht der verwendeten Öle und deren Wasserlöslichkeiten. Besonders *p*-Xylol weist im Vergleich zu den anderen Ölen eine verhältnismäßig hohe Wasserlöslichkeit auf, die möglicherweise die Bildung einer definierten Grenzfläche und damit die Filmbildung erschwert. (1,2,4)-Trichlorbenzol ist strukturell ähnlich, jedoch weniger wasserlöslich und könnte daher die Filmbildung weniger hemmen. Es wurde zusätzlich ein Gemisch aus *n*-Dodecan und (1,2,4)-Trichlorbenzol verwendet, da diese Zusammensetzung für spätere Messmethoden relevant war. Hierbei zeigt sich ein vernachlässigbarer Einfluss im Vergleich zum reinen *n*-Dodecan.

Tabelle 7: Übersicht der verwendeten Ölphasen.

Öl	Strukturformel	Löslichkeit [mg/L]
<b>n-Dodecan</b>		unlöslich
<b>n-Hexan</b>		10
<b>(1,2,4)-Trichlorbenzol</b>		19-30
<b>p-Xylol</b>		200

Um zu überprüfen, ob die Moleküle oberhalb der Konzentration, die zur Monoschicht-Bildung notwendig ist, in der Bulkphase vorliegen oder ebenfalls an der Grenzfläche adsorbieren und Multischichtstrukturen bilden, wurden die Ölphasen nach der Netzwerkbildung entnommen und ihre Grenzflächenspannung gemessen. Daraus ging hervor, dass keine grenzflächenaktiven Substanzen mehr im Öl gelöst sind. Dafür lassen sich zwei Ursachen diskutieren. Entweder sind alle Tenside an der Grenzfläche adsorbiert oder die Tenside der Bulkphase aggregieren zu festen Kondensaten. Im Verlauf der Arbeit wird sich zeigen, dass letzteres bestätigt werden konnte und eine zunehmende Membrandicke im Öl mit zunehmender Tensidkonzentration nicht beobachtet wurde.

### Einfluss der Konzentration

Ein Konzentrationseinfluss wird wie bereits an der Wasser/Luft-Grenzfläche anhand der rheologischen Ergebnisse deutlich. Im Gegensatz zur reinen Wasseroberfläche muss hier allerdings die Diffusionszeit der Tensidmoleküle an die Grenzfläche berücksichtigt werden, die zu einem sichtbaren Zeiteffekt der Messungen führt, sodass niedrige Konzentrationen eine wesentlich längere Netzwerkbildungsdauer zeigen als hohe Konzentrationen. Es wurde also vor jeder Messung ein Zeittest durchgeführt, bis ein Plateauwert der Moduln festgestellt wurde. Die Frequenztests wurden jeweils nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes durchgeführt und sind für die untersuchten Konzentrationen in Abbildung 43 dargestellt. Wie bei der Wasser/Luft-Grenzfläche ist eine Abhängigkeit des elastischen Speichermoduls und der Relaxationszeit von der Konzentration zu erkennen.

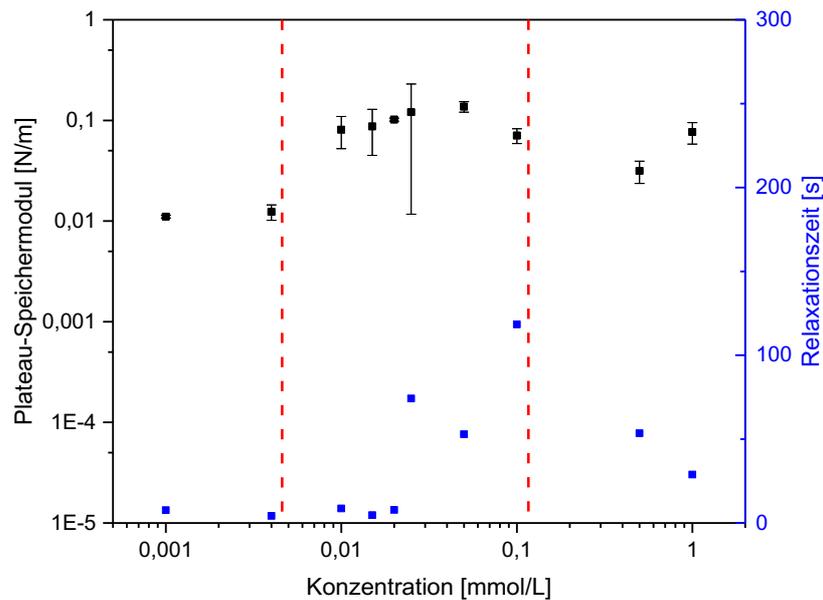


Abbildung 43: Plateau-Speichermodul und Relaxationszeit von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Die Mindestkonzentration zur Detektion eines Films betrug  $0,001 \text{ mmol/L}$ , was umgerechnet einer Grenzflächenbedeckung von  $2 \text{ Molekülen/nm}^2$  entspricht. Aufgrund der geringen Konzentration sind die Messungen hierbei allerdings deutlich schlechter reproduzierbar. Im Falle des Wasser/Öl-Systems wurde erwartet, dass es sich um ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht handelt, wodurch ein kontinuierlicher konzentrationsabhängiger Anstieg der Elastizität erfolgen müsste. Tatsächlich ist der Verlauf aber ähnlich dem der reinen Wasser/Luft-Grenzfläche, indem ein relativ abrupter Übergang bei einem Konzentrationswert von  $0,004 \text{ mmol/L}$  (entspricht  $10 \text{ Molekülen/nm}^2$ ) erfolgt. Die Tenside werden nach der Adsorption an der Grenzfläche gehalten, sodass eine Desorption nicht mehr erfolgen kann. Diese Annahme wird bei den Untersuchungen der hängenden Tropfen und Kapseln diskutiert. Das Span 65 wird durch den Kontakt mit der Wassergrenzfläche unlöslich und reichert sich daher in der Phasengrenzfläche an, bis diese vollständig belegt ist. Übriges Tensid aggregiert irreversibel in der Bulkphase. Dies kann dadurch belegt werden, dass an der reinen Öl/Luft-Grenzfläche keinerlei Grenzflächenelastizität vorliegt.

Der Schwellenwert bei  $0,004 \text{ mmol/L}$  ( $10 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) ist jedoch höher als der Schwellenwert, welcher an Wasser/Luft erhalten wurde ( $2 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) und als Übergang zur elastischen Monolage interpretiert wurde. Dennoch ist es wahrscheinlich, dass es sich um den gleichen Mechanismus handelt und die Verschiebung nur auf einen vergrößerten Platzbedarf der Moleküle durch die Existenz des Öls zurückzuführen ist. Dies ist gut zu verstehen, wenn man beachtet, dass die Ölmoleküle den Abstand der Span-Moleküle

vergrößern können, indem sie sich zwischen den Ketten anlagern. Dieser Effekt ist zwar, wie zuvor beschrieben, für das Dodecan am geringsten, jedoch erkennbar. Nach dem Übergangsbereich sorgt eine weitere Konzentrationserhöhung für einen weitestgehend konstanten Elastizitätsmodul. Erst bei sehr hohen Konzentrationen ab 0,1 mmol/L ist wieder eine Verringerung der Moduln sichtbar, die mit dem Wachstum der Bulkaggregate und einer dadurch zustande kommenden Viskositätsänderung zusammenhängen könnte. Die Relaxationszeiten des Wasser/Öl-Systems sind insgesamt höher als die des Wasser/Luft-Systems und spiegeln ebenfalls die beiden beobachteten Übergänge bei 0,004 und 0,1 mmol/L wieder. Die geringere Relaxationsfähigkeit ist vermutlich auf die Existenz der Ölmoleküle zurückzuführen, welche die Komplexität der Filmstruktur erhöhen. Insgesamt folgt der Verlauf dem der Schermoduln und korreliert eine höhere Relaxationszeit mit einer höheren Scherelastizität. Abbildung 44 zeigt den Verlauf des linear-viskoelastischen Bereichs in Abhängigkeit der Konzentration.

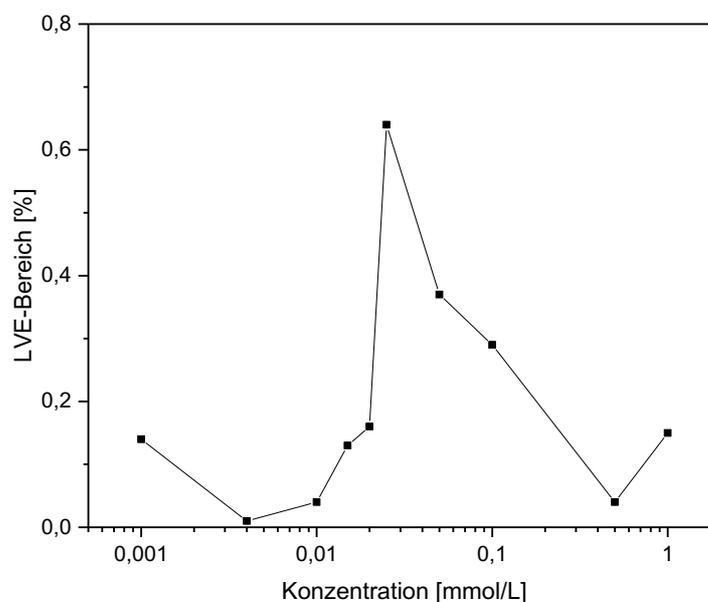


Abbildung 44: Verlauf des linear-viskoelastischen Bereichs als Funktion der Konzentration,, ermittelt aus dem Oszillationsamplitudentest ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Beim Wasser/Luft-System ist der LVE Bereich bei Konzentrationen unterhalb des Schwellenwerts geringer, was auch hier beobachtet wird. Daran zeigt sich deutlich, dass die Struktur des Films eine andere ist, sobald dieser kritische Konzentrationswert von 2 bzw. 10 Molekülen/nm<sup>2</sup> erreicht ist. Sehr hohe Konzentrationen vermindern die Filmelastizität sowie den LVE Bereich ebenfalls.

### 5.1.2 Druck-Flächen-Isothermen

Um das Grenzflächenverhalten der Tensidmoleküle und den Prozess der Filmbildung genauer zu untersuchen, wurden Druck-Flächen-Isothermen aufgenommen, die die Veränderung des durch die Anwesenheit des Tensids wirkenden Oberflächendrucks in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Fläche darstellen. Für Span 65 zeigt der Oberflächendruck  $\Pi$  den folgenden Kurvenverlauf. Die Isotherme zeigt ein *Lift-Off* ab einer Fläche von etwa  $0,8 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ . Dort findet der Übergang zum flüssig-expandierten Zustand statt. Bei einer Fläche von etwa  $0,6 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$  wird ein Wendepunkt im Graphen sichtbar, der den Phasenübergang vom flüssig-expandierten zum flüssig-kondensierten Bereich darstellt. Der Oberflächendruck beträgt an dieser Stelle etwa  $22 \text{ mN/m}$ .

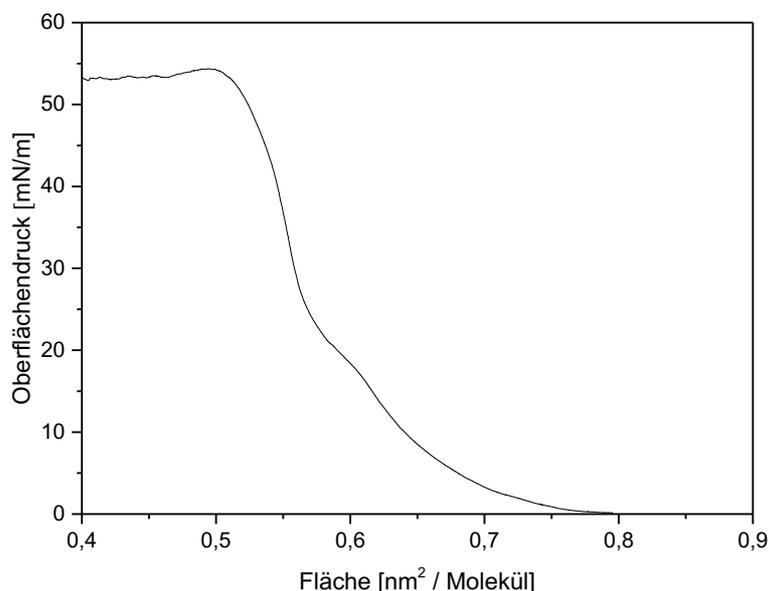


Abbildung 45:  $\Pi$ -A-Isotherme von Span 65 (Kompressionsrate  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

Darauf folgt ein Bereich mit größtem Anstieg, in dem die Moleküle einen zunehmend kristallinen Zustand einnehmen. Dieser resultiert wiederum in den zuvor gezeigten viskoelastischen Eigenschaften des Span-Films, welche durch die intermolekularen Wechselwirkungen erzeugt werden. Ab einem Filmdruck von  $53 \text{ mN/m}$  und einer Fläche von  $0,5 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$  kommt es zum Kollaps. Aus dem Bereich des maximalen Anstiegs des Oberflächendrucks lässt sich der Platzbedarf pro Molekül in seiner dichtesten Packung ermitteln. Er beträgt für das Span 65 etwa  $0,68 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ . Bei weiterer Verringerung der Fläche reißt der monomolekulare Film, was in einem Abfall des Drucks deutlich wird. Ab diesem Punkt bilden sich möglicherweise multimolekulare Schichten aus.

Der Effekt der Viskoelastizität des Span 65 Films wird ebenfalls in Hysteresemessungen deutlich. Dabei wird der Film nach der Kompression bis zu einem definierten Druck, welcher vor dem Kollaps liegt, erneut expandiert und in weiteren Zyklen komprimiert. Abbildung 46 zeigt exemplarisch den Verlauf einer Hysteresemessung.

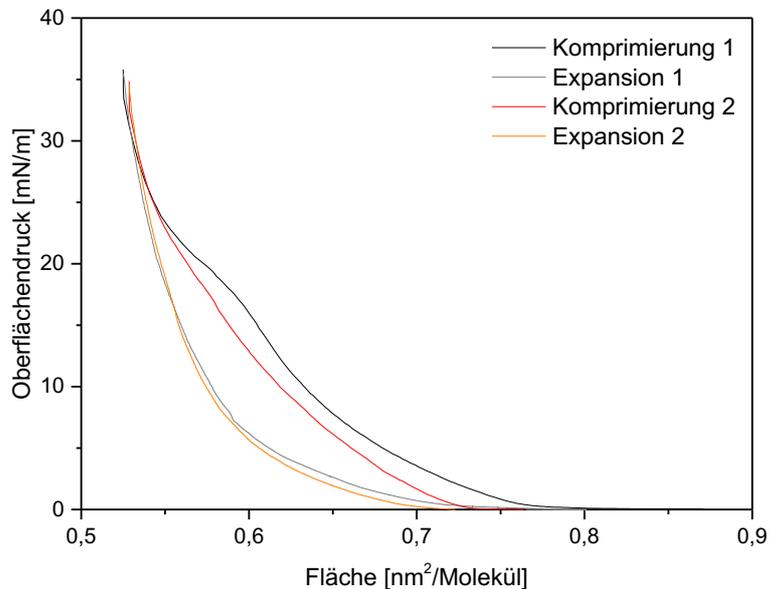


Abbildung 46: Hysteresemessung des Oberflächendrucks von Span 65 bei Raumtemperatur.

Es ist ersichtlich, dass nach der Kompression eine veränderte Filmstruktur vorliegt. Im Zuge der Verringerung der zur Verfügung stehenden Oberfläche nehmen die Moleküle eine zunehmend dicht gepackte Orientierung an, die auf ihrer gegenseitigen Wechselwirkung basiert und eine starke Kompression ermöglicht. Bei erneuter Expansion bleiben diese Wechselwirkungskräfte bestehen und resultieren in einem Aufbrechen der festen Fragmente, was jedoch nicht zu einer Reorientierung der Tensidmoleküle in einen expandierten Zustand führt. Da die Viskoelastizität des Span 65 Films mit einer Relaxationsfähigkeit einhergeht, wurden die Hysteresekurven in Abhängigkeit der Kompressionsgeschwindigkeit untersucht. Aus den rheologischen Untersuchungen ergaben sich Relaxationszeiten im Bereich von weniger als einer Minute. Eine ausreichend kleine Kompressionsrate müsste also die Elastizität des Films vernachlässigbar machen. Abbildung 47 zeigt Hysteresekurven mit Kompressionsraten von 5 bis 40 cm<sup>2</sup>/min.

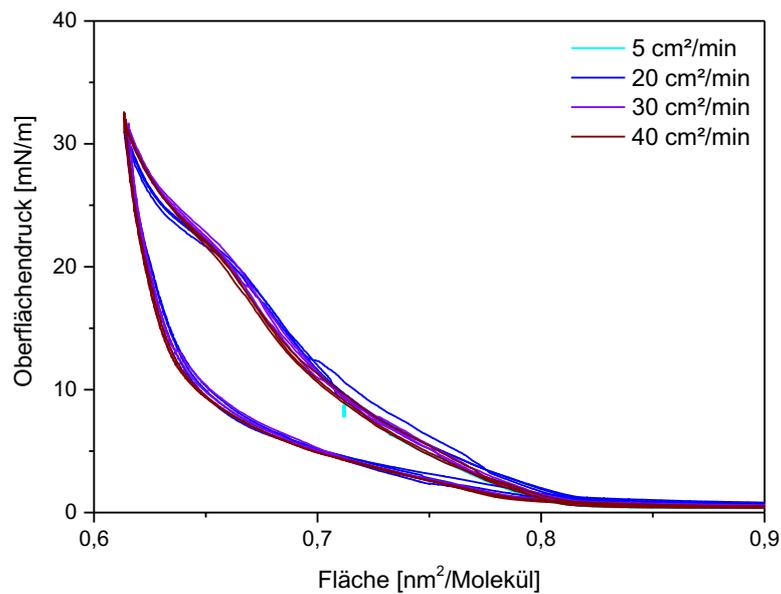


Abbildung 47: Hysteresekurven eines Span 65 Films bei unterschiedlichen Kompressionsraten.

Ein Effekt lässt sich nicht aus den Auftragungen entnehmen, es ist lediglich eine Tendenz zu erkennen, dass die Erhöhung der Geschwindigkeit eine leichte Erhöhung der Hysterese bzw. einen etwas stärkeren Abfall der Expansionskurve zur Folge hat. Mit dem verwendeten Langmuir-Trog konnten Geschwindigkeiten kleiner als  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$  nicht zuverlässig verwendet werden. In kleineren Geschwindigkeitsbereichen wäre es allerdings denkbar, den Einfluss der Bindungsrelaxationen zu sehen.

Eine charakteristische Größe, die sich aus den Druck-Flächen-Isothermen bestimmen lässt, ist der statische Elastizitätsmodul oder Kompressionsmodul  $K^{26,160}$ :

Gleichung 5.3. 
$$K_{stat} = - \left( \frac{d\pi}{d \ln A} \right)$$

Dieser lässt sich durch Differenzierung der Druck-Flächen-Isothermen erhalten und ist in Abbildung 48 als Funktion der molekularen Fläche für Span 65 gezeigt.

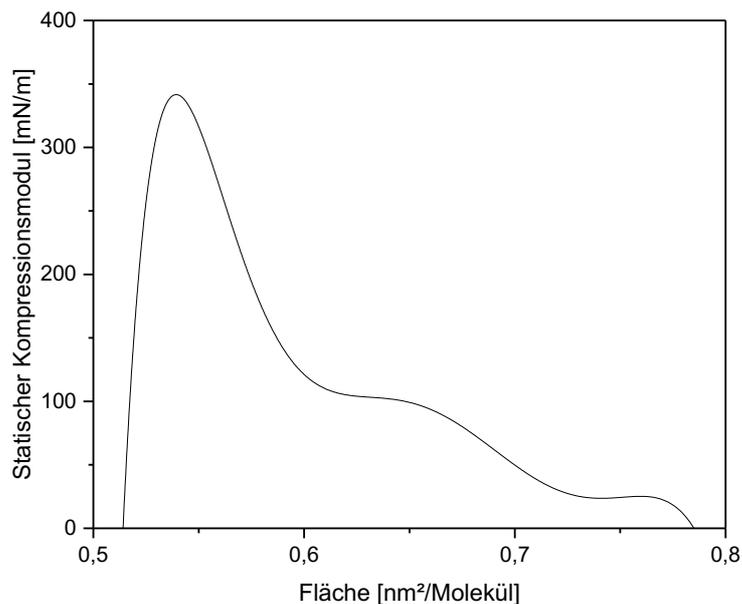


Abbildung 48: Verlauf des statischen Kompressionsmoduls, berechnet aus der  $\Pi$ -A-Isotherme, von Span 65 als Funktion der Fläche.

Der Kurvenverlauf zeigt ein Maximum des Kompressionsmoduls von 0,33 N/m bei einer Fläche von 0,54 nm<sup>2</sup> pro Molekül, was einer Oberflächenkonzentration von etwa 1,9 Molekülen/nm<sup>2</sup> entspricht. Im Vergleich mit den 2D-scherrheologischen Messungen mit einem Speichermodul von etwa 0,1 N/m ist er etwas höher, was möglicherweise mit der Kompression des Films auf dem Langmuir-Trog zu erklären ist. Die elastischen Eigenschaften des Films werden auf die Kombination aus festen Schollen und flexiblen Schaumstrukturen zurückgeführt, was im Kapitel der Brewster-Winkel-Mikroskopie noch näher beschrieben wird. Durch die Kompression am Langmuir-Trog werden die Tensidschollen stark zusammengeschoben und die fluide Phase verdrängt, was einen Anstieg der Elastizität im kondensierten Bereich erklären könnte.

Ein zweites, geringeres Maximum von 0,1 N/m ist bei einer Fläche von 0,65 nm<sup>2</sup> pro Molekül (1,5 Moleküle/nm<sup>2</sup>) zu erkennen. Bei dieser Konzentration ist in den rheologischen Messungen ebenfalls eine Verringerung des Moduls beobachtet worden. Er liegt mit 0,06 N/m in derselben Größenordnung wie der Kompressionsmodul. Bei einer Fläche von 0,76 nm<sup>2</sup> pro Molekül (1,3 Molekülen/nm<sup>2</sup>) kann ein geringer Modul von 0,03 N/m ermittelt werden. Verglichen mit der Druck-Flächen-Isotherme liegt dieser Wert deutlich im expandierten Phasenzustand, sodass die sehr geringe Elastizität zu erwarten war. Auch in den rheologischen Messungen liegt bei einer Konzentration von 1,3 Molekülen/nm<sup>2</sup> ein sehr geringer Schermodul von 0,05 N/m vor, was die gute Übereinstimmung zeigt.

### Einfluss der Temperatur

Abbildung 49 zeigt den Verlauf der Druck-Flächen-Isotherme von Span 65 im Temperaturbereich von 10-30°C. Aufgrund der Verdampfungsrate der großen Wasseroberfläche des Langmuir-Trogs waren Messungen bei höheren Temperaturen als 30°C nicht zuverlässig möglich.

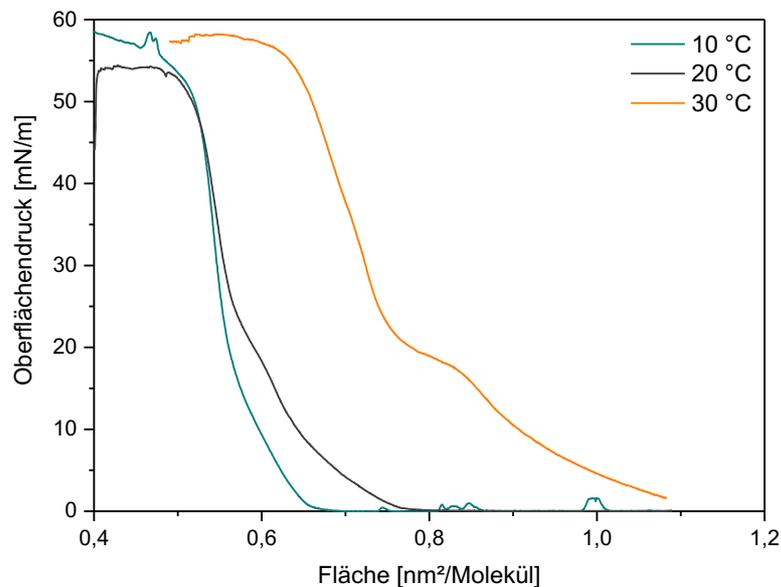


Abbildung 49: Verlauf des Oberflächendrucks von Span 65 bei verschiedenen Temperaturen.

Wie bereits zuvor gezeigt erfolgt ein *Lift-Off* des Oberflächendrucks bei Raumtemperatur (schwarze Kurve) bei etwa 80 Å/Molekül sowie ein Phasenübergang von flüssig-expandiert zu flüssig-kondensiert bei ca. 60 Å/Molekül. Der molekulare Platzbedarf beträgt ebenfalls etwa 58 Å/Molekül. Eine Verringerung der Temperatur auf 10°C (blaue Kurve) resultiert in einer Verschiebung des *Lift-Offs* zu einer kleineren Fläche von etwa 65 Å/Molekül. Um einen messbaren Oberflächendruck, also einen *Lift-Off*, zu erhalten, müssen die Moleküle aus dem gasanalogen Zustand heraus miteinander in Wechselwirkung treten, was eine strukturierte Anordnung in der Oberfläche bedingt. Diese Anordnung erfolgt leichter bei geringeren Temperaturen, da in diesem Fall die allgemeine Molekularbewegung verringert ist. Der charakteristische Phasenübergang ist bei einer Temperatur von 10°C nahezu nicht mehr sichtbar. Die Moleküle scheinen eine sofortige Anordnung einer kondensierten Phase anzustreben. Auch dies ist auf verringerte Molekularbewegungen zurückzuführen, welche die Orientierung der Moleküle hin zu einer erhöhten Packungsdichte fördern. Der Kollapsunkt ist vergleichbar für beiden Temperaturen und der Platzbedarf pro Molekül entsprechend bei 58 Å/Molekül. Demgegenüber führt eine Erhöhung der Temperatur auf 30°C zu einer starken Erhöhung des Platzbedarfs auf fast 80 Å/Molekül. Die Bewegung der Moleküle, insbesondere

der Alkylketten, ist bei hohen Temperaturen begünstigt. Daraus resultiert ebenfalls ein erhöhter Platzbedarf des einzelnen Span 65 Moleküls, da keine hohe Packungsdichte erzielt werden kann. Auch der *Lift-Off* passiert deutlich früher bei etwa  $110 \text{ \AA}/\text{Molekül}$ , da die Ketten wesentlich früher in Wechselwirkung treten und ein Filmdruck messbar ist. Auffallend ist zudem, dass der Wendepunkt des Graphen, welcher den Phasenübergang repräsentiert, ausgeprägter ist als bei den geringeren Temperaturen. Die erhöhte Molekülbeweglichkeit verzögert den Prozess der Kettenorientierung, die mit der Bildung des flüssig-kondensierten Zustandes einhergeht.

Vergleichend ist in Abbildung 50 der Oberflächendruck des nicht-viskoelastischen Span 85, ebenfalls bei  $10\text{-}30^\circ\text{C}$ , gezeigt.

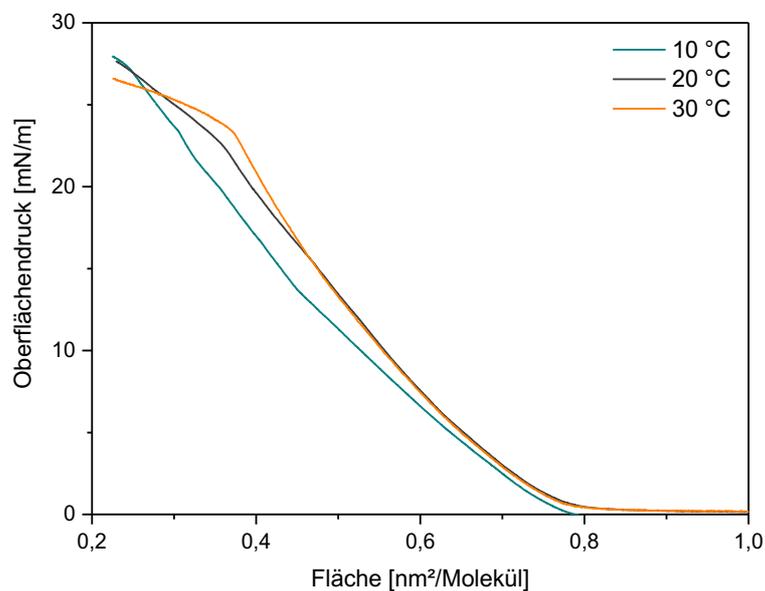


Abbildung 50: Verlauf des Oberflächendrucks von Span 85 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Es ist deutlich, dass die Kurven aller Temperaturen nahezu identisch verlaufen. Der *Lift-off* erfolgt bei einer Fläche von etwa  $80 \text{ \AA}/\text{Molekül}$ . In Übereinstimmung mit der rheologischen Charakterisierung der Span-Filme lässt sich dies auf die verringerten intermolekularen Wechselwirkungen zurückführen. Aufgrund der chemischen Struktur und des sterischen Anspruchs der ungesättigten Alkylgruppen ist keine dichte Packung des Molekülfilms zu einem kondensierten Zustand möglich, weshalb auch kein Phasenübergang wie beim Span 65 zu beobachten ist. Der Verlauf der Isothermen ist daher identisch, eine Erhöhung der Temperatur zeigt ausschließlich eine leichte Erhöhung des Platzbedarfs aufgrund erhöhter Molekülbewegungen.

### Einfluss anorganischer Salze

Aus den 2D-scherrheologischen Messungen wird ersichtlich, dass die Zugabe bestimmter Kationen einen Einfluss auf die Elastizität des Films haben kann. Anknüpfend an diese Ergebnisse sind in Abbildung 51 die Langmuir-Isothermen eines Span 65 Films unter Zugabe des jeweiligen Chloridsalzes von Natrium, Calcium, Magnesium und Zink gezeigt.

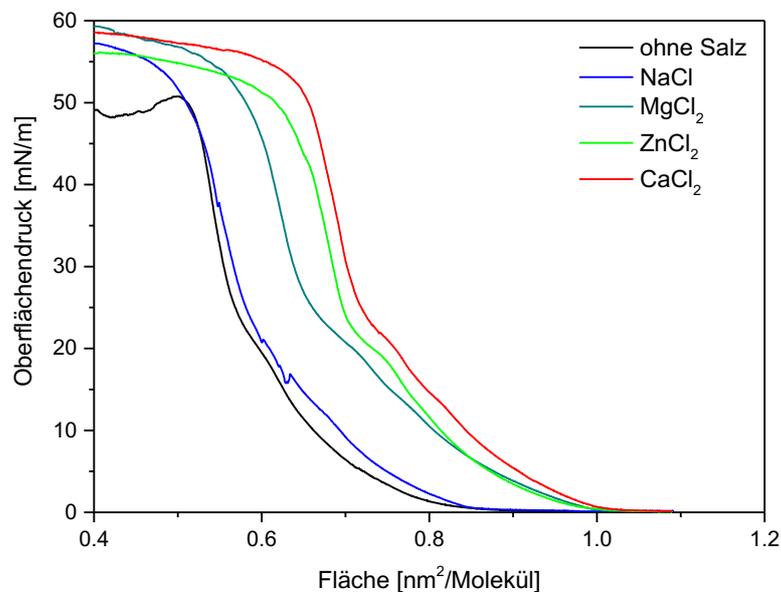


Abbildung 51: Verlauf des Oberflächendrucks von Span 65 unter Zugabe verschiedener Salze.

Aus den Isothermen wird eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Scherrheologie deutlich, die im Hinblick auf eine Erhöhung der Filmelastizität einen Trend von Natrium über Magnesium und Zink hin zu Calcium zeigen. Die Zugabe von NaCl in die Bulkphase, auf welcher der Span 65 Film gebildet wird, hat kaum eine Änderung des Verlaufs des Oberflächendrucks zur Folge. Der *Lift-Off* findet wie bei einem reinen Film ohne Salzzugabe bei etwa  $75\text{-}80 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$  statt. Der Wendepunkt im Bereich des Phasenübergangs von flüssig-expandiert zu flüssig-kondensiert ist sichtbar, allerdings weniger ausgeprägt. Der Platzbedarf eines Span Moleküls beträgt auch in Anwesenheit des NaCl-Salzes etwa  $63 \text{ Moleküle}/\text{nm}^2$ . Ein möglicher Erklärungsansatz ist die Stellung der Salze in der Hofmeisterreihe<sup>161,162</sup>. Natrium ist ein kosmotropes Kation und lagert sich daher vermutlich nicht zwischen den Kopfgruppen der Tenside an, was wiederum zu einem unveränderten Platzbedarf gegenüber dem reinen Film führt. Eine analoge Messung mit Magnesium- statt Natriumchlorid, welches weniger kosmotrop ist, zeigt einen veränderten Kurvenverlauf. Der *Lift-Off* erfolgt bereits bei einer Fläche von etwa  $100 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ , der expandierte Bereich erstreckt sich über einen größeren Bereich. Der Platzbedarf erhöht sich durch die Anwesenheit der Ionen auf etwa  $71 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$ . Einen ähnlichen Effekt hat die Verwendung

von Zinkchlorid. Der Anfangsbereich sowie der *Lift-Off* ist vergleichbar mit dem des Magnesiumchlorids, allerdings erfolgt der Phasenübergang flüssig-expandiert zu flüssig-kondensiert wesentlich früher zwischen 70 und 80 Å<sup>2</sup>/Molekül und der Platzbedarf eines einzelnen Moleküls erhöht sich auf 75 Å<sup>2</sup>/Molekül. Den größten Einfluss auf das Phasenverhalten des Span-Films zeigt das Calciumchlorid. Hier erhöht sich der Platzbedarf auf 76 Å<sup>2</sup>/Molekül. Calcium gilt als chaotrop und lagert sich vermutlich zwischen den Kopfgruppen an, sodass es zum erhöhten Platzbedarf kommt, der sich in der Isotherme widerspiegelt. AROTI *et al.* untersuchten den Einfluss verschiedener Natriumsalze auf den Verlauf der Druck-Flächen-Isotherme des Lipids DPPC und konnten eine generelle Erhöhung des Oberflächendrucks für alle Additive feststellen. Außerdem unterstützten die Salze die Existenz der flüssig-kondensierten Phase, was beides mit den Ergebnissen der Span 65 Experimente übereinstimmt. Obwohl der Verlauf der Isothermen insgesamt ähnlich ist, ist erkennbar, dass der Phasenübergang von flüssig-kondensiert zu flüssig-expandiert unter Zugabe der Salze ausgeprägter ist. Natriumchlorid zeigte bei AROTI *et al.* einen sehr geringen Effekt, was auch für das Span 65 beobachtet werden konnte<sup>164</sup>.

Dass die Anwesenheit der Salze die enge Anordnung und leichte Komprimierbarkeit der Tensidmoleküle hindert, spricht zunächst nicht für eine Erhöhung der Elastizität des Span 65 Films, welcher durch intermolekulare Wechselwirkungen zustande kommt. Ein vergrößerter Abstand der Moleküle würde zu einer Abnahme der Bindungsstärke und damit zu einem verringerten elastischen Modul führen. Da jedoch das System aus Span 65 und Calciumchlorid, welches den höchsten Platzbedarf in den Isothermen zeigt, die höchste Elastizität besitzt, muss eine anziehende Wechselwirkung zwischen Tensid und Ion vorliegen. Das Kation lagert sich aufgrund ionischer Wechselwirkungen zwischen den Tensid-Kopfgruppen an und dient somit als Vernetzereinheit zwischen den einzelnen Span-Molekülen. Aus dieser Vorstellung resultiert auch die Betrachtung des Platzbedarfes, welcher mit zunehmendem Ionenradius des betrachteten Kations zunimmt. Ca<sup>2+</sup> vergrößert den Platzbedarf eines Tensidmoleküls um etwa 13 Å auf 76 Å<sup>2</sup>/Molekül, der reine Ionenradius beträgt 1 Å. Es liegen daher vermutlich Schichten vor, aufgebaut aus den Tensiden und mehreren angelagerten Kationen (Abbildung 52).

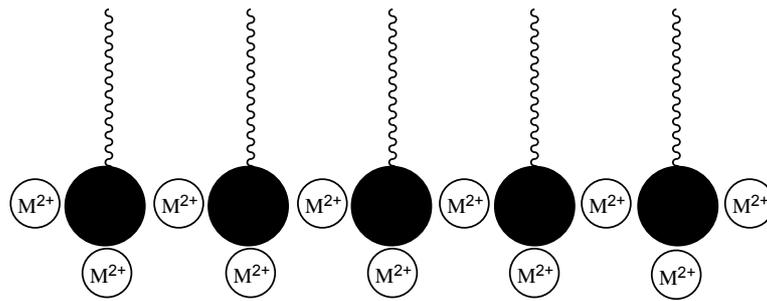


Abbildung 52: Schematische Darstellung eines Span 65 Films unter Zugabe von (mit dem Tensid wechselwirkenden) Metallsalzen.

Natriumchlorid, welches trotz einer Ionengröße von  $0,95 \text{ \AA}^2$ , die ähnlich dem Calcium ist, keinen Einfluss auf das Kompressionsverhalten zeigt, bildet demzufolge vermutlich keine Wechselwirkungen mit dem Tensid aus. Dies ist auf die einfache Ladung des Ions zurückzuführen. Die zweifache Ladung der anderen untersuchten Ionen formt stärkere ionische Interaktionen mit der Kopfgruppe, sodass wahrscheinlich wesentlich mehr Kationen angelagert werden. Die Betrachtung des Oberflächenpotenzials für die beiden Filmstabilisierenden Salze Zink- und Calciumchlorid ist in Abbildung 53 gezeigt.

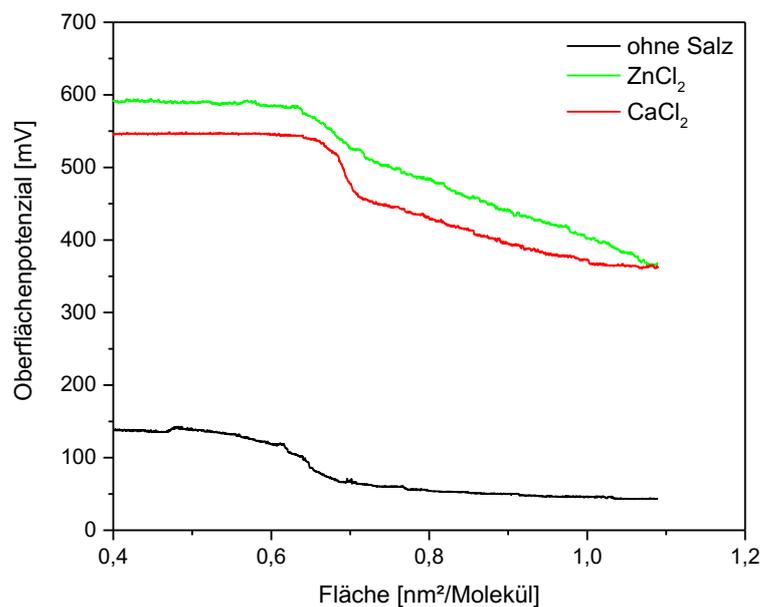


Abbildung 53: Verlauf des Oberflächenpotenzials von Span 65 unter Zugabe verschiedener Salze.

Die schwarze Kurve zeigt den Verlauf des Oberflächenpotenzials für einen reinen Span 65 Film. Eine Zugabe von Salz erhöht das Potenzial in beiden Fällen enorm, da die Existenz der Ionen in der Phasengrenzfläche eine verstärkte Abstoßung der Komponenten verursacht. Verglichen mit dem Oberflächendruck zeigt sich jedoch ein anderer Trend für Zink und

Calcium. Während der Druck in Anwesenheit des Calciums aufgrund seiner Ionengröße schneller ansteigt als im Falle des Zinks, zeigt das Oberflächenpotenzial einen schnelleren Anstieg beim kleineren Zink als beim Calcium. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Zink stärkere ionische Bindungen ausbildet, die zu einem elastischen Film führen, wie bereits in den rheologischen Experimenten gezeigt wurde. Die damit verbundene erhöhte Anlagerung von Zink-Ionen im Tensidfilm führt wiederum zu einer erhöhten Abstoßung der Kationen untereinander, welche sich im Anstieg des Oberflächenpotenzials widerspiegelt. Im Vergleich dazu zeigten die rheologischen Tests, dass Natrium-, Calcium- und Magnesiumchlorid alle sehr vergleichbare Erhöhung des Speichermoduls von etwa 0,1 N/m auf 0,2 N/m hervorrufen. Bisherige Überlegungen lassen sich auch mit dem Vergleich der Hysteresekurven bestätigen (Abbildung 54).

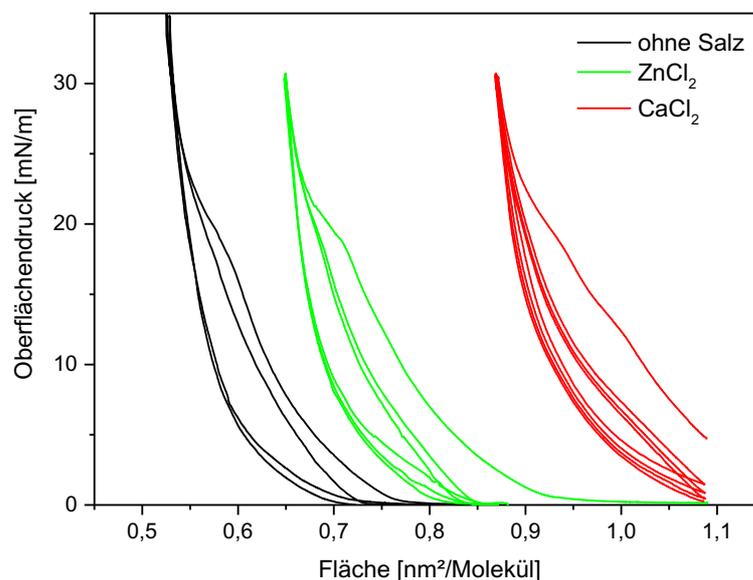


Abbildung 54: Hysteresemessungen des Oberflächendrucks von Span 65 unter Zugabe verschiedener Salze.

Zuvor wurde bereits diskutiert, dass das Hystereseverhalten von Span 65 mit der Elastizität des Grenzflächenfilms korreliert. Diese Hysterese scheint sich durch die Zugabe von Zink und Calcium zu erhöhen. Beim Zink und Calcium ist bereits nach der ersten Kompression eine Neuordnung der Struktur zu beobachten, welche sich in einem schnelleren Druckabfall nach der erneuten Expansion zeigt. Die Kompressionsisotherme verschiebt sich mit jedem Zyklus weiter in den Bereich kleinerer Flächen.

### Relaxationsversuche

Der Verlauf der Isothermen des Span 65 ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit der der Film komprimiert wird. ERNI *et al.* zeigten bereits<sup>27</sup>, dass die Viskoelastizität des Tensidfilms zu zeitlichen Relaxationsprozessen des Oberflächendrucks führen. Abbildung 55 zeigt einen entsprechenden Stufen-Relaxationstest, der mit den Ergebnissen von ERNI *et al.* übereinstimmt. Dabei erfolgt die Flächenänderung im Bereich vor dem Phasenübergang zum fest-kondensierten Bereich.

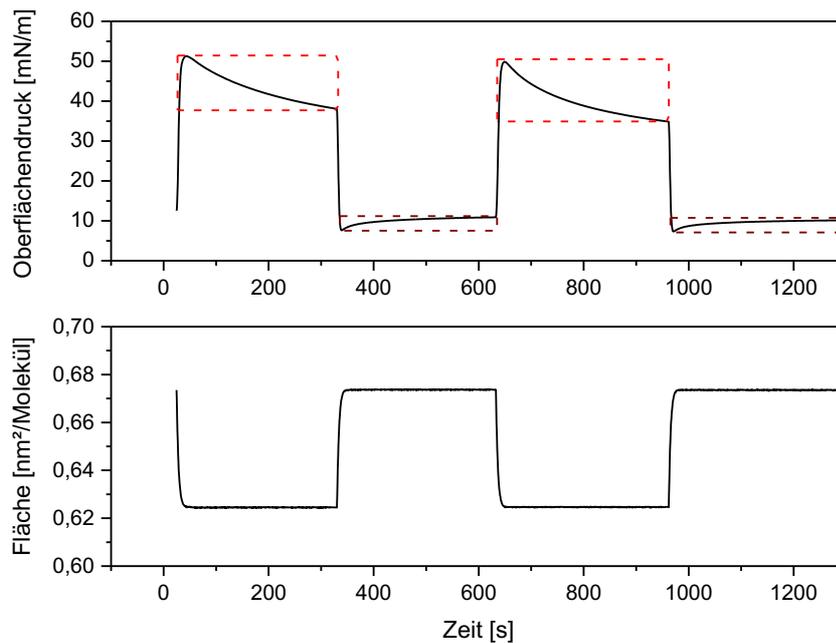


Abbildung 55: Stufenrelaxationstest eines Span 65 Films bei einer Fläche von 0,6 bis 0,7 nm<sup>2</sup> pro Molekül.

Die Auftragungen zeigen, dass der Filmdruck bei einer sprunghaften Kompression der Fläche unmittelbar ansteigt, was den elastischen Charakter des Films repräsentiert. Danach kommt es allerdings zu einer zeitlichen Abnahme des Drucks bis zu einem konstanten Plateauwert. Dieses Verhalten ähnelt dem eines Relaxationstests in der zweidimensionalen Scherrheologie. Eine erneute Expansion des Films führt zu einem unmittelbaren Abfall des Filmdrucks ohne dass eine zeitliche Verzögerung zu erkennen ist. Aus einem Relaxationstest lässt sich unter der Annahme eines MAXWELL-Fluids die Relaxationszeit nach Gleichung 4.4. berechnen. Betrachtet man analog zu dieser Methode die Relaxation des Oberflächendrucks statt der Relaxation der Schubspannung, so lässt sich folgender exponentieller Verlauf für den rot gekennzeichneten Bereich beschreiben:

Gleichung 5.3. 
$$\Pi = 33 + 15,945 \cdot e^{-\frac{t}{134,553}}$$

Mit  $t = t_R$  gilt für die Relaxationszeit somit  $t_R = 156$  s, was deutlich höher ist als die Relaxationszeit, die mithilfe der Scherrheologie ermittelt wurde. Da auch der Kompressionsmodul in diesem Bereich höher ist als der korrelierende Speichermodul der Rheologie lässt sich vermuten, dass sich die gebildete Struktur des Films unter Kompression etwas anders verhält als die Struktur ohne eine Flächenänderung. Bei der Kompression werden zunehmend starre Flächen erzeugt, die durch das Zusammenschieben der einzelnen Filmschollen entstehen. Ein vollständig geschlossener, kristalliner Film ohne die fluide Umgebungsphase würde in der Rheologie keinerlei Relaxationseffekt zeigen, da dieser auf einer Dynamik der Bindungen basiert. Eine Erhöhung des Anteils an festen Schollen, erhöht somit die Relaxationszeit des Gesamtsystems. Ein analoges Relaxationsexperiment im vollständig flüssig-expandierten Bereich der Isotherme zeigt folgenden Verlauf (Abbildung 56).

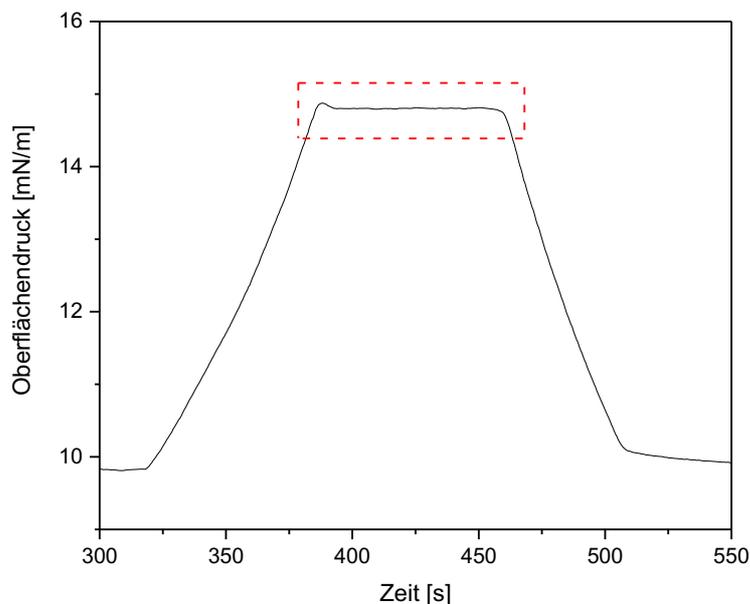


Abbildung 56: Stufenrelaxationstest eines Span 65 Films bei einer Fläche von  $0,75$  bis  $0,8$   $\text{nm}^2$  pro Molekül.

Die hieraus ermittelte Relaxationszeit beträgt  $4,2$  Sekunden und stimmt gut mit den rheologischen Daten überein, die für diesen Konzentrationsbereich ebenfalls Relaxationszeiten von weniger als fünf Sekunden ergeben.

### Vergleich der Tenside

Zur weiteren Diskussion des Zusammenhangs zwischen den (viskoelastischen) Eigenschaften der Sorbitanester-Grenzflächenfilme und der chemischen Struktur der Tenside stellt

Abbildung 57 einen Vergleich der relevanten Strukturanaloga dar. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Druck-Flächen-Isothermen für Stearinsäure, Span 60, Span 65, Span 80 und Span 85. Die größten Differenzen zeigen sich in der molekularen Fläche der einzelnen Tenside, welche insbesondere für Span 80 und 85 aufgrund der ungesättigten und dadurch sterisch anspruchsvollen Alkylgruppe zustande kommt. Der *Lift-Off* ist mit mehr als  $1,8 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$  am größten für Span 85 mit drei ungesättigten Alkylgruppen. Span 80 mit nur einer ungesättigten Alkylgruppe zeigt den ersten Anstieg des Filmdrucks bei etwa  $0,9 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ . Erstaunlicherweise erfolgt eine erste Wechselwirkung der Moleküle für das einfach substituierte, aber ungesättigte, Span 80 deutlich früher als für das dreifach substituierte und gesättigte Span 65. Daraus lässt sich schließen, dass die Existenz der Doppelbindungen einen größeren Einfluss hat als die Anzahl an Alkylsubstituenten. Beim Span 60 und 65 ist ein Anstieg des Drucks erst bei  $60$  bzw.  $80 \text{ Å}^2/\text{Molekül}$  zu erkennen. Auch der Gesamtverlauf der Isothermen unterscheidet sich grundlegend. Für die Spans mit ungesättigten Alkylgruppen ist ein langsamer Anstieg des Drucks mit Verringerung der zur Verfügung stehenden Fläche zu beobachten. Außerdem zeigt sich kein Phasenübergang, der die Bildung eines kondensierten Bereichs kennzeichnet. Die Doppelbindungen sind verantwortlich dafür, dass sich die Tensidmoleküle nicht dicht packen lassen und keinen festen Zustand und damit keinen Filmkollaps erreichen können. Span 60 erreicht einen Kollaps bei einem Druck von etwa  $50 \text{ mN/m}$  und einen entsprechenden Platzbedarf pro Molekül von ca.  $0,35 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ . Aufgrund der fehlenden zwei Alkylgruppen im Vergleich zum Span 65 ist eine engere Kompression der Moleküle möglich.

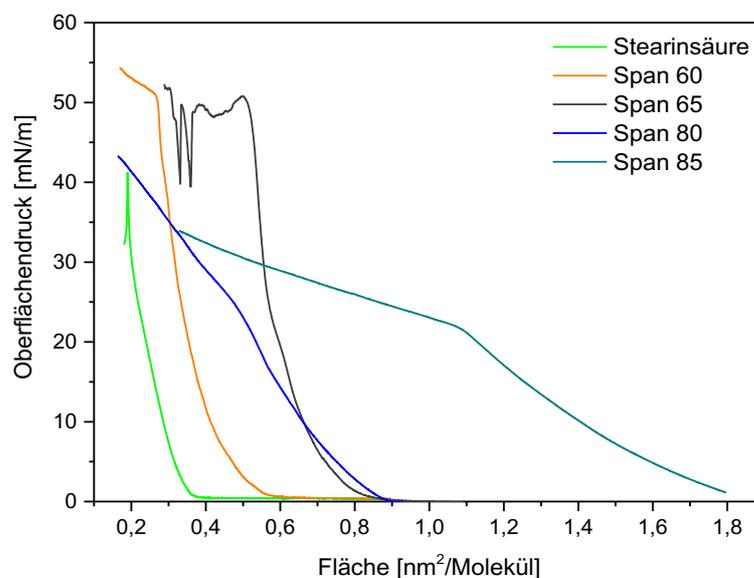


Abbildung 57: Verlauf des Oberflächendrucks verschiedener Span-Tenside und von Stearinsäure.

Abbildung 58 zeigt den korrespondierenden Verlauf des Oberflächenpotenzials für die untersuchten Tenside. Verglichen mit dem Verlauf des Oberflächendrucks fällt auf, dass auch hier die Spans 80 und 85 mit ungesättigten Alkylketten einen signifikanten Unterschied zu Span 60 und 65 aufweisen. Nach dem Anstieg des Potenzials, der mit dem Anstieg des Oberflächendrucks korreliert, ist der Verlauf weitestgehend konstant. Dies deckt sich mit den vorherigen Überlegungen, dass im Zuge der Verringerung der zur Verfügung stehenden Fläche kein kondensierter oder gar fester Zustand erreicht wird, der mit einer verstärkten intermolekularen Wechselwirkung der Moleküle einhergeht. Span 60 und 65 dagegen, welche beide ausgeprägte Wechselwirkungen und feste Filme ausbilden, zeigen einen deutlichen Anstieg des Oberflächenpotenzials im flüssig-kondensierten Bereich, bevor es zum Filmkollaps kommt.

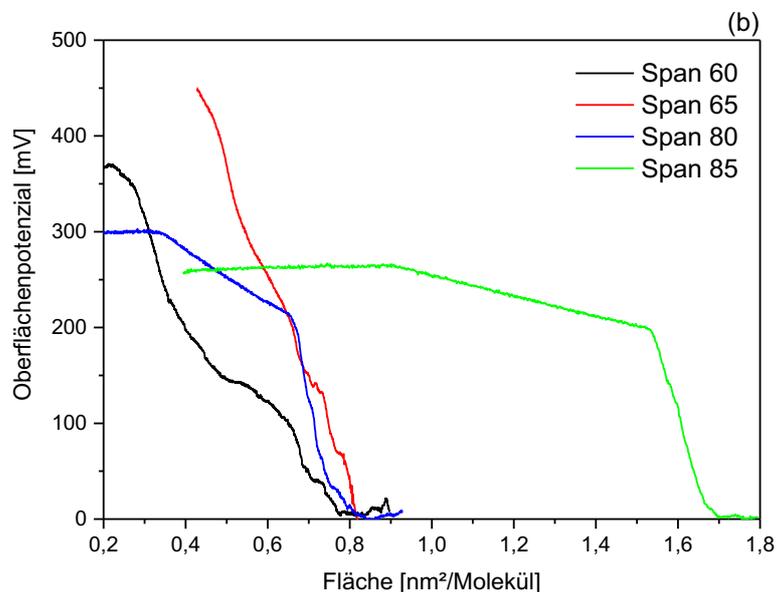


Abbildung 58: Verlauf des Oberflächenpotenzials für verschiedene Span-Tenside als Funktion der Fläche.

Die Tendenz der viskoelastischen Filmbildung lässt sich für die verschiedenen Tenside auch anhand des aus den Isothermen berechneten Kompressionsmoduls erkennen. Der Verlauf ist in Abbildung 59 dargestellt.

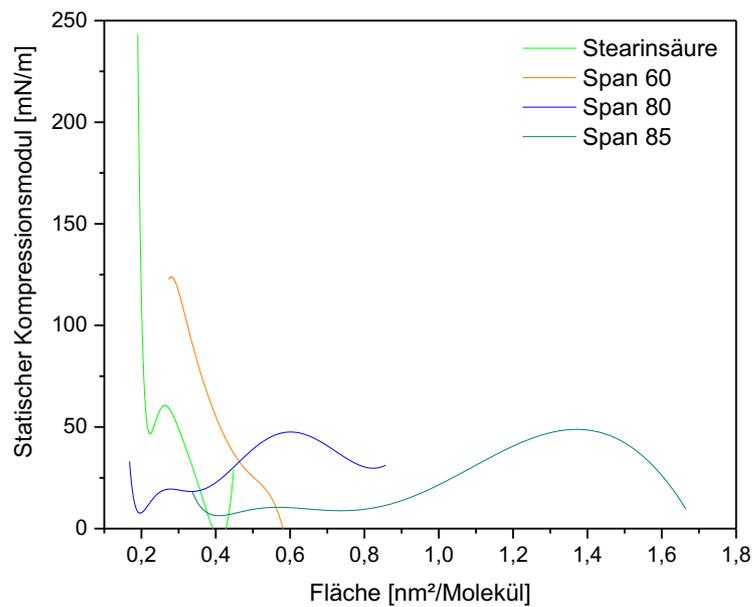


Abbildung 59: Statische Kompressionsmoduln für verschiedene Span-Tenside und Stearinsäure als Funktion der Fläche.

Es wird deutlich, dass die Moduln für Span 80 und Span 85 mit maximal 50 mN/m wesentlich geringer sind als für Span 60 und Stearinsäure. Zudem sind die Maxima jeweils zu Beginn der Komprimierung zu finden, was einem flüssig-expandierten Phasenbereich entspricht. Lediglich Span 60 und Stearinsäure zeigen einen maximalen Kompressionsmodul im kondensierten Phasenbereich, welcher mit 125 mN/m für Span 60 auch rheologisch nachgewiesen werden konnte. Für Stearinsäure ergibt sich ein Maximum von 60 mN/m bei etwa 0,3 nm<sup>2</sup>/Molekül (3 Moleküle/nm<sup>2</sup>), welches in der Größenordnung des rheologisch bestimmten Speichermoduls von etwa 30 mN/m liegt.

### 5.1.3 Strukturuntersuchungen

#### 5.1.3.1 Brewster-Winkel-Mikroskopie

##### Wasser/Luft-Grenzfläche

Eine Visualisierung der Filme erfolgte mithilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie. Dazu wurden Druck-Flächen-Isothermen aufgezeichnet und bei verschiedenen Oberflächendrücken BAM-Aufnahmen gemacht, sodass der Komprimierungsvorgang

beobachtet werden konnte. Abbildung 60 zeigt Aufnahmen von Span 65 und Span 60 Filmen an zwei verschiedenen Punkten der Isothermen.<sup>1</sup>

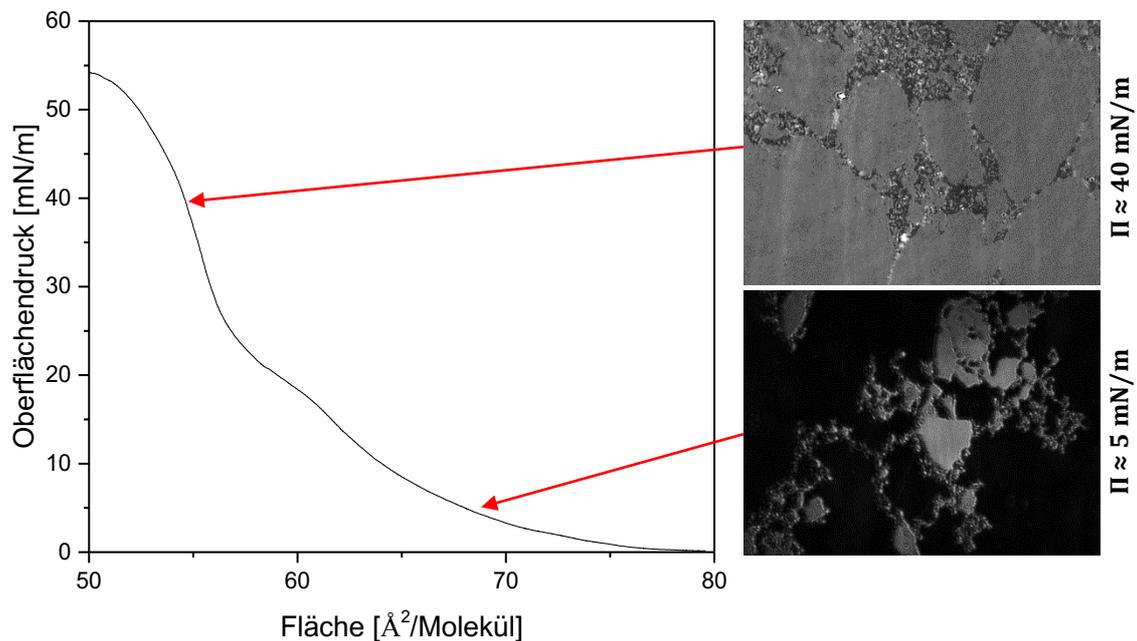


Abbildung 60: Ausgewählte BAM-Aufnahmen eines Span 65 Films an zwei Punkten der Druck-Flächen-Isotherme.

Es wird deutlich, dass zu Beginn der Komprimierung bereits einzelne Schollen-Strukturen zu erkennen sind, die eine deutlich dreidimensionale Form besitzen. Bei der reinen Betrachtung der Isotherme liegt im Bereich von 5 mN/m ein flüssig-expandierter Zustand vor, der in der Theorie als gleichmäßige Spreitung der Tensidmoleküle betrachtet wird, die aufgrund ihrer molekularen Nähe eine Wechselwirkung erfahren und einen Oberflächendruck erzeugen. Die BAM-Aufnahmen zeigen allerdings, dass es sich um eine sehr inhomogene Verteilung und partielle Schollenbildung handelt, schon bevor ein Oberflächendruck gemessen wird. Diese festen Strukturen spiegeln die kristallinen Aggregate wieder, welche bereits anhand der temperaturabhängigen Messungen vermutet wurde. Im Zuge der Komprimierung werden die Strukturen angenähert, wodurch der gesamte Oberflächendruck ansteigt. Die Aufnahmen bei einem Druck von 40 mN/m, welcher in der Isotherme den kondensierten Bereich kennzeichnet, zeigen nach wie vor, dass es sich um einzelne Schollenbereiche handelt, welche von einer fluiden Phase umgeben sind. Entgegen der Erwartungen bei Betrachtung der Isotherme scheint sich also kein zusammenhängender und homogener, fester Film zu bilden, sondern vielmehr eine Kombination aus festen und flüssigen Strukturen. Diese Tatsache

<sup>1</sup> BAM-Aufnahmen der Wasser/Luft-Grenzfläche entstanden in Zusammenarbeit mit Dr. P. Degen (Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, Technische Universität Dortmund).

erklärt das rheologische Verhalten der Span-Filme, welches auch bei hohen Konzentrationen temporäres Verhalten zeigt und nicht die Frequenzunabhängigkeit, die bei einer vollständig kristallinen Struktur zu erwarten wäre. Abbildung 61 zeigt Bildaufnahmen, die aus einer Videofrequenz entstanden sind. Hier sind die Annäherung der festen Schollen und die damit verbundene Verdrängung der Schaumstrukturen gut zu erkennen.

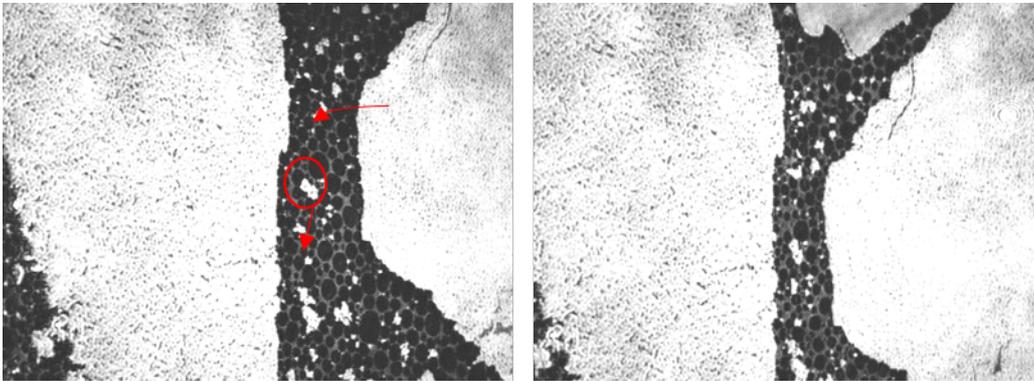


Abbildung 61: BAM-Aufnahmen eines Span 65 Films während der Kompression bei  $\Pi = 10 \text{ mN/m}$ .

#### Wasser/Dodecan-Grenzfläche

Um eine bessere Vergleichbarkeit der BAM-Aufnahmen mit den 2D-scherrheologischen Messungen zu ermöglichen, wurden die Filme in einer Schale mit definierter Grenzflächenkonzentration hergestellt und ohne den Vorgang der Filmkomprimierung mikroskopiert. Abbildung 62 zeigt die Aufnahmen für Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche in einem Konzentrationsbereich von 0,54 bis 3 Molekülen/nm<sup>2</sup>. Die erste Bildung zweidimensionaler Strukturen erfolgt bereits bei sehr geringen Konzentrationen von etwa 0,5 Molekülen/nm<sup>2</sup>, was deutlich unter der Detektionsgrenze der rheologischen Messungen liegt. Diese Strukturen liegen in einzelnen Schollen vor, die sich schnell durch das Bild bewegen und nur anhand von Videosequenzen aufgenommen werden konnten. Daran wird deutlich, dass keine zusammenhängende Schicht existiert, die die Voraussetzung für eine rheologische Messbarkeit ist. Interessanterweise sind auch die Schaumstrukturen zu erkennen, welche sich bereits bei den Kompressionsexperimenten zeigten. Diese bilden sich also auch ohne den Einfluss der Komprimierung der Schollen. Der Schaum besitzt eine hohe Flexibilität und ist vermutlich, in Kombination mit den festen Aggregaten, verantwortlich für die Viskoelastizität der Filme. Eine Erhöhung der Konzentration verdichtet die festen Strukturen zu einem porösen Film. Innerhalb der Poren sind bewegliche Strukturen zu erkennen, die die Dynamik des Films widerspiegeln. Diese Poren bleiben mit Erhöhung der Konzentration erhalten, jedoch bilden sich zunehmend dreidimensional wachsende Strukturen, die an den heller werdenden Punkten zu erkennen sind. Es scheint sich also

zunächst der viskoelastische Film zu bilden und weiteres, überschüssiges Tensid legt sich auf diese bestehende Struktur.

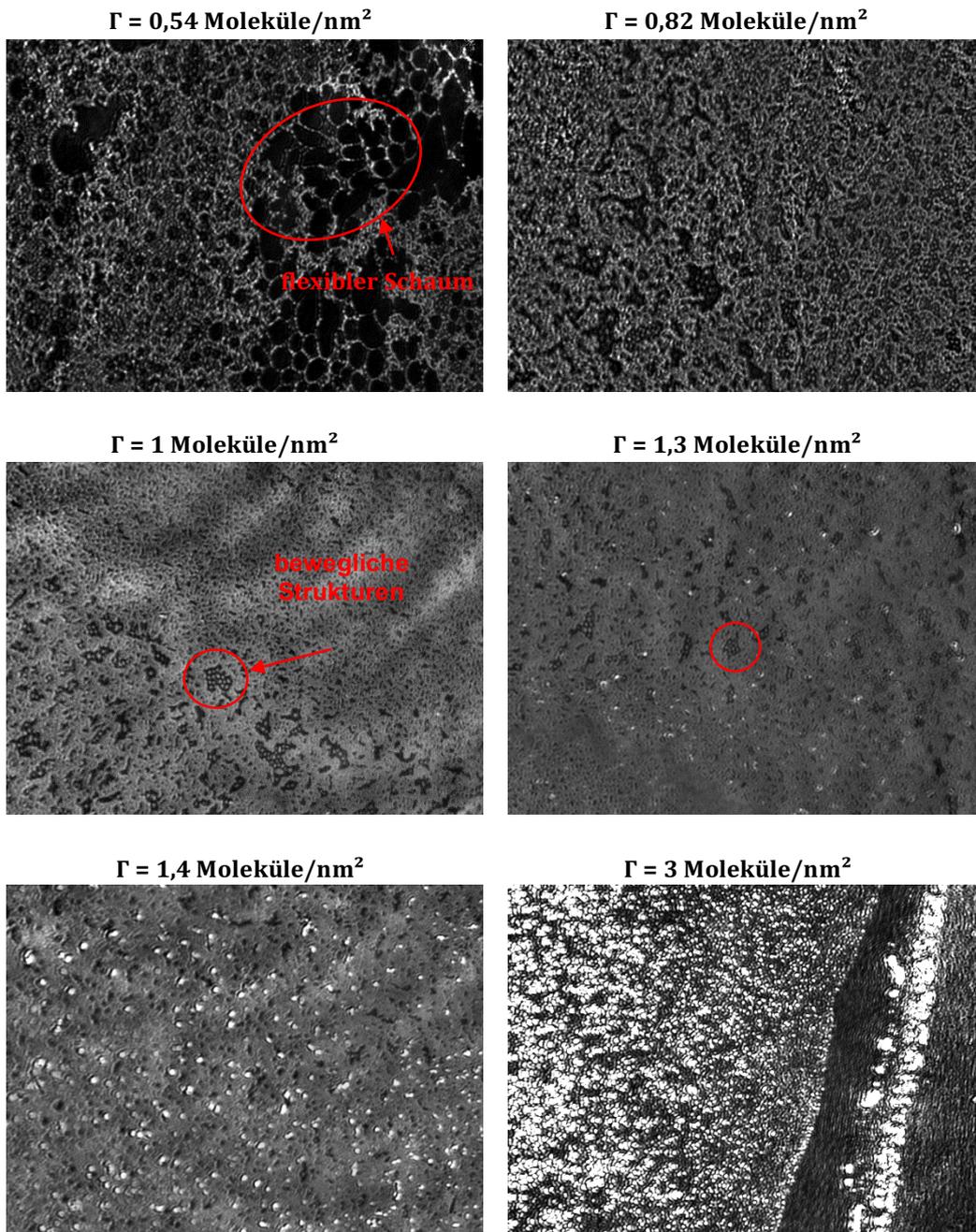


Abbildung 62: BAM-Aufnahmen eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei definierten Grenzflächenkonzentrationen.

Dies erklärt das viskoelastische Verhalten der Filme in der Rheologie und die konzentrationsabhängigkeit der Elastizität ab einem Schwellenwert von etwa 2 Molekülen/nm<sup>2</sup>. Auch bei hohen Konzentrationen ab 3 Molekülen/nm<sup>2</sup> sind neben geschlossenen Schollen auch immer wieder schwach bedeckte Stellen sichtbar, wie in Abbildung 62 zu sehen ist. Im Gegensatz zu den Grenzflächenfilmen, die durch

Komprimierung entstehen, sind beim Auftropfen der Tenside keine großflächig geschlossenen Filmfragmente zu beobachten, vielmehr werden hier dreidimensionale Strukturen gebildet, die auf der Oberfläche liegen. Im Zuge der Kompression des Films am Langmuir-Trog werden die Schollen zusammengeschoben und der Film verdichtet sich stärker als an der unkomprimierten Oberfläche. Dadurch ergeben sich vermutlich auch geringfügige Unterschiede in der Filmelastizität, auf die sich bereits bei der Betrachtung der Kompressionsmoduln im Vergleich mit den Schermoduln schließen ließ.

Analoge Messungen wurden mit Filmen an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche durchgeführt. Dazu wurde der Film wie beschrieben präpariert, indem die Wasserphase mit der Ölphase überschichtet wurde. Nach etwa einer Stunde wurde die Ölphase abgenommen und der Film fünf- bis sechsmal mit *n*-Hexan gewaschen, um mögliche Dodecan-Rückstände zu entfernen. Die sich daraus ergebenden BAM-Bilder sind in folgender Abbildung 63 zu sehen.

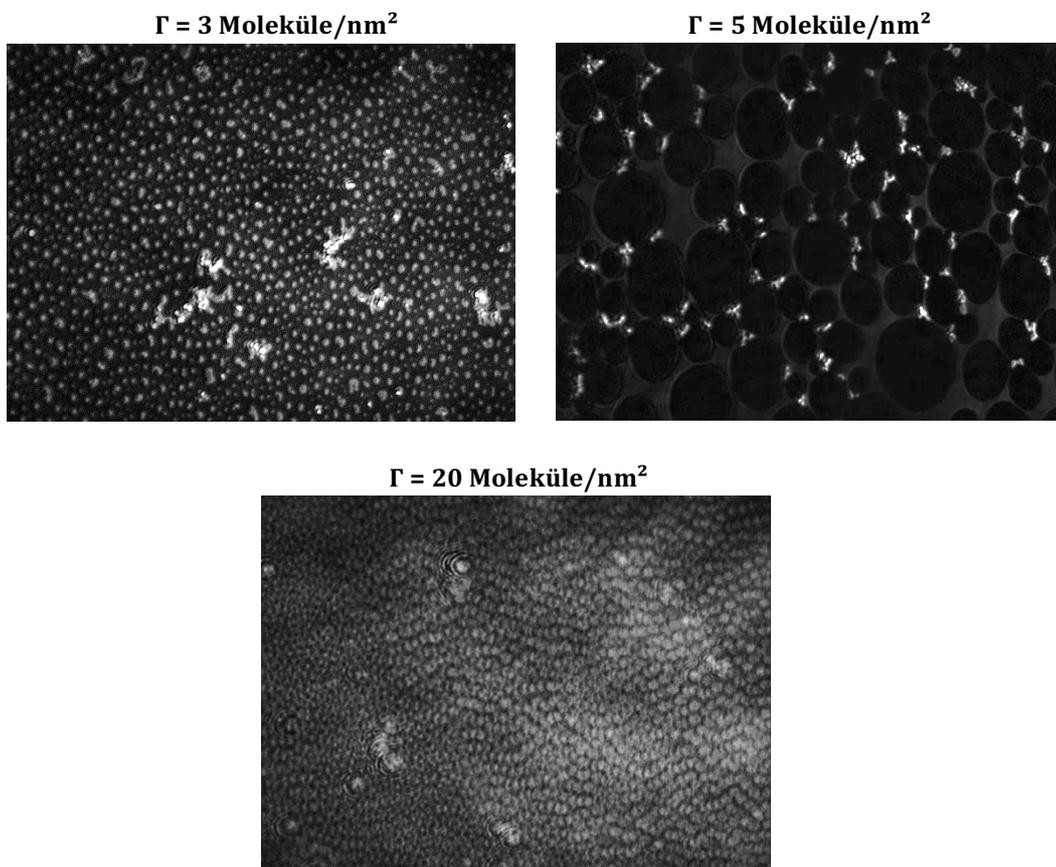


Abbildung 63: BAM-Aufnahmen eines Span 65 Films an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche nach Entfernen des Lösungsmittels bei definierten Grenzflächenkonzentrationen.

Es ist gut zu erkennen, dass die Bildung des Films erst bei deutlich höheren Konzentrationen eintritt als bei dem korrespondierenden Wasser/Luft-System. Dies wurde auch schon bei den scherrheologischen Messungen beobachtet und ist mit dem Adsorptionsgleichgewicht der Moleküle zu begründen. Eine erste Filmbildung ist ab einer Konzentration von

5 Molekülen/nm<sup>2</sup> zu beobachten. Hier zeigen sich erste kristalline Fragmente sowie Schaumstrukturen, die auch bei dem komprimierten Film zu beobachten sind und möglicherweise für die Elastizität verantwortlich sind. Eine Erhöhung der Konzentration auf 20 Moleküle/nm<sup>2</sup> bewirkt die Bildung eines geschlossenen Films, welcher auch bei weiterer Konzentrationserhöhung erhalten bleibt und nicht dicker wird. Dies spricht dafür, dass, wie im Kapitel Rheologie beschrieben, nur ein monomolekularer Film entsteht, welcher die elastischen Eigenschaften verursacht und sich alle übrigen Moleküle in der Bulkphase aufhalten.

### Vergleich der Tenside

Es konnte bereits gezeigt werden, dass Span 60 wie das Span 65 temporäre Netzwerke mit Elastizitäten bis zu 0,1 N/m bildet. Diese Filmbildung ist auch mikroskopisch zu erkennen und zeigt für beide Tenside ein gleiches Verhalten, was auf ihre strukturelle Ähnlichkeit zurückgeführt wird. Abbildung 64 zeigt Aufnahmen bei Oberflächendrücken von 5 und 40 mN/m.

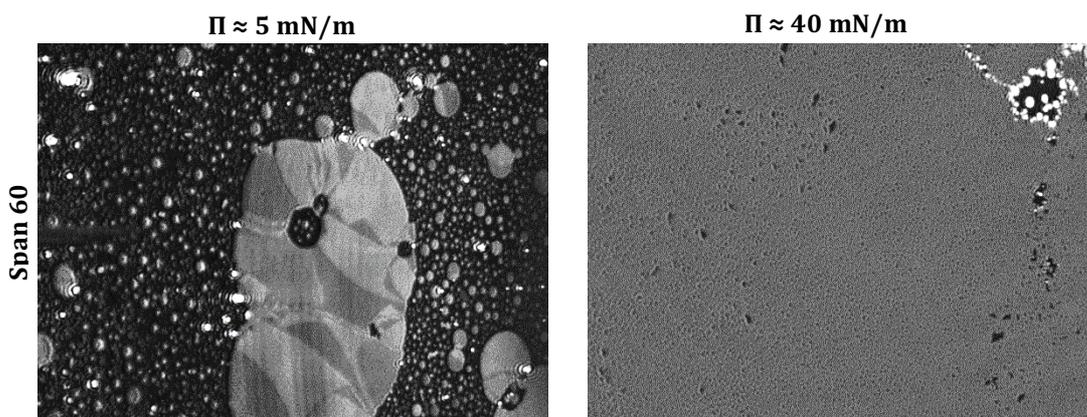


Abbildung 64: BAM-Aufnahmen eines Span 60-Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche.

Genau wie beim Span 65 ist bereits bei geringen Oberflächendrücken im flüssig-expandierten Bereich eine Bildung kristalliner Aggregate zu beobachten, die umgeben von einer flüssigen Phase sind. Eine Erhöhung der Konzentration führt zur Verdichtung des Films, wobei noch immer feine Strukturen zu erkennen sind, die vermutlich verbleibender Flüssigphase entsprechen, die wiederum für die frequenzabhängige Elastizität des Materials verantwortlich sind.

Im Gegensatz zu Span 60 und Span 65 zeigen Span 80 und Span 85 keine elastischen Eigenschaften an der Phasengrenzfläche. Alle Strukturen sind strukturell verwandt, wobei Span 80 und 85 aufgrund ihrer ungesättigten Alkylketten einen anderen molekularen Aufbau besitzen, der die Bildung intermolekularer Wechselwirkungen erschweren könnte. Aus den

Isothermen konnte bereits entnommen werden, dass die Filme bei der Komprimierung keinen kondensierten Zustand erreichen. Dies spiegelt sich auch in den BAM-Aufnahmen in Abbildung 65 wieder, die bei einem Oberflächendruck von 30 mN/m entstanden sind.

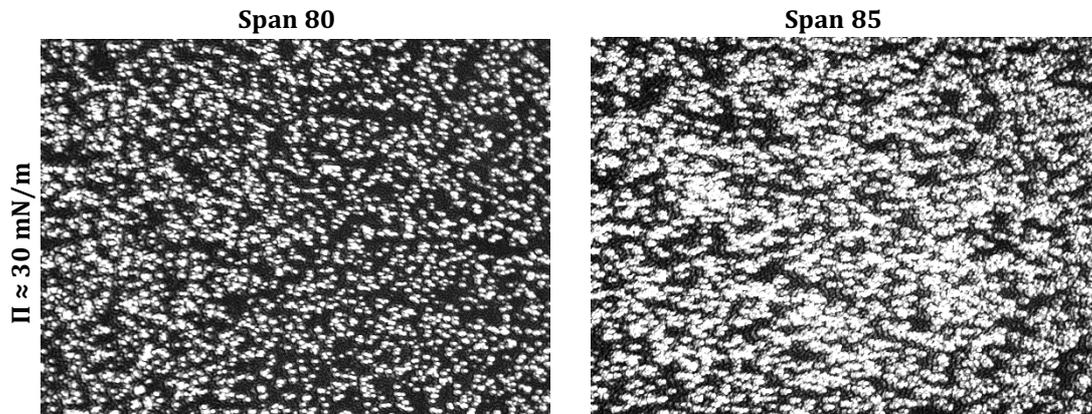


Abbildung 65: BAM-Aufnahmen von Span 80- und Span 85-Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei einem Oberflächendruck von  $\Pi = 30$  mN/m.

Es zeigt sich deutlich, dass keine feste Struktur erreicht wird und keine zusammenhängenden Filmfragmente entstehen, welche dem System eine Elastizität verleihen könnten. Folglich lässt sich eine Korrelation zwischen der chemischen Struktur des Tensids und seinen rheologischen Eigenschaften herstellen, die die Geometrie der Alkylketten als entscheidenden Faktor gegenüber der reinen Länge der Ketten ausmacht.

Röntgenreflektivitätsmessungen (XRR), die von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tolan des Lehrstuhls für Experimentelle Physik I durchgeführt wurden, zeigten ebenfalls deutliche Unterschiede der Filmstruktur zwischen den gesättigten und ungesättigten Sorbitanestern. Für Span 60 und 65 konnten eindeutige Unterschiede der Reflektivitäten für die polaren Kopfgruppen und die unpolaren Alkylgruppen ausgemacht werden, die auf geordnete Strukturen innerhalb des Films hinweisen. Span 80 und 85 zeigten dagegen weitaus weniger geordnete Moleküllagen und geringere Elektronendichten. Diese Messungen zeigten insgesamt gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen der Isothermen und BAM-Aufnahmen<sup>II</sup>.

#### 5.1.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um eine genauere Vorstellung von der Beschaffenheit der Tensidstrukturen zu bekommen, wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl von Prof. Dr. Tiller der Fakultät Bio- und

<sup>II</sup> XRR-Messungen erfolgten durch P. Salmen, M. Paulus (Lehrstuhl für Experimentelle Physik, Prof. Dr. M. Tolan, Technische Universität Dortmund).

Chemieingenieurwesen REM-Aufnahmen der ebenen Grenzflächenfilme durchgeführt<sup>III</sup>. Dazu wurden die Filme an der Wasser/Öl- sowie an der Wasser/Luft-Grenzfläche präpariert und auf einen Silicium-*Wafer* aufgetragen. Abbildung 66 zeigt die Aufnahmen von Span 65 an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft bei zwei unterschiedlichen Grenzflächenkonzentrationen. Dazu wurde das Tensid in Chloroform gelöst und auf die Wasseroberfläche gespreitet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der *Wafer* mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/Minute durch die Phasengrenzfläche gezogen.

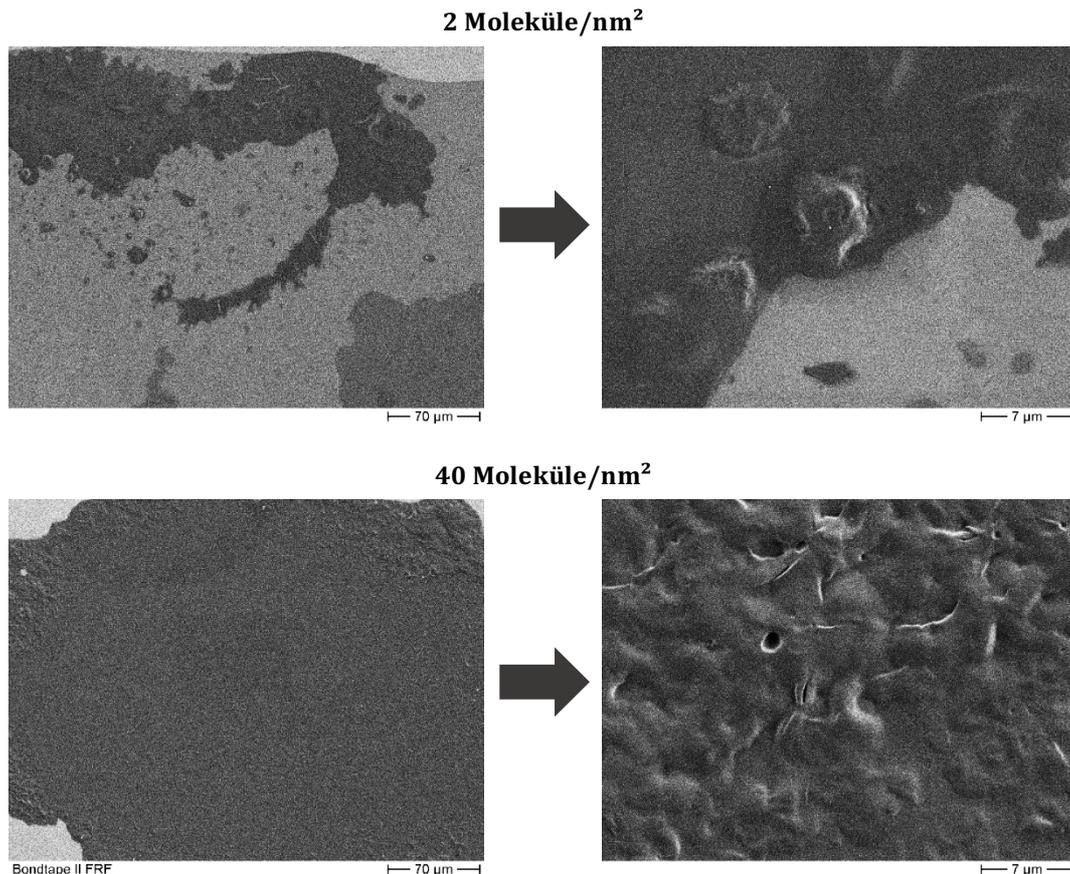


Abbildung 66: REM-Aufnahmen von Span 65 Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei Konzentrationen von 2 und 40 Molekülen/nm<sup>2</sup>.

Auf den oberen Bildern sind verschiedene Bereiche mit unterschiedlicher Dicke sichtbar. Innerhalb der Bereiche erscheint die Filmstruktur sehr homogen, sodass von einer gleichmäßigen Adsorption ausgegangen werden kann. Die hellen Bereiche können auf eine Dicke von wenigen Nanometer geschätzt werden, auch eine monomolekulare Struktur wäre an dieser Stelle nicht auszuschließen. Die dunkleren Fragmente stellen Tensidschichten unterschiedlicher Dicke dar, die sich nicht über die gesamte Grenzfläche gleichmäßig verteilen. Es ist anzunehmen, dass die Konzentration bereits leicht oberhalb der zur Monolage

<sup>III</sup> Die REM-Aufnahmen erfolgten durch M. Meuris (Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Prof. Dr. J. Tiller, Technische Universität Dortmund).

benötigten Konzentration liegt. Einer Erhöhung der Konzentration auf 40 Moleküle/nm<sup>2</sup> ist in der unteren Bildreihe zu erkennen und zeigt einen wesentlich dunkleren, homogeneren Film. Die kleinen, helleren Fragmente am oberen und unteren linken Bildrand zeigen eine vergleichbare Struktur wie in den oberen Bildern und sind möglicherweise ebenfalls monomolekular bedeckte Bereiche. Eine höhere Auflösung zeigt deutlich, dass der Film bei höherer Tensidkonzentration dicker ist, was auch an der Existenz der Falten und Unebenheiten sichtbar ist. Die Dicke des Films ist auf grob 20 nm abzuschätzen.

Im Gegensatz dazu sind in Abbildung 67 die Aufnahmen der Wasser/Dodecan-Grenzfläche bei den gleichen Konzentrationen zu sehen.

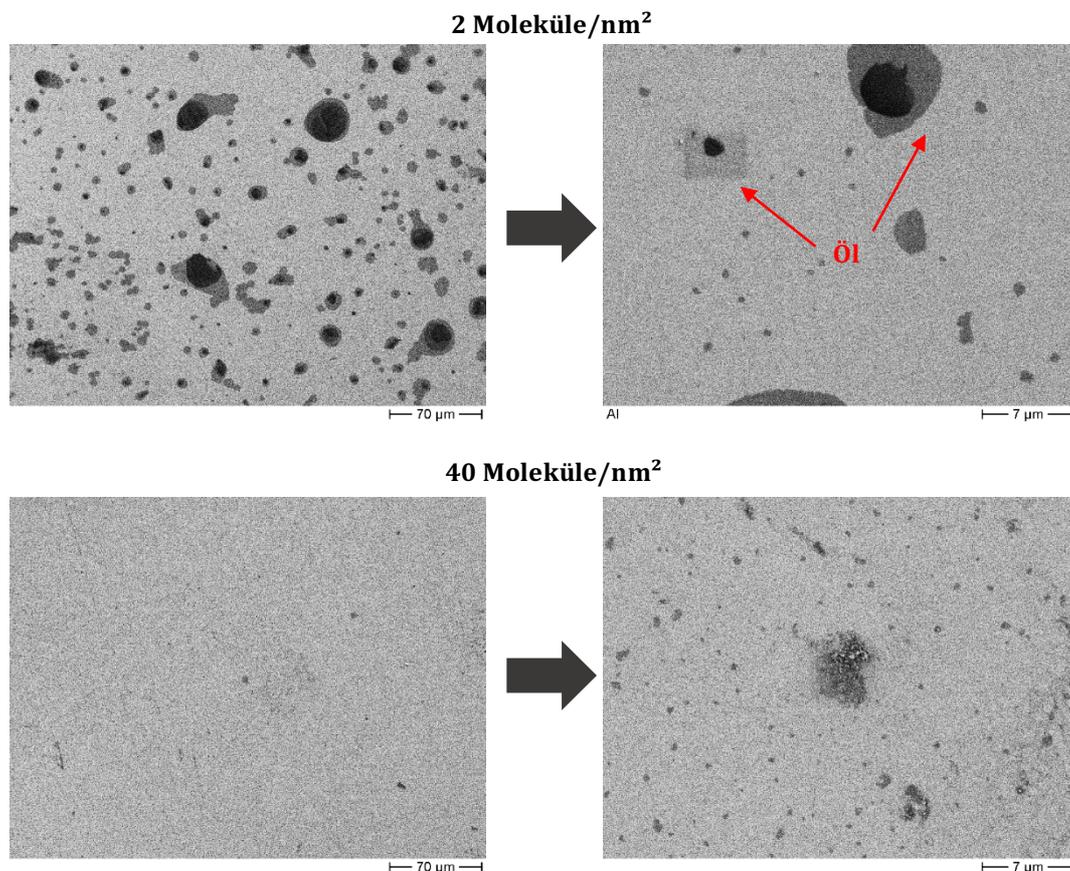


Abbildung 67: REM-Aufnahmen von Span 65 Filmen an der Wasser/n-Dodecan-Grenzfläche bei Konzentrationen von 2 und 40 Molekülen/nm<sup>2</sup>.

In diesem Fall wurde das Tensid in Dodecan gelöst, über die Wasserphase geschichtet und anschließend der *Wafer* durch beide Phasen gezogen und getrocknet. Bei einer Konzentration von 2 Molekülen/nm<sup>2</sup> ist im Hintergrund ein sehr homogener und dünner Film zu erkennen, der eine vergleichbare Dicke mit dem Film der korrelierenden Wasser/Luft-Grenzfläche bei gleicher Konzentration besitzt. Bei beiden Systemen ist also von einer näherungsweisen Monolage auszugehen. Die dunkleren Flecken sind auf Öl-Rückstände zurückzuführen, welches bei der *Wafer*-Präparation nicht vollständig entfernbar war. Eine Erhöhung der

Konzentration auf 40 Moleküle/nm<sup>2</sup> zeigte keine Veränderung in der Filmdicke, auch hier ist eine nahezu monomolekulare Bedeckung realistisch. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Systemen dar, da die Filmdicke offenbar nur an der Wasser/Luft-Grenzfläche konzentrationsabhängig ist.

Eine Korrelation dieser Ergebnisse mit den rheologischen Daten zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Annahme, dass bei beiden Systemen nur ein monomolekularer Span 65 Film erzeugt wird, der für die elastischen Eigenschaften verantwortlich ist. Überschüssiges Tensid liegt im Falle der Luft-Grenzfläche lose gebunden auf der Grenzfläche und hat keinerlei Einfluss auf die rheologischen Filmeigenschaften. Dennoch ist dadurch eine Erhöhung der Schicht sichtbar. Im Falle der Öl-Grenzfläche liegt das überschüssige Tensid gelöst in der Ölphase vor und zeigt daher keine Änderung in der Filmdicke.

#### 5.1.4 Deformation im Gravitationsfeld

##### Dynamische Oberflächenspannung an Dodecan/Wasser

Da die Untersuchung der Sorbitanester an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche erfolgte, wurde zunächst die dynamische Grenzflächenspannung mit der Methode des hängenden Tropfen gemessen, welche zur Untersuchung der Grenzflächenaktivität des Tensids diente. Abbildung 68 zeigt den Gleichgewichtswert der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration in einem Bereich von 0,01 bis 0,5 mmol/L.

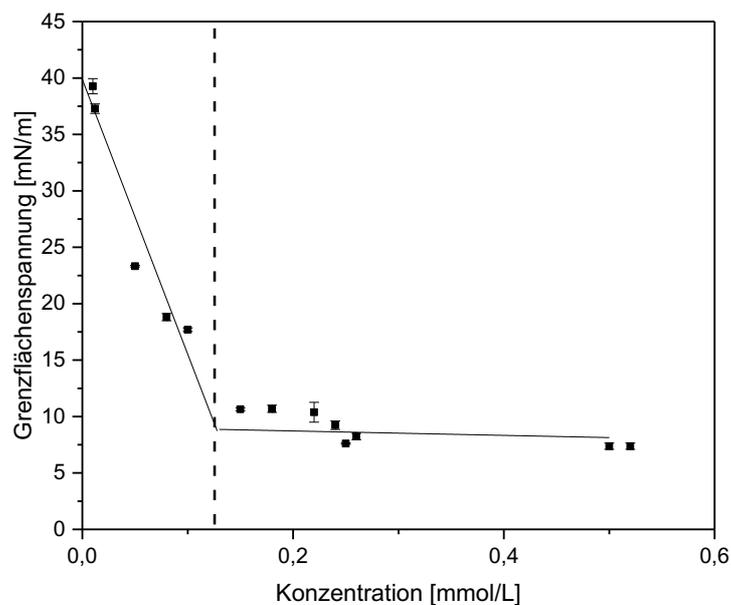
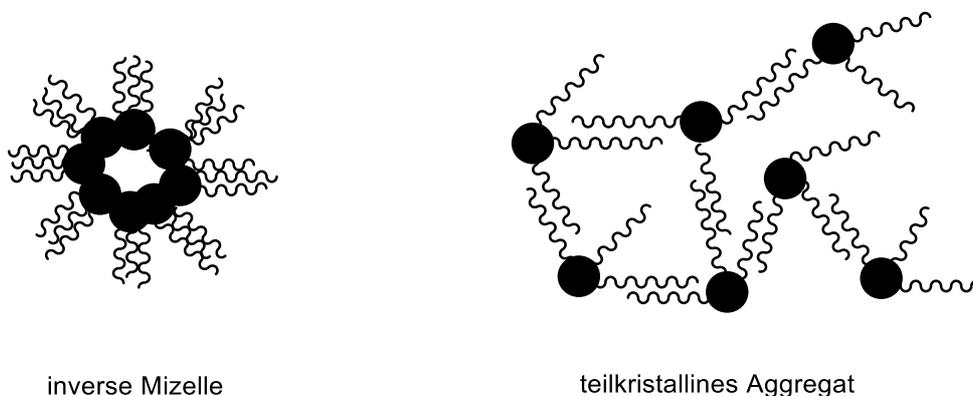


Abbildung 68: Konzentrationsabhängige Grenzflächenspannung von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche.

Wie zu erwarten nimmt die Grenzflächenspannung mit zunehmender Tensidkonzentration zunächst ab, da sich mehr Moleküle an der Grenzfläche befinden. Die Abnahme erfolgt weitgehend linear bis zu einem kritischen Wert von 0,1 mmol/L, bei der die Grenzflächenspannung einen Wert von etwa 10 mN/m erreicht hat. Eine weitere Erhöhung der Konzentration hat keinen Einfluss mehr auf die Grenzflächenspannung, der Wert verbleibt bei etwa 10 mN/m. Der Verlauf ist typisch für ein Tensid, welches Mizellen ausbildet, bzw. im Falle des öllöslichen Tensids inverse Mizellen. Der Knickpunkt des Graphen repräsentiert dabei die kritische Mizellkonzentration. Inverse Mizellen besitzen gegenüber normalen Mizellen meist keine exakte CMC, sondern einen Konzentrationsbereich, in dem die Mizellbildung erfolgt<sup>164,165</sup>.

MICHOR und BERG<sup>150</sup> berichteten von der CMC-Bestimmung verschiedener Sorbitanester mithilfe von Leitfähigkeitsversuchen. Sie zeigten, dass Span 65 im Gegensatz zu seinen strukturell Verwandten Span 60, 80, 85, 20 und 40 keine messbare CMC bei Temperaturen unterhalb von 40°C besitzt. Begründet wurde dies mit der Kristallisation der Alkylketten des Spans 65, was in guter Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Ergebnissen, insbesondere der Temperaturabhängigkeit des rheologischen Verhaltens, stünde. Das Prinzip der CMC-Bestimmung beruht darauf, dass die reine Tensidlösung in Öl eine vernachlässigbare Leitfähigkeit besitzt, die durch die Bildung von Mizellen ansteigt. Dies kommt durch die elektrophoretische Mobilität der Mizellen zustande, die es ermöglicht Ladungen zu stabilisieren und zu transportieren. Das Erreichen der CMC spiegelt sich in einem Knick der Leitfähigkeitskurve wieder. Dass sich im Falle des Spans 65 keine CMC mittels Leitfähigkeit, jedoch eine mittels Tensiometrie ermitteln lässt, könnte auf die Art der gebildeten Aggregate zurückzuführen sein<sup>150,166</sup>. Es ist wahrscheinlich, dass sich die Tenside nach der Bildung einer gesättigten Grenzschicht zu kristallinen Aggregaten zusammenschließen, welche allerdings nicht den strukturellen Aufbau einer inversen Mizelle besitzen und damit keine effektive Ladungsstabilisierung bieten.



inverse Mizelle

teilkristallines Aggregat

Abbildung 69: Schematische Darstellung inverser Mizellen (links) und teilkristalliner Aggregate (rechts) aus Span 65.

Um eine Aggregatbildung in der Bulkphase zu überprüfen, wurden Messungen mithilfe der dynamischen Lichtstreuung durchgeführt, welche zur Bestimmung von Partikelgrößen dient. Es wurde ein Konzentrationsbereich von 0,0025 bis 0,3 mmol/L untersucht. Die Proben der Konzentrationen bis 0,1 mmol/L zeigten allesamt keine messbaren Partikelgrößen. Erst ab einer Konzentration von 0,17 mmol/L wurden Partikel in einem Größenbereich von 400 nm gemessen. Bei höheren Konzentrationen, etwa von 0,3 mmol/L betrug der mittlere Partikeldurchmesser etwa 280 nm. Inverse Mizellen haben typischerweise Durchmesser im mittleren Nanometerbereich, für AOT-Mizellen sind beispielsweise Größen von 3 bis 350 nm bekannt<sup>167</sup>. Die Größe inverser Mizellen hängt sehr stark vom Wassergehalt ab. Je mehr Wasser vorhanden ist, umso mehr wird im Inneren der Mizelle gebunden, was für eine Erhöhung ihres Durchmessers sorgt<sup>165,167</sup>. Die Mizellbildung ist stark abhängig vom Wassergehalt. Ganz ohne Wasser kann keine Mizellbildung erfolgen<sup>165,168</sup>. Aufgrund des großen Durchmesser ist es wahrscheinlich, dass es sich bei den gemessenen Partikeln nicht um Mizellen, sondern um andere Aggregate handelt, die sich bilden, nachdem die Oberfläche mit Tensidmolekülen gesättigt ist. Dieser Prozess ist vergleichbar mit der Auskristallisation von Proteinen, die in übersättigten Lösungen stattfindet<sup>169</sup>. Die Konzentration von 0,1 mmol/L in der Bulkphase des Pendant Drops entspricht unter Berücksichtigung der Oberfläche des Tropfens etwa einer Grenzflächenkonzentration von 5 Molekülen/nm<sup>2</sup>. Eine Korrelation dieses Wertes mit den Daten der rheologischen Untersuchungen zeigt, dass es sich bei dieser Konzentration bereits um einen festen Grenzflächenfilm handeln muss. Es ist denkbar, dass überschüssige Tensidmoleküle nicht mehr fest an den Film adsorbieren, sondern in der Bulkphase entsprechende kristalline Aggregate bilden, die keine Grenzflächenaktivität mehr zeigen. Diese Überlegungen passen zu den mikroskopischen Aufnahmen, die bereits zeigten, dass die Dicke des Grenzflächenfilms nicht mit zunehmender Tensidkonzentration zunimmt. Auch anhand der 2D-rheologischen Ergebnisse und der Untersuchung der Kapseln wurde dies anhand des jeweils konzentrationsabhängigen Sättigungswerts deutlich. Im Zuge der Scherrheologie wurde außerdem untersucht, dass die überstehende Ölphase nach der Filmbildung keine Grenzflächenaktivität zeigte. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls durch die Aggregatbildung erklären, wodurch die Adsorption der Moleküle an die Grenzfläche verhindert wird. Die Bildung der Aggregate ist auch optisch, sowie an der Viskositätszunahme der Lösung zu erkennen. Abbildung 70 zeigt die Viskosität verschieden konzentrierter Span 65 Lösungen in *n*-Dodecan.

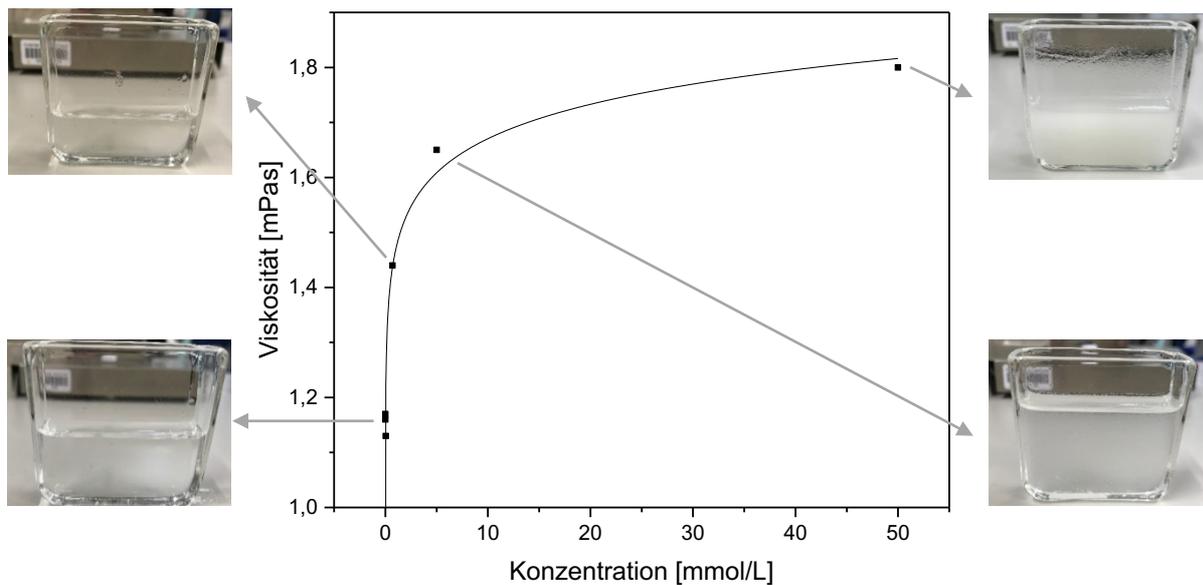


Abbildung 70: Verlauf der Viskosität von Span 65 in Dodecan als Funktion der Konzentration.

Im ersten Konzentrationsbereich unterhalb von 1 mmol/L liegen die Viskositäten sehr nahe bei der des reinen Dodecans von 1,34 mPas. Bei Erhöhung der Konzentration nimmt die Viskosität sprunghaft zu. Auch optisch ist ab diesem Punkt eine deutliche Trübung der Lösung zu erkennen. Ein Erhitzen der Lösung auf circa 50 °C führt zu einer Verringerung der Viskosität sowie zu einem Aufklaren der Lösung, vermutlich kommt es bei diesen Temperaturen zu einem Aufschmelzen der Aggregate, was gut mit dem von MICHOR und BERG beschriebenen endothermen Übergang übereinstimmt.

Die konzentrationsabhängige Grenzflächenspannung lässt sich durch die SZYSKOWSKI-Gleichung beschreiben, welche einen Zusammenhang zwischen der Partikelkonzentration und dem Oberflächendruck herstellt:

$$\text{Gleichung 5.4.} \quad \Pi = RT\Gamma_{\infty} \cdot \ln \left( 1 + \frac{c}{B} \right)$$

$R$ : ideale Gaskonstante,  $T$ : Temperatur,  $\Gamma_{\infty}$ : Sättigungswert der Oberflächenkonzentration,  $c$ : Bulk-Konzentration,  $B$ : Konstante

Durch eine Kombination der SZYSKOWSKI-Gleichung 5.4. und der GIBBS-Gleichung 3.3. ergibt sich folgender Ausdruck 5.5., welcher die Konzentration mit der Oberflächenbedeckung korreliert<sup>170</sup>.

$$\text{Gleichung 5.5.} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{c}{B+c}$$

Abbildung 71 zeigt die entsprechende halb-logarithmische Auftragung der konzentrationsabhängigen Grenzflächenspannung von Span 65.

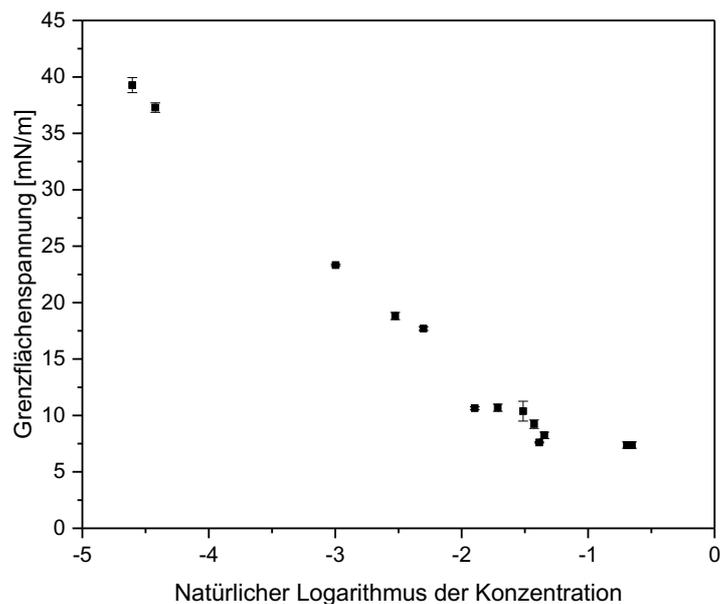


Abbildung 71: Logarithmische Auftragung der konzentrationsabhängigen Grenzflächenspannung von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche.

Anhand dieser Auftragung lässt sich durch Umstellen der GIBBS-Gleichung 3.3. die Sättigungskonzentration der Grenzfläche  $\Gamma_{\infty}$  aus der Steigung der Regressionsgeraden, im Bereich maximaler Steigung, bestimmen<sup>54,143</sup>:

$$\text{Gleichung 5.6.} \quad d\gamma = -RT\Gamma_{\infty} \cdot d\ln(c)$$

Bei dem oben gezeigten Kurvenverlauf sind dazu zwei verschiedene Ansätze denkbar, die in folgender Abbildung gezeigt sind. Das linke Diagramm stellt die klassische Auswertung unter Annahme einer Mizellbildung bei einer Konzentration von etwa 0,1 mmol/L dar. Es ergibt sich eine Oberflächenkonzentration von  $\Gamma_{\infty} = 2,6 \text{ Moleküle/nm}^2$ . Da jedoch gezeigt wurde, dass es sich wahrscheinlich nicht um eine Mizellbildung handelt, erfolgte zusätzlich eine Auswertung des erweiterten Konzentrationsbereichs und ergab einen Wert von  $\Gamma_{\infty} = 2,3 \text{ Moleküle/nm}^2$ , welcher gut mit den bisherigen Untersuchungen übereinstimmt, die zeigten, dass sich ab diesem Schwellenwert ein viskoelastischer Film bildet. Eine Anpassung der Kurve an die SZYSKOWSKI-Gleichung 5.3. ergibt den entsprechenden Fit-Parameter  $B$  (Abbildung 72). Unter Kenntnis von  $B$  lässt sich die Sättigungs-Grenzflächenkonzentration zu  $\Gamma_{\infty} = 2,47 \text{ Moleküle/nm}^2$  bestimmen. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Daten der gemessenen Druck-Flächen-Isothermen sowie dem scherrheologisch bestimmten Grenzwert zur Filmbildung.

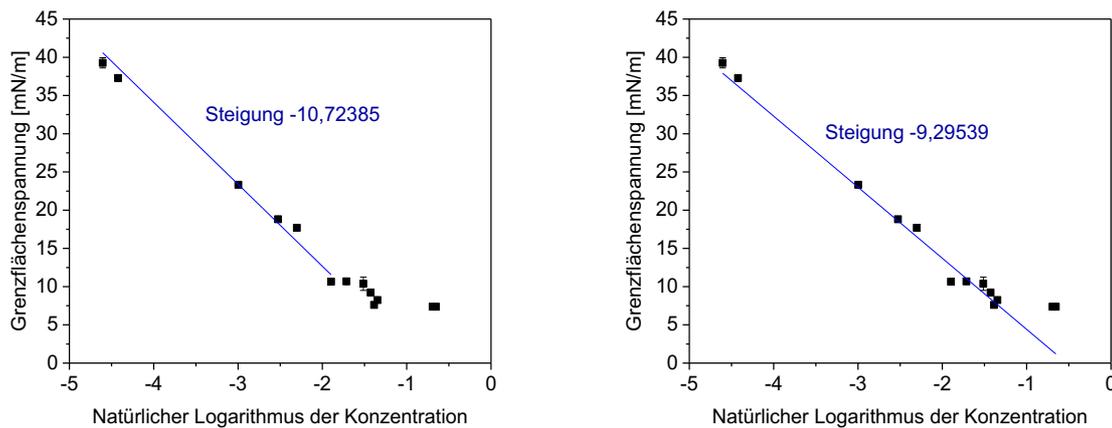


Abbildung 72: Lineare Anpassung der Gibbs-Gleichung zur Bestimmung der Sättigungskonzentration  $\Gamma_{\infty}$ .

Wird die gleiche Berechnung anhand der Anpassung des ersten Kurvenbereichs bis zum Knickpunkt durchgeführt, ergibt sich ein deutlich höherer Wert der Grenzflächenkonzentration von etwa  $\Gamma_{\infty} = 5 \cdot 10^8$  Molekülen/nm<sup>2</sup>, der in einer nicht sinnvollen Größenordnung liegt. Dies stützt die Aussage, dass es sich bei dem Knickpunkt nicht um eine CMC handelt, die die Bildung von Mizellen widerspiegelt, sondern um ein Artefakt, welches durch die Bildung kristalliner Aggregate in Dodecan zustande kommt.

Aus der Dynamik der Grenzflächenadsorption lässt sich gemäß der Theorie von JOOS und RILLAERTS der Diffusionskoeffizient des Tensids bestimmen. Dieser ist sinnvoll, um die Kinetik der Tensidadsorption zu kennen und damit Rückschlüsse auf die Kinetik der Netzwerkbildung schließen zu können. Die Bildung des Tensidfilms lässt sich in die Prozesse der Diffusion und der Adsorption unterteilen. Wird davon ausgegangen, dass der Diffusionsprozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann der Diffusionskoeffizient  $D_s$  nach Gleichung 5.7. aus dem zeitlichen Abfall der Grenzflächenspannung berechnet werden<sup>171,172</sup>:

$$\text{Gleichung 5.7.} \quad \frac{d\sigma}{d\sqrt{t}} = -2RTc \sqrt{\frac{D_s}{\pi}}$$

Die Gleichung gilt im Bereich kleiner  $t$  und kann daher im Anfangsbereich der Kurve angewendet werden. Abbildung 73 zeigt die berechneten Diffusionskoeffizienten als Funktion der Span 65 Konzentration.

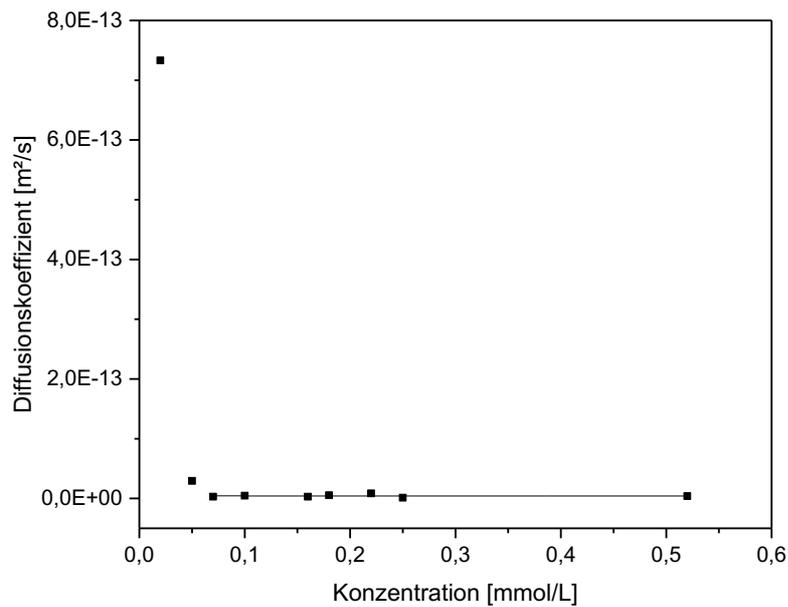


Abbildung 73: Diffusionskoeffizienten von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche als Funktion der Konzentration.

Die Werte für die Diffusionskoeffizienten liegen im Bereich von  $10^{-13}$  bis  $10^{-15}$   $\text{m}^2/\text{s}$ . Für die geringste Konzentration von 0,01 mmol/L wird der geringste Wert ermittelt, bei höheren Konzentrationen zeigt sich ein Plateaubereich bei  $(4,22 \pm 2,28) \cdot 10^{-15}$   $\text{m}^2/\text{s}$ .

### Einfluss der Ölphase

Da zur Untersuchung der Grenzflächenfilme eine Anpassung der Dichte der Ölphase erfolgen musste, wurde zusätzlich die dynamische Grenzflächenspannung der Dodecan/Trichlorbenzol-Grenzfläche an Wasser untersucht in dem für die Kapselherstellung relevanten Konzentrationsbereich. Dabei fiel auf, dass sich das Adsorptionsverhalten der Tensidmoleküle in Anwesenheit von Trichlorbenzol veränderte. Ein konzentrationsabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung im relevanten Konzentrationsbereich ist in Abbildung 74 zu sehen.

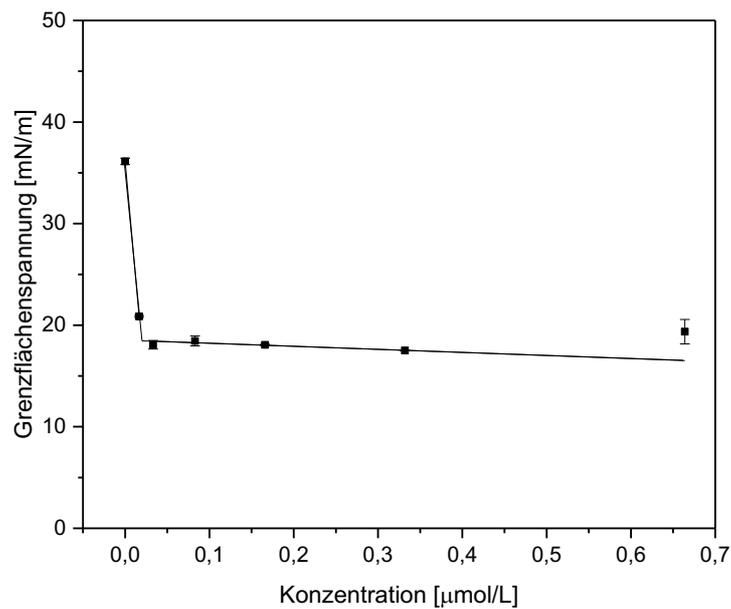


Abbildung 74: Konzentrationsabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung für Span 65 an der Grenzfläche Wasser/Öl mit einer Öl-Zusammensetzung von Dodecan:Trichlorbenzol=70:30.

Die Grenzflächenspannungswerte liegen im Vergleich zur reinen Dodecan-Grenzfläche in einer vergleichbaren Größenordnung. Allerdings erfolgt der Abfall auf einen Plateauwert bereits bei einer Konzentration von etwa  $0,02 \mu\text{mol/L}$ , was deutlich früher ist als beim Dodecan-Referenzsystem. Der Knickpunkt im Graphen wurde wie zuvor beschrieben auf eine Aggregatbildung zurückgeführt und nicht auf eine Mizellbildung. Diese Aggregatbildung ist folglich in Anwesenheit des Trichlorbenzols bevorzugt, was mit der geringeren Löslichkeit des Tensids in dem aromatischen Lösungsmittel erklärt werden kann. Da die Filmbildung jedoch nicht maßgeblich durch die Trichlorbenzol-Zugabe verändert wurden (Kapitel Rheologie), wurde dieses Lösungsmittel-Gemisch weiterhin zur Herstellung der Kapseln im Scherfeld verwendet.

#### Faltenanalyse hängender Kapseln

Die Existenz einer elastischen Membran, die durch das Span 65 an der Phasengrenzfläche ausgebildet wird, lässt sich deutlich anhand der Bildung von Falten erkennen. Dieser Effekt wurde bereits bei einer Vielzahl an untersuchten Systemen beobachtet<sup>77,149,173-175</sup>. Abbildung 75 zeigt Aufnahmen eines Span 65 Tropfens an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche.

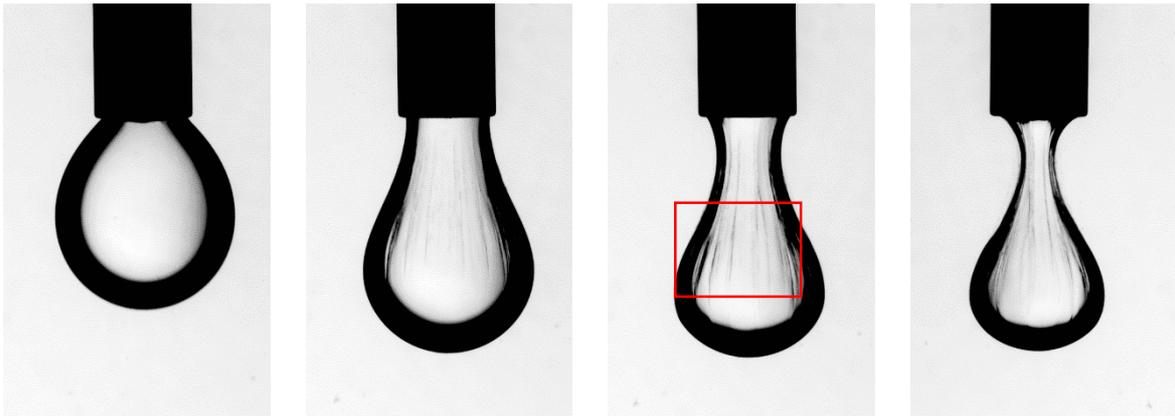


Abbildung 75: Aufnahmen der Faltenbildung einer Span 65 Kapsel ( $c = 5 \text{ mmol/L}$ ).

Im linken Bild ist der Tropfen im Anfangszustand zu erkennen. Werden ihm wenige Mikroliter Volumen der inneren Phase entzogen, zeigt sich deutlich eine Bildung von Falten, die durch die Kontraktion eines festen Films hervorgerufen werden.

Dies bedeutet auch, dass kein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht herrscht, welches bei einer Verringerung der Oberfläche eine Lösung des Tensids in der Tropfenphase bedeuten würde. Die Span 65 Moleküle werden durch die temporäre Vernetzung an der Phasengrenzfläche gehalten. Ein anderer Ansatz wäre die Begründung über Löslichkeitseffekte des Tensidmoleküls. Aufgrund seiner drei Stearatgruppen ist das Span 65 öllöslich. Bei Kontakt mit der Wasseroberfläche kommt es allerdings zu einer Hydratisierung der Zuckergruppe, welche eine erneute Löslichkeit des Moleküls im Öl nicht möglich macht. Nach der ersten Adsorption an der Phasengrenzfläche wird das Molekül demnach in beiden Phasen unlöslich und bei einer Volumenkontraktion entsteht somit überschüssige Grenzfläche. Diese Überlegung lässt sich durch die Betrachtung eines hängenden Tropfens an der Dodecan/Luft-Grenzfläche bestätigen, der keinerlei Faltenbildung bei einer Volumenkontraktion zeigt (Abbildung 76).

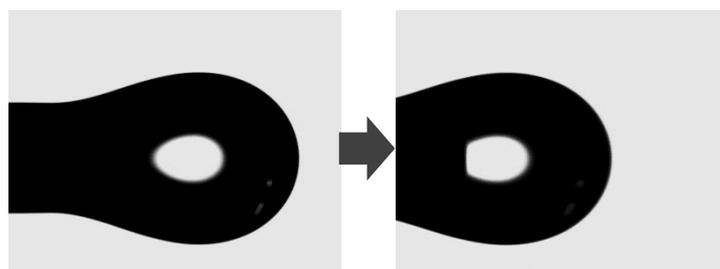


Abbildung 76: Volumenentzug (rechts) eines Span 65 Tropfens an der Dodecan/Luft-Grenzfläche.

Der Tropfen wird lediglich zurück in die Kanüle gezogen und spreitet anschließend entlang der Nadel. Es ist also möglich, dass die Filmbildung nur aufgrund des Kontaktes zur Wasseroberfläche möglich wird. Die Bildung der Falten an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche

ist abhängig von der Konzentration des Tensids. Folgende Abbildung 77 stellt verschiedene Konzentrationen von Span 65 gegenüber.

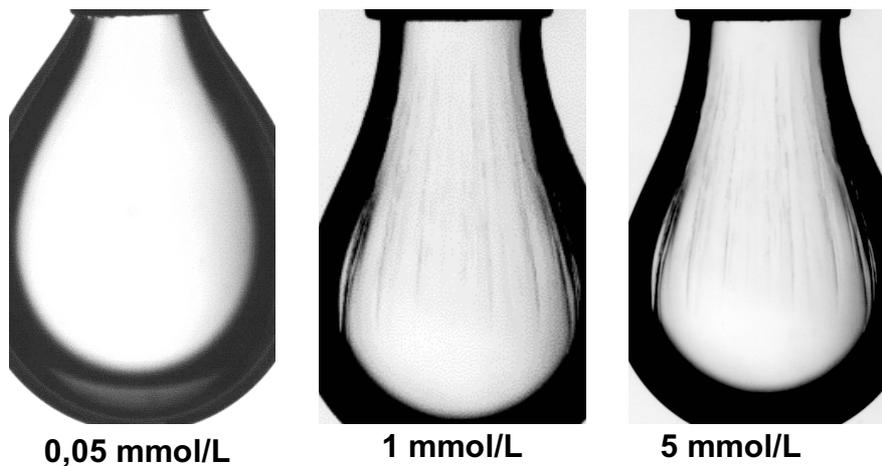


Abbildung 77: Aufnahmen hängender Span 65 Kapseln mit unterschiedlicher Konzentration.

Bei geringen Tensidkonzentrationen unterhalb von 0,1 mmol/L ist die Bildung von Falten optisch nicht erkennbar. Erst bei Konzentrationen, die deutlich oberhalb des Schwellenwertes von 0,1 mmol/L liegen, sind erste Membranfalten beim Flüssigkeitsentzug sichtbar. Oberhalb von 1 mmol/L ist keine wesentliche Verstärkung der Faltenbildung zu beobachten. Hier scheint der Film nicht mehr dicker zu werden, was in Übereinstimmung mit den rheologischen Ergebnissen ist. Anhand der Form des Tropfens und der Länge der Falten lassen sich Informationen über den zweidimensionalen Young-Modul, die Biegesteifigkeit und die Membrandicke erhalten. Eine Berechnung dieser Parameter anhand der Deformation hängender Tropfen geht auf die Theorien der Arbeitsgruppe KIERFELD<sup>IV</sup> zurück und soll an dieser Stelle nur kurz beschrieben werden. Es wird ein hängender Tropfen angenommen, dessen Form aus dem Gleichgewicht zwischen Grenzflächenspannung und Gravitationskraft resultiert und der sich zu Beginn in einem stressfreien Zustand befindet. Im Zuge des Volumenentzugs wird der Tropfen entsprechend deformiert. Hier wird eine HOOKE'sche Membran mit vernachlässigbarer Biegesteifigkeit angekommen. Für die meridionale Spannung gilt:

$$\text{Gleichung 5.8.} \quad \tau_s = \frac{E_{2D}}{1-\nu_{2D}^2} \frac{1}{\lambda_\phi} [(\lambda_s - 1) + \nu_{2D}(\lambda_\phi - 1)] + \sigma$$

$E_{2D}$ : Zweidimensionaler Young-Modul,  $\nu_{2D}$ : Zweidimensionale Poissonzahl,  $\lambda_\phi$ : zonale Spannung,  $\lambda_s$ : meridionale Spannung,  $\sigma$ : Grenzflächenspannung

Zur Auswertung erfolgt im ersten Schritt ein Konturen-Fit des undeformierten Tropfens. Im zweiten Schritt werden die Kontur der deformierten Tropfen an mathematische Gleichungen

<sup>IV</sup> Die Analysen der hängenden Tropfen wurden von Jonas Hegemann anhand von Videoaufnahmen durchgeführt (Lehrstuhl Theoretische Physik I, Prof. Dr. J. Kierfeld, Technische Universität Dortmund).

angepasst, die eine Beschreibung der herrschenden Kräftegleichgewichte repräsentieren und die Poissonzahl und die Biegesteifigkeit als freie Parameter behalten. In einem dritten Schritt wird die Wellenlänge der Falten anhand der Bildaufnahmen bestimmt und die Biegesteifigkeit sowie daraus wiederum die Membrandicke abgeschätzt<sup>176</sup>. Letztere beide Parameter sind dementsprechend nur als Richtwerte zu betrachten. Eine Übersicht der mithilfe der Elastometrie berechneten Parameter für Span 65 Kapseln ist in folgender Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8: Übersicht der mittels Elastometrie ermittelten Parameter für Span 65 Kapseln an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche (1 mmol/L).

	0% Deformation
<b>Elastizitätsmodul [mN/m]</b>	130,1 ± 71,8
<b>Kompressionsmodul [mN/m]</b>	351,0 ± 54,7
<b>Poissonzahl</b>	0,81 ± 0,06
<b>Filmdicke [nm]</b>	87,6 ± 41,2

Der Elastizitätsmodul stimmt mit 0,13 mN/m gut mit dem scherrheologisch bestimmten Wert überein sowie mit den Ergebnissen der Kapseluntersuchungen im *Spinning Drop* und der Strömungszelle. Die Poissonzahl von 0,81 bezeichnet ein näherungsweise inkompressibles zweidimensionales Membranmaterial. Dies ist durchaus denkbar, da das Netzwerk, wie in den BAM-Aufnahmen zu sehen, aus festen Schollen und Schaumstrukturen aufgebaut ist. Eine Komprimierung führt, wie ebenfalls zu beobachten war, zu einer Annäherung und Reorganisation der festen Strukturen und einer Verdrängung der Schaumstrukturen, ohne dass die elastischen Eigenschaften verloren gehen. Der zweidimensionale Kompressionsmodul von 351 mN/m stimmt nahezu exakt mit dem Kompressionsmodul überein, welcher aus der Druck-Flächen-Isotherme im kondensierten Bereich berechnet wurde. Dieses Ergebnis bestätigt auch wieder die Annahme, dass sich die mechanischen Eigenschaften des Span 65 Films durch die Anwesenheit der Dodecan-Phase nicht verändern, was unter anderem anhand der 2D-Scherrheologie und der BAM-Aufnahmen deutlich wurde. Aus den Strukturuntersuchungen konnte eine Schichtdicke der Filme von wenigen Nanometern abgeschätzt werden, die Ergebnisse der Elastometrie liegen mit mehr als 80 nm in einer zu großen Größenordnung, was jedoch Methoden-bedingt, wie oben erwähnt, zu erwartet war.

Die Berechnung der Parameter erfolgt anhand der Konturanalyse eines hängenden Tropfens unter Volumenentzug. Der Prozess bedingt demnach eine Änderung der Tropfenoberfläche

und damit eine Dehnung des Grenzflächenfilms. Abbildung 78 zeigt die Analyse der Tropfen bei verschiedenen Deformationen von 0% bis 23%, wobei 0% der normierten Ausgangsdeformation entspricht.

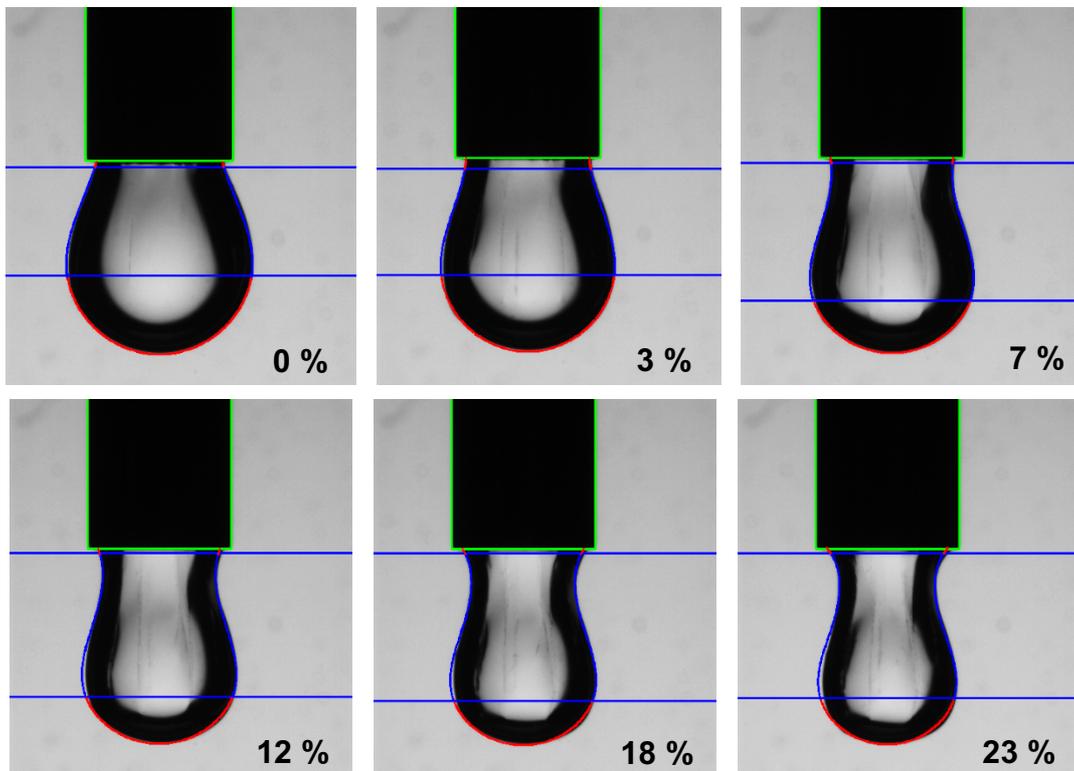


Abbildung 78: Darstellung eines hängenden Tropfens im Verlauf der Deformations- und Faltenanalyse (Span 65 an Wasser/Dodecan, 1 mmol/L).

Die wesentlichen Bereiche des Fits sind farblich markiert. Der Durchmesser der Kanüle (grün) muss bekannt sein und dient als Größenreferenz. Der blau markierte Bereich wird zur Analyse der Falten herangezogen und der rot markierte Bereich definiert die Deformation des Tropfens, woraus sich die Bestimmung von Elastizitätsmodul, Kompressionsmodul und Poissonzahl ergibt. Da sich die Form des Tropfens im Verlaufe der Messung ändert, hat dies folglich auch einen Einfluss auf die Berechnung der Parameter. Die Abhängigkeit der Moduln und der Poissonzahl von der prozentualen Deformation ist in folgender Abbildung 79 zu sehen.

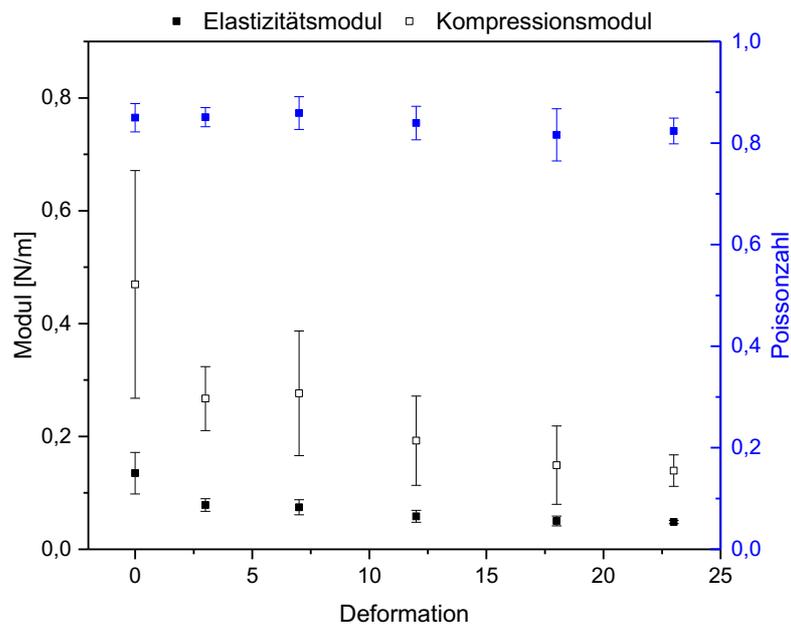


Abbildung 79: Verlauf von Kompressionsmodul, Elastizitätsmodul und Poissonzahl von Span 65 Kapseln an der Dodecan/Wasser-Grenzfläche als Funktion der Deformation (1 mmol/L).

Auffallend ist, dass sowohl der Kompressionsmodul als auch der Elastizitätsmodul mit zunehmender Deformation abnehmen. Zu Beginn der Messung bei einer Deformation von 0% beträgt der Elastizitätsmodul 0,13 N/m, was gut mit den Ergebnissen der anderen Methoden übereinstimmt. Durch die Deformation der Membran nimmt er bis auf einen Wert von 0,04 N/m ab. Dieser Effekt kann darauf zurückgeführt werden, dass sich der Tropfen zu diesem Zeitpunkt bei einer Deformation von etwa 20% befindet, was deutlich außerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches liegt. Aus der Rheologie wurde der LVE zu etwa 1% bestimmt. Eine Umrechnung der Scherdeformation  $\gamma$  in eine Dehndeformation  $\varepsilon$  kann anhand der Gleichungen 5.9. und 5.10. erfolgen<sup>87</sup>.

$$\text{Gleichung 5.9.} \quad \lambda_D = \frac{\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 + 4}}{2}$$

$$\text{Gleichung 5.10.} \quad \varepsilon = \lambda_D - 1$$

So ergeben sich aus dem scherrheologischen LVE Bereich von 1% sogar nur 0,6% als Grenze des LVE Bereichs für die Dehnung. Das bedeutet, dass die Auswertung der Tropfen nur anhand der ersten Frames zuverlässige Ergebnisse liefern kann. Ein Vergleich des Schermoduls bei einer Deformation von 20% (entspricht einer Scherdeformation ca. 20%) ergibt einen Speichermodul von 0,01 N/m, was deutlich besser übereinstimmt. Die Poissonzahl zeigt keine Abhängigkeit von der Deformation und bedeutet in allen Fällen eine Inkompressibilität des Materials, was auch anhand anderer Methoden ermittelt wurde.

### 5.1.5 Deformation im Zentrifugalfeld

Die Untersuchung der Kapseln im Zentrifugalfeld erfolgte mithilfe des *Spinning Drop*-Tensiometers an der Wasser/Öl-Grenzfläche. Da die Dichte der Tropfenphase geringer sein muss als die der äußeren Phase, wurde die reine Dodecan-Ölphase mit Tensid als Tropfenphase gewählt und Wasser als äußere Phase. Die Durchmesser der erzeugten Tropfen betragen typischerweise 1 mm. Das Deformationsverhalten wurde in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit untersucht und dabei die TAYLOR-Deformation  $D$  betrachtet.

#### Einfluss der Konzentration

Die Untersuchung der Span 65 Kapseln erfolgte bei verschiedenen Konzentrationen. Das entsprechende Deformationsverhalten als Funktion der Zentrifugalkraft ist anhand ausgewählter Konzentrationen in Abbildung 80 dargestellt. Bei der Diskussion des Deformationsverhaltens muss berücksichtigt werden, dass hier zwei Effekte miteinander konkurrieren: die Grenzflächenspannung und die Elastizität. Die Grenzflächenspannung eines Emulsionstropfens wirkt der Deformation ebenso entgegen wie die Elastizität einer Kapselmembran. Bei permanent vernetzten Membranen wird häufig die Grenzflächenspannung durch den Elastizitätsmodul ersetzt<sup>121</sup>, weil dort angenommen werden kann, dass die Elastizität deutlich überwiegt. Im Falle der temporär vernetzten Tensidfilme ist diese Näherung jedoch mit Vorsicht zu betrachten. Im Folgenden müssen also stets beide Effekte berücksichtigt werden.

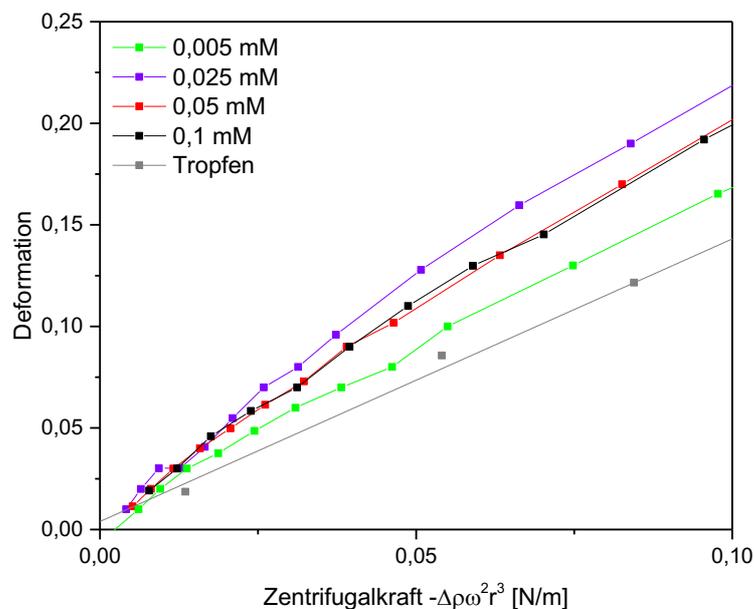


Abbildung 80: Deformation einer Span 65 Kapsel in Dodecan/Wasser als Funktion der Zentrifugalkraft bei verschiedenen Konzentrationen.

Wie zu erwarten nimmt die Deformierbarkeit der Tropfen mit zunehmender Konzentration zu, da die Anwesenheit des Tensids zu einer Abnahme der Grenzflächenspannung führt. Für geringe Konzentrationen von 0,005 bzw. 0,025 mmol/L zeigt sich zunächst eine leichte Zunahme der Deformierbarkeit gegenüber dem Referenztropfen. Erst ab einer Konzentration von 0,05 mmol/L (entspricht 20 Molekülen/nm<sup>2</sup>) ist eine Abnahme zu erkennen, der damit erklärt werden kann, dass die Elastizität des Grenzflächenfilms dem Effekt der Grenzflächenspannung überwiegt. Eine weitere Konzentrationserhöhung hat schließlich keinen Einfluss mehr, was mit der Konzentrationsunabhängigkeit des Schermoduls an der ebenen Grenzfläche übereinstimmt. Abbildung 81 veranschaulicht die Abhängigkeit des berechneten Elastizitätsmoduls als Funktion der Konzentration.

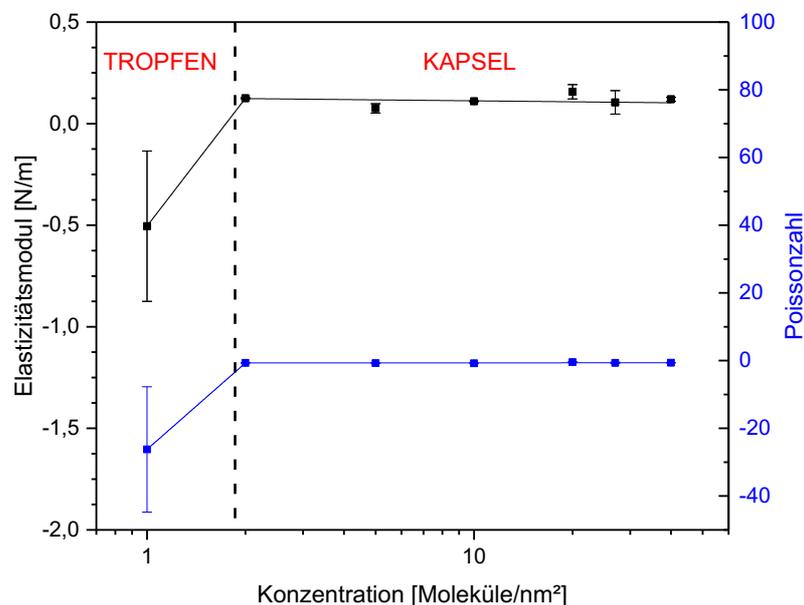


Abbildung 81: Elastizitätsmodul von Span 65 Kapseln in Dodecan/Wasser als Funktion der Konzentration.

Auch hier spiegelt sich wieder, dass bei Konzentrationen unterhalb von 2 Molekülen/nm<sup>2</sup> keinerlei Filmbildung erfolgt, da der berechnete Modul im negativen Bereich liegt und kein physikalisch sinnvolles Ergebnis darstellt. Bei einer Erhöhung der Konzentration wird ein Elastizitätsmodul von etwa 0,1 N/m erreicht, der sich im weiteren Verlauf konzentrationsunabhängig verhält. Dieses Verhalten gleicht dem der 2D-Scherreologie. Anhand der 2D-scherreologischen Daten der Dodecan/Wasser-Grenzfläche konnte ab einer Konzentration von 2 Molekülen/nm<sup>2</sup> eine erste Filmbildung mit einem Modul von 0,01 N/m nachgewiesen werden. Der Elastizitätsmodul nach BARTHÈS-BIESEL liegt mit 0,05 N/m in einer vergleichbaren Größenordnung. Der Konzentrations-abhängige Verlauf der Poissonzahl, welche nach Gleichung 3.8. unter Kenntnis der Schermoduln berechnet wird, verläuft parallel

zum elastischen Modul und liegt im Mittel bei  $-0,9$ . Diese entspräche einem auxetischen Material, was bei der Existenz von Falten zu erklären wäre. Falten auf der Membran sind denkbar, wären aber aufgrund des sehr dünnen Films nicht notwendigerweise optisch erkennbar. Die Analyse der hängenden Tropfen zeigte, dass die Span-Filme generell Falten bilden, wenn das Volumen des Tropfens verringert wird. Dies konnte mit der fehlenden Desorption der Moleküle erklärt werden. KAHNER zeigte zudem, dass die Bildung von Falten grundsätzlich bei der Deformation von Filmen auftritt und korrelierte diese Beobachtung mit dem linear-viskoelastischen Bereich des 2D-Amplitudentests. Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem Beginn der Faltenbildung und dem Abfallen der Moduln im Amplitudentest.<sup>149</sup> Dies könnte bedeuten, dass die Deformation der Kapseln im Zentrifugal- und Scherfeld notwendigerweise von einer Faltenbildung begleitet wird. Im Gegensatz dazu konnte mittels der Elastometrie-Methode die Poissonzahl von 1 erhalten werden, welche ein inkompressibles 2D-Material repräsentiert. Eine Inkompressibilität der Filme ist unter Berücksichtigung der bereits diskutierten Schaumstrukturen ebenfalls vorstellbar. Die BAM-Aufnahmen zeigten, dass eine Verringerung der Fläche zunächst eine Verdrängung der fluiden Phase und Reorganisation der festen Strukturen hervorruft, ohne dass ein Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften besteht (Korrelation mit 2D-Scherrheologie). Die Bildung der Falten entsteht also möglicherweise erst nach diesem Punkt, wenn die festen Schollen sehr nah beieinander sind und eine Reorganisation nicht mehr so leicht möglich ist. Insgesamt ist es denkbar, dass es verschiedene Strukturbereiche der Span 65 Filme gibt, die sich in ihrer Kompressionsfähigkeit unterscheiden.

Die exakte Bestimmung und Diskussion der Poissonzahl ist an dieser Stelle schwierig. Vor allem die Theorien von BARTHÈS-BIESEL wurden für inkompressible Systeme entwickelt, sodass die Anwendung auf ein inkompressibles Material nur eingeschränkt möglich wäre. Zudem spielen im Falle der Dehnung. Aufgrund der nicht eindeutig bestimmbar Poissonzahl wurde der Elastizitätsmodul ebenfalls mit verschiedenen festgelegten Poissonzahlen berechnet (Abbildung 82).

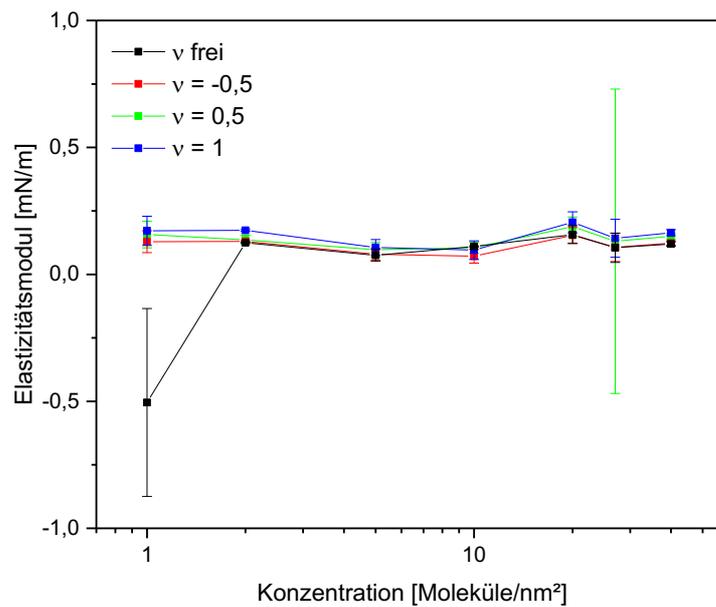


Abbildung 82: Verlauf des Elastizitätsmoduls von Span 65 Filmen als Funktion der Konzentration für verschiedene Poissonzahlen.

Hierbei wird deutlich, dass der Einfluss der Poissonzahl auf die Berechnung des Elastizitätsmoduls sehr gering ist. Der Elastizitätsmodul ist ab einer Konzentration von 0,005 mmol/L für alle Poissonzahlen etwa gleich bei 0,12 N/m. Lediglich bei der frei gefitteten Poissonzahl ist eine starke Abweichung bei der geringsten Konzentration zu erkennen.

Das Relaxationsverhalten des Span-Films wurde mithilfe von Stufenexperimenten untersucht, bei dem die Rotationsgeschwindigkeit sprunghaft geändert wurde und die zeitverzögerte Deformation ausgewertet wurde (Abbildung 83). Der Abfall der Deformation bei Verringerung der Geschwindigkeit folgt einem exponentiellen Verlauf, sodass analog zur Auswertung bei den Druck-Flächen-Isothermen die Relaxationszeit zu 3 Sekunden bestimmt wurde. Dieser Wert ist verglichen mit den Relaxationszeiten, die sich aus dem Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul des Frequenztests ergeben, etwas geringer.

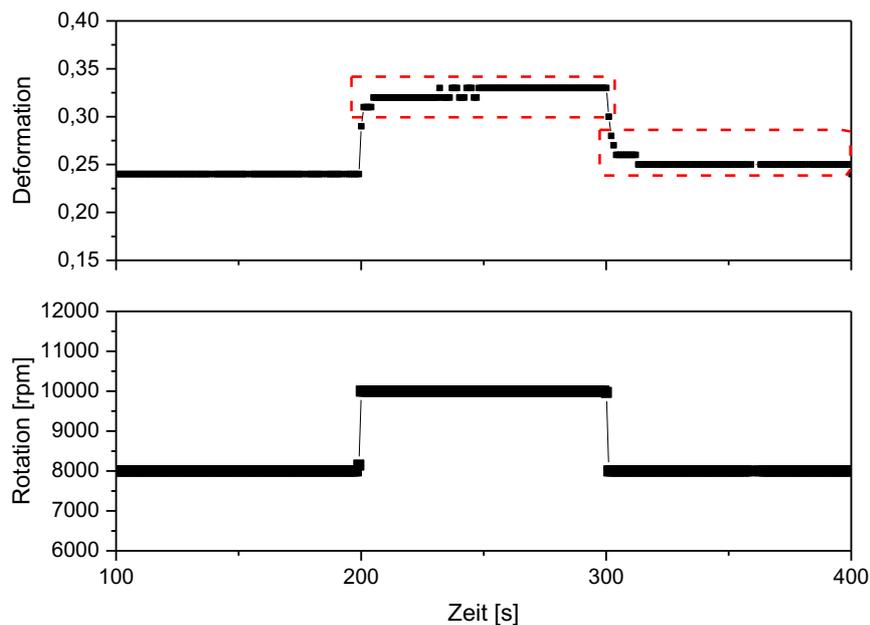


Abbildung 83: Relaxationsstufen-Experiment von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche.

Es könnte also sein, dass das Relaxationsverhalten der Filme ähnlich wie bei den Proteinfilmen abhängig von der Kompression ist. Durch die Erhöhung des Abstandes der Tensidmoleküle sind die intermolekularen Wechselwirkungen im Mittel schwächer ausgeprägt, sodass die Bindungen schneller relaxieren können und man kürzere Relaxationszeiten erhält.

### Einfluss der Temperatur<sup>V</sup>

Bei den Untersuchungen der ebenen Span 65 Grenzflächen zeigte sich bereits eine starke Temperaturabhängigkeit der Bildung und Stabilität der Filme. Eine Erhöhung der Temperatur verlangsamte die Vernetzung und ab einem kritischen Temperaturbereich von etwa 45 bis 50°C konnte keine Netzwerkbildung mehr beobachtet werden. Dieser Effekt wurde ebenfalls anhand der Untersuchung von Mikrokapseln im Zentrifugalfeld in einem Temperaturbereich von 15 bis 60°C studiert. Abbildung 84 zeigt die Kapseldeformation als Funktion der Zentrifugalkraft für verschiedene Temperaturen.

<sup>V</sup> Einige der Messungen wurden von Andreas Voß im Rahmen des Wahlpflichtpraktikums (2016) durchgeführt.

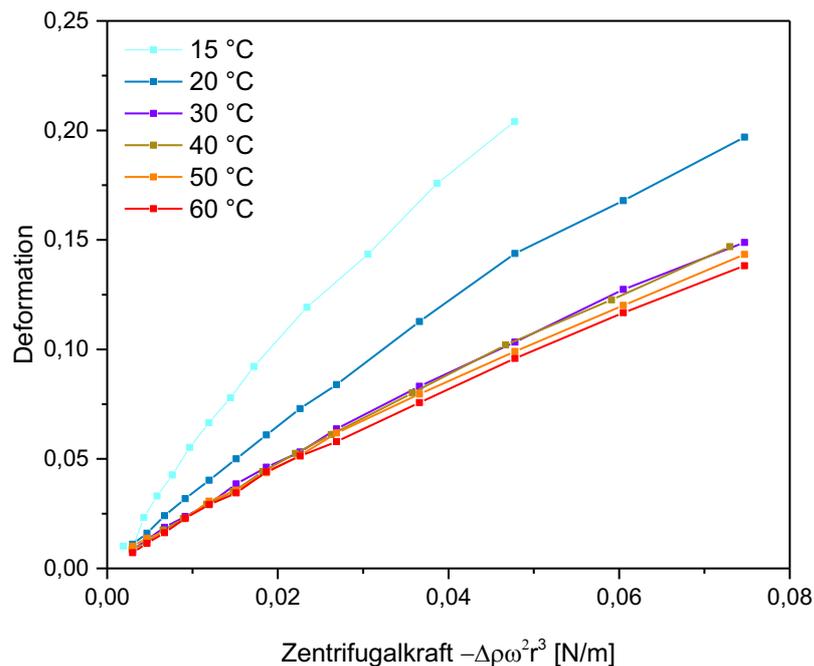


Abbildung 84: Deformation einer Span 65 Kapsel ( $120 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) an Dodecan/Wasser als Funktion der Zentrifugalkraft im Temperaturbereich von 15 bis  $60^\circ\text{C}$ .

Es fällt auf, dass der Einfluss der Temperatur auf die allgemeine Deformierbarkeit der Kapseln vorwiegend im niedrigen Temperaturbereich zum Tragen kommt. Bei Temperaturen von 15 bis  $30^\circ\text{C}$  ist eine deutliche Abnahme der Deformation zu sehen, eine weitere Erhöhung der Temperatur bewirkt keine Änderung der Deformierbarkeit mehr. Dies impliziert, dass bei höheren Temperaturen eine zunehmende Stabilisierung der Phasengrenzfläche erfolgt. Aus den rheologischen Untersuchungen der ebenen Grenzfläche zeigte sich im Bereich von 15 bis  $50^\circ\text{C}$  nur eine sehr geringe Abhängigkeit des elastischen Moduls von der Temperatur. Erst ab Temperaturen von etwa  $50^\circ\text{C}$  war keine Netzwerkbildung mehr zu beobachten und daher kein Modul ermittelbar. Diese Tendenz spiegelt sich bei der Untersuchung der Kapseln zunächst nicht wieder. Die ausgeprägte Abweichung der Deformierbarkeit bei 15 und  $20^\circ\text{C}$  lässt sich demnach auf den Unterschied zwischen Scherungs- und Dehnungseffekten zurückführen. Bei der *Spinning Drop*-Methode wird die Oberfläche des Tropfens durch die Zentrifugalkrafteinwirkung vergrößert. Im Zuge von Gibbs- und Marangoni-Effekten kommt es zu einer Nach-Adsorption von Molekülen aus der Bulkphase, sodass die Grenzflächenspannung konstant bleibt. Dieser Prozess ist schneller, je höher die Temperatur ist. Bei niedrigen Temperaturen ist die Diffusion der Tensidmoleküle verlangsamt, sodass die Adsorption möglicherweise nicht mehr schnell genug erfolgt, um den physikalisch vernetzten Grenzflächenfilm zu erhalten. Die vollständige Zerstörung des Films bei hohen Temperaturen im Bereich von  $50^\circ\text{C}$  wird anhand der Deformierbarkeit nicht deutlich. Dies ist damit zu

begründen, dass die Untersuchungen in diesem Temperaturbereich experimentell nur noch schwer zugänglich waren. Aufgrund von Kondensationseffekten ist die Sicht durch das Messfenster getrübt und die Messung musste sehr schnell erfolgen, sodass vermutlich keine ausreichende, homogene Temperierung der gesamten Messflüssigkeit erfolgen konnte. Höhere Temperaturen würden mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Effekt der Deformation zeigen.

Anhand des Deformationsverhaltens der Kapseln wurden nach BARTHÈS-BIESEL die Elastizitätsmoduln berechnet und in folgender Abbildung 85 als Funktion der Konzentration aufgetragen.

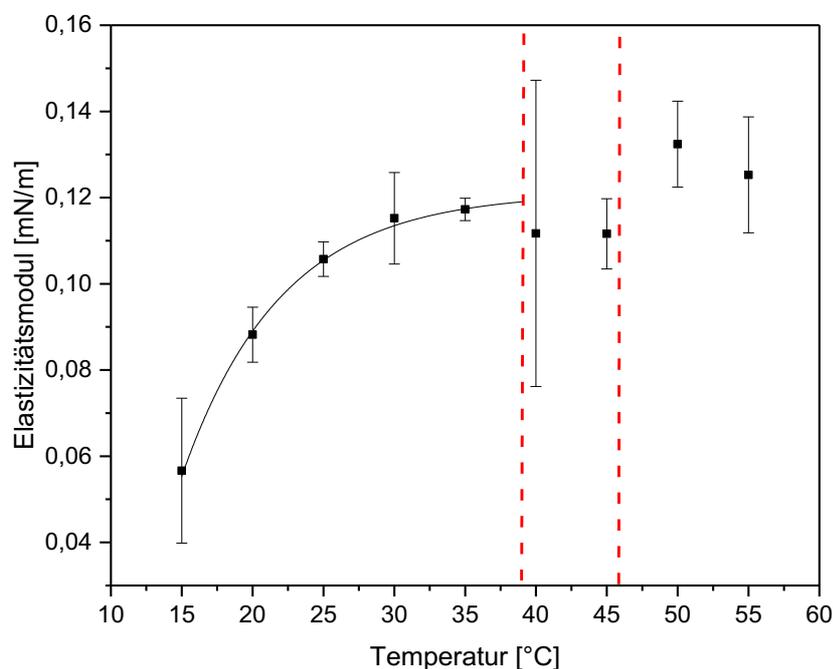


Abbildung 85: Elastizitätsmoduln von Span 65 Kapseln ( $120 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) an Dodecan/Wasser als Funktion der Temperatur.

Der zur Auswertung notwendige Schermodul wurde aus den Ergebnissen temperaturabhängiger Messungen der 2D-Scherrheologie erhalten. Der Elastizitätsmodul steigt zunächst mit zunehmender Temperatur exponentiell an und nähert sich einem Plateaubereich an. Im Gegensatz dazu zeigt der Schermodul diese Abhängigkeit nicht, was, wie bereits beschrieben, auf die Dehnungseffekte des Tropfens zurückzuführen ist. Auffallend ist der Übergangsbereich bei etwa  $40^\circ\text{C}$ . Hier sind eine auffallend hohe Fehlerabweichung zu erkennen sowie ein Abfall des Moduls. Ein weiterer Übergang scheint im Bereich von  $46^\circ\text{C}$  stattzufinden. Diese Temperaturen korrelieren mit den kritischen Temperaturen, die bei der Untersuchung der ebenen Grenzfläche gefunden wurden (2D-Scherrheologie und Langmuir-

Blodgett) und auch mit dem von MICHOR und BERG beschriebenen endothermen Übergang. Sie beschrieben eine beginnende Dekristallisation der Span 65 Ketten im Öl ab Temperaturen von 40°C bis etwa 51°C. Exakt dieser Bereich spiegelt sich in der Betrachtung des Elastizitätsmoduls wieder.

### Einfluss anorganischer Salze

Die scherrheologischen Untersuchungen der ebenen Grenzfläche haben gezeigt, dass sich der Span 65 Grenzflächenfilm durch die Zugabe anorganischer Salze beeinflussen lässt. Dabei hat insbesondere die Existenz von Aluminium(III)sulfat eine Erhöhung des elastischen Speichermoduls von 0,1 N/m auf etwa 0,3 N/m bewirkt sowie die Relaxationszeit von einigen Sekunden zu wenigen Minuten erhöht, sodass sich das System im betrachteten Messzeitraum nahezu wie ein permanent vernetztes System verhielt. Auf der Basis dieser Untersuchungen wurde das Verhalten von Span 65 Kapseln unter Zugabe von Aluminium(III)sulfat untersucht. Das Deformationsverhalten der Kapseln im Zentrifugalfeld ist in Abbildung 86 gezeigt.

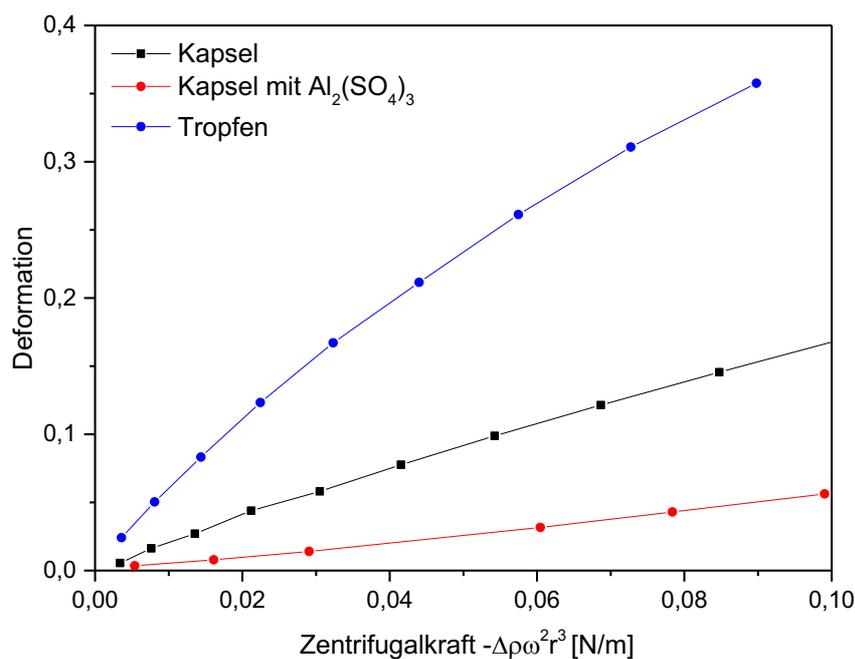


Abbildung 86: Deformationsverhalten von Span 65 Kapseln ( $10 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) mit und ohne Zugabe von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  im Vergleich mit einem Emulsionstropfen an Dodecan/Wasser ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Im Vergleich mit den reinen Emulsionstropfen sowie den reinen Span 65 Kapseln zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Deformierbarkeit, der die Existenz der hoch elastischen Membran veranschaulicht. Der Span 65 Film stabilisiert die Grenzfläche im Vergleich zur reinen Emulsion und die Zugabe des Salzes verstärkt diesen Effekt enorm. Der

Elastizitätsmodul der reinen Span 65 Kapsel beträgt etwa 0,05 N/m. Für die Kapsel mit Aluminium(III)sulfat ist der Modul mit etwa 1 N/m doppelt so groß.

### Vergleich der Tenside

Zu Beginn des Kapitels wurde bereits diskutiert, dass beim Vergleich der Tensidtropfen mit den reinen Emulsionstropfen die unterschiedlichen Grenzflächenspannungen zu berücksichtigen sind, die das Erkennen einer Membran auf Grundlage des Deformationsverhaltens erschweren. Aus diesem Grunde wurden analoge Messungen mit den Netzwerk-bildenden Tensiden Span 60 und 65 sowie mit den nicht Netzwerk-bildenden Tensiden Span 80 und 85 durchgeführt. Abbildung 87 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der verschiedenen Systeme im Zentrifugalfeld.

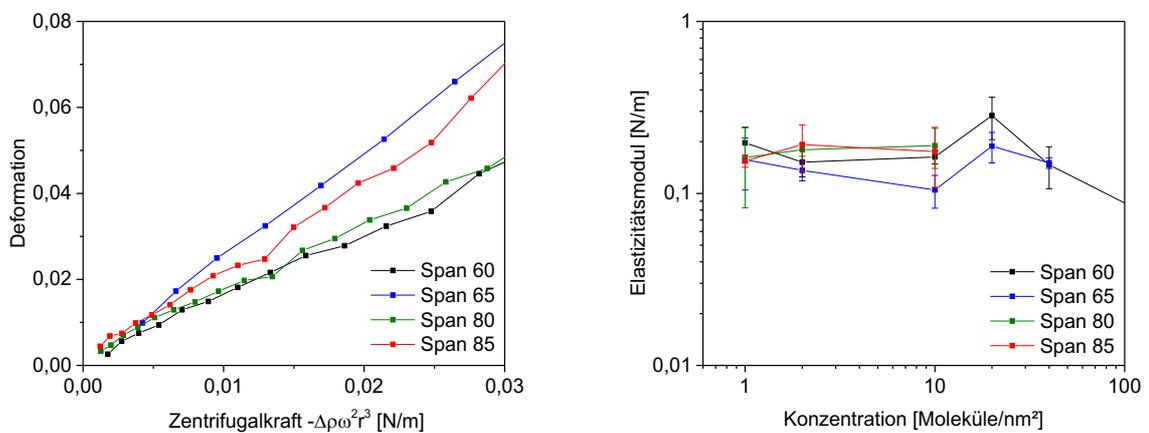


Abbildung 87: Vergleich der Deformation als Funktion der Zentrifugalkraft und des Elastizitätsmoduls als Funktion der Konzentration für Span 60, 65, 80 und 85 ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Den reinen Deformationskurven ist ein sehr ähnliches Verhalten zu entnehmen, welches nicht auf einen Unterschied der Grenzflächenelastizität schließen lässt. Betrachtet man die zugehörigen Grenzflächenspannungen und die Elastizitätsmoduln, die nach BARTHÈS-BIESEL im Bereich kleiner Deformationen berechnet wurden, lässt sich auch hier kein Unterschied ausmachen (Tabelle 14, Anhang). Die Untersuchungen der Tropfen im Scherfeld zeigen, dass die elastischen Systeme ein Abflachen der Deformationskurve bei hohen Scherraten ab 40 1/s (entspricht 250 rad/s) zeigen, was auf eine Zunahme der elastischen Eigenschaften des Systems hinweist. Eine Scherrate von 40 1/s entspricht einer Rotationsgeschwindigkeit von 2400 rpm, die im Anfangsbereich der Auftragung im Bereich der ersten 3 Datenpunkte zu finden ist und eindeutig keine Verringerung der Deformation zeigt. An dieser Stelle muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Oberfläche des Tropfens bei der Messung im Zentrifugalfeld vergrößert wird und eine Elastizität der Membran nur gegeben sein kann, wenn Tenside aus der Bulkphase an die Grenzfläche nachdiffundieren und den Film aufrecht

erhalten. Es wurde jedoch zuvor bereits angesprochen, dass dies aufgrund der Aggregatbildung der Span 65 Moleküle möglicherweise nicht ausreichend auftritt, sodass keine frequenzabhängige Elastizität der Filme erkennbar ist. Das elastische Verhalten der Span 60 und 65 Filme spiegelt sich allerdings in den Relaxationsexperimenten wieder.

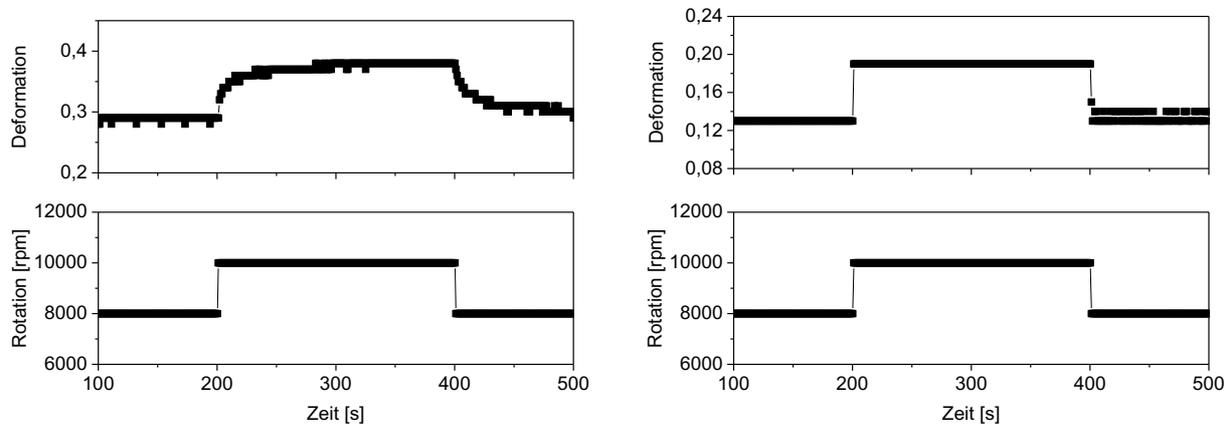


Abbildung 88: Stufenrelaxationsversuche von Span 60 (links) und Span 80 (rechts) an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche (20°C)<sup>VI</sup>.

Span 60 weist genauso wie Span 65 eine Verzögerung der Deformation bei Änderung der Rotationsgeschwindigkeit auf. Eine Berechnung der Relaxationszeit ergibt  $t_R = 17$  s. Aus den rheologischen Frequenztests ergab sich eine Relaxationszeit von etwa  $t_R = 9$  s. Span 80 zeigt keinerlei zeitliche Verzögerung der Deformation auf, was die bisherigen Ergebnisse bestätigt, dass es sich um eine reine fluide Grenzfläche handelt.

<sup>VI</sup> Ein Teil der Messungen wurde von Patrick Weinbrenner im Rahmen des Wahlpflichtpraktikums durchgeführt (2016).

## 5.1.6 Deformation im Scherfeld

### 5.1.6.1 Tropfen

Die Untersuchung von Emulsionstropfen im Scherfeld erfolgte anhand zweier Stoffsysteme, die als Grundlage für die Herstellung der Mikrokapseln dienten. Da die Proteinkapseln an der *p*-Xylol/Wasser-Grenzfläche und die Sorbitanester-Kapseln an der Dodecan/Wasser-Grenzfläche erzeugt wurden, sind beide Öle als entsprechende Referenzsysteme untersucht worden. Abbildung 89 zeigt den Verlauf der Tropfendeformation als Funktion der Scherrate für die reine Öl/Wasser-Grenzfläche. Beide Kurven sind im gesamten, experimentell zugänglichen Messbereich nahezu deckungsgleich. Aufgrund der ähnlichen Viskositätsverhältnisse von 0,0012 für *p*-Xylol/TCB/Wasser und 0,0013 für Dodecan/TCB/Wasser entspricht dies den Erwartungen. Außerdem verlaufen die Kurven im nahezu gesamten Messbereich linear, was mit den Theorien von COX und TAYLOR übereinstimmt<sup>102,105</sup>. Im Bereich hoher Scherraten ist in den Auftragungen ein zweiter Punktebereich oberhalb der Hauptkurve zu erkennen (rote Markierung). Dies liegt daran, dass sich die Tropfen bei hohen Scherraten sigmoidal verformen und die ellipsoide Konturerkennung zunehmend fehlerbelastet ist. Außerdem bewegen sich die Kapseln in diesem Bereich sehr schnell im Scherspalt, sodass ein exaktes Fokussieren der Kontur kaum möglich ist.

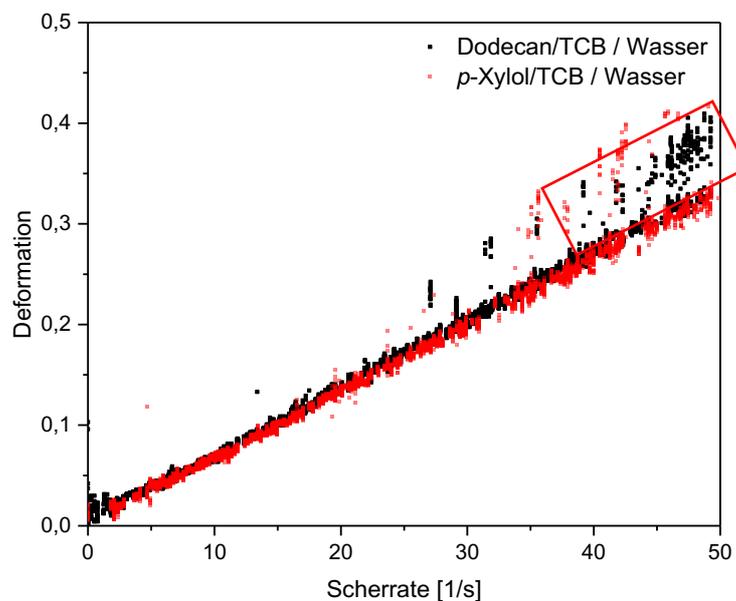


Abbildung 89: Deformation von Dodecan- und *p*-Xylol-Tropfen als Funktion der Scherrate.

Nach TAYLOR<sup>102</sup> lässt sich anhand Gleichung 3.26. aus der scherratenabhängigen Deformation im Bereich kleiner Deformationen die Grenzflächenspannung des Zweiphasensystems berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst und den Ergebnissen der Pendant Drop-Tensiometrie gegenübergestellt.

Tabelle 9: Vergleich der ermittelten Grenzflächenspannungen  $\gamma$  der verwendeten Öl/TCB-Mischungen an Glycerin (Strömungszelle) bzw. Wasser/Glycerin=50:50 (Pendant Drop).

	$\gamma$ [mN/m] (Taylor)	$\gamma$ [mN/m] (Pendant Drop)
<b>p-Xylol/TCB</b>	$30,7 \pm 4,5$	$33,5 \pm 0,2$
<b>Dodecan/TCB</b>	$31,3 \pm 3,1$	$36,2 \pm 0,3$

Die anhand der Taylor-Theorie ermittelten Grenzflächenspannungen stimmen im Rahmen des Fehlers in etwa mit den tensiometrisch bestimmten Referenzwerten überein. Verglichen mit der Tensiometrie sind die Fehlerabweichungen deutlich höher, was auf die erschwerte Konturerkennung der bewegten Tropfen im Scherfeld gegenüber der unbewegten Tropfen im Gravitationsfeld zurückzuführen ist.

Das Deformationsverhalten der Emulsionstropfen ist ebenfalls qualitativ anhand der Videoaufnahmen zu erkennen. Bei geringen Scherraten ist zunächst eine ellipsoide Verformung des Tropfens zu erkennen sowie eine Ausrichtung entlang der Scherströmung.

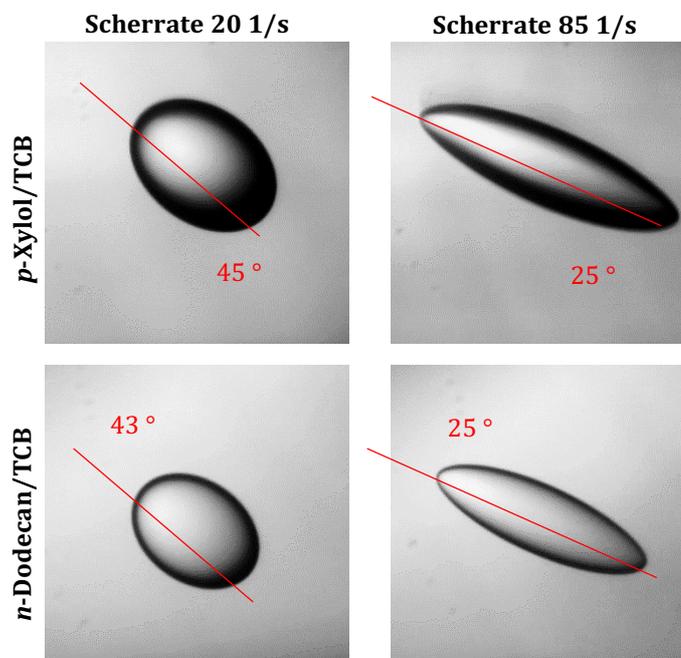


Abbildung 90: Deformation von Emulsionstropfen im Scherfeld bei unterschiedlichen Scherraten. Oben: Grenzfläche p-Xylol/TCB-Wasser. Unten: n-Dodecan/TCB-Wasser.

Bei höheren Scherraten ist eine zunehmende Deformation bzw. Elongation des Tropfens sichtbar sowie eine Ausbildung der charakteristischen Spitzen an den Enden des Tropfens<sup>87,108</sup>. Ein Bruch der Emulsionstropfen konnte im untersuchten Scherratenbereich von 0 bis 100 1/s nicht beobachtet werden. Da das Auftreten eines Bruchs sowie der genaue Mechanismus in erster Linie vom Viskositätsverhältnis abhängig ist, kann er durch Erhöhung der Viskosität der inneren Phase oder durch Verringerung der Viskosität der äußeren Phase erzielt werden. Die Orientierung des Tropfens im Scherfeld, die optisch in Abbildung 90 zu erkennen ist, wird in folgender Abbildung 91 genauer dargestellt. Laut der Theorie von Cox<sup>105</sup> nimmt ein Tropfen im Scherfeld einen konstanten Anstellwinkel von  $45^\circ$  an. Dies ist bis zu einer Scherrate von etwa 20 1/s in guter Übereinstimmung und zeigt erst bei hohen Scherraten eine Abnahme des Winkels, was sich ebenfalls mit den Ergebnissen von KOLEVA deckt<sup>87</sup>. Für den Tropfen aus *p*-Xylol/TCB wird durch lineare Regression des Kurvenverlaufs ein Initialwinkel von genau  $45^\circ$  bestimmt, für den Dodecan/TCB-Tropfen ergeben sich  $43^\circ$ .

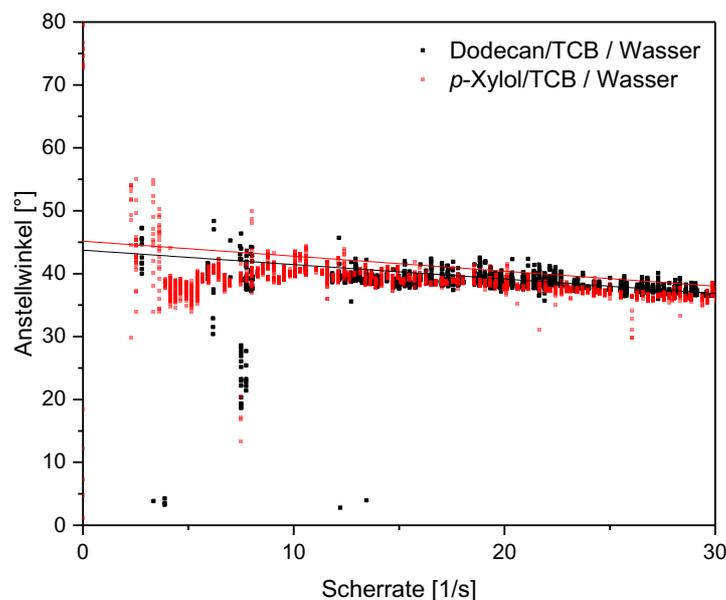


Abbildung 91: Verlauf des Anstellwinkels von Dodecan- und *p*-Xylol-Öltropfen als Funktion der Scherrate.

#### 5.1.6.2 Kapseln

Die Untersuchung und Auswertung von Mikrokapseln im Scherfeld nach der Theorie von BARTHÈS-BIESEL unterliegt, wie bereits in Kapitel 3.7.2. erwähnt, einigen Annahmen, wie etwa einer unendlich dünnen, inkompressiblen Kapselmembran und inkompressiblen, NEWTON'schen Flüssigkeiten im Inneren sowie außerhalb der Kapsel. Durch die Wahl der Lösungsmittel Wasser bzw. Glycerin und reinen Ölphasen kann letzteres als näherungsweise

zutreffend angenommen werden. Bisherige experimentelle Untersuchungen von Mikrokapseln im Scherfeld<sup>77,87,88,106</sup> wurden ausschließlich mit polymerisierten Membransystemen wie Polysiloxan durchgeführt, die aufgrund ihrer Netzwerkstruktur bzw. den molekularen Bindungswinkel keine reine Zweidimensionalität aufweisen können. Demgegenüber bieten die verwendeten Tensidfilme den Vorteil, dass sie molekulare Monolagen ausbilden können und eine damit verbundene, höhere Homogenität aufweisen. Dies konnte bereits anhand bildgebender Methoden sowie von XRR-Messungen gezeigt werden. Für die Untersuchungen im Scherfeld wurden die Span-Kapseln mithilfe der Mikrofluidik-Apparatur hergestellt und in die Strömungszelle überführt. Die Messung der Deformation in Abhängigkeit der Scherrate ergab folgenden Kurvenverlauf:

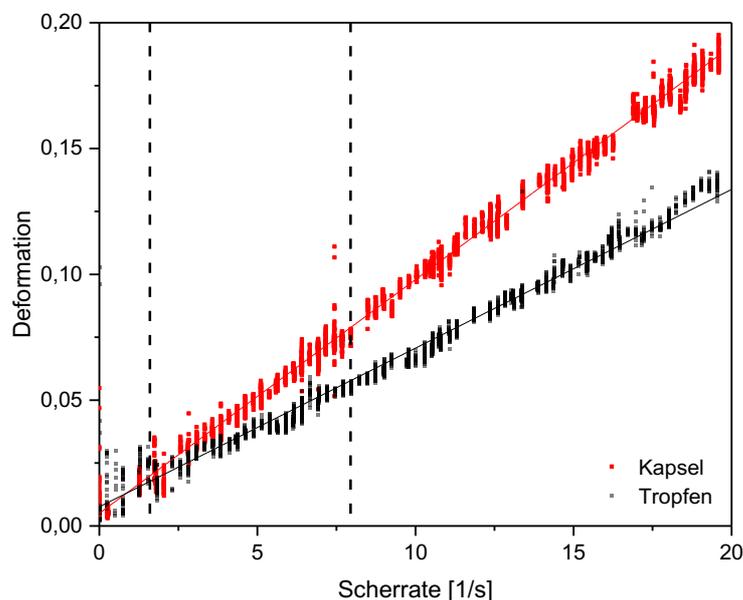


Abbildung 92: Vergleich des scherratenabhängigen Deformationsverhaltens für eine Span 65 Kapsel ( $40 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) und einen entsprechenden Emulsionstropfen ohne Tensid.

Der Vergleich von Kapsel und Emulsionstropfen zeigt deutlich, dass der Span 65 Film einen Einfluss auf das Deformationsverhalten hat. Die Kapsel ist gegenüber dem reinen Emulsionstropfen wesentlich leichter deformierbar, was sich mit der verringerten Grenzflächenspannung von etwa 36 mN/m auf 21 mN/m erklären lässt. Wie bereits im Kapitel des Zentrifugalfelds erläutert, sind die Grenzflächenspannung und der Elastizitätsmodul zwei konkurrierende Effekte, welche die Deformierbarkeit des Tropfens bestimmen. Bei der Diskussion müssen demnach beide Effekte berücksichtigt werden. Die Berechnung der Grenzflächenspannung für den Span 65 Tropfen ergibt nach TAYLOR anhand der Deformationsauftragung einen Wert von etwa 16,7 mN/m, was etwas von dem experimentell mittels Pendant Drop bestimmten Wert von 21 mN/m abweicht. Dass die

beiden Werte voneinander abweichen, könnte ein Indiz dafür sein, dass es sich um eine Kapsel handelt statt um einen Emulsionstropfen. Ein Bruch der Kapsel, wie er etwa bei Polymermembranen beobachtet werden kann, ist zu keiner Zeit zu beobachten. Aufgrund des Dehnungsanteils bei den Untersuchungen im Scherfeld kann die Scherdeformation  $\gamma$  nach Gleichungen 5.9. und 5.10. näherungsweise in die Dehndeformation  $\varepsilon$  umgerechnet werden<sup>87</sup>. Für einen linear-viskoelastischen Bereich von 1% ergibt sich demnach eine Dehndeformation von 0,6%, also näherungsweise ein TAYLOR-Parameter  $D$  von 0,006. Dies würde bedeuten, dass sich die Kapsel bereits zu Beginn der Messung im nicht-linearen Bereich befindet. Es konnte jedoch in der Rheologie gezeigt werden, dass das temporäre Netzwerk an der Phasengrenzfläche selbstorganisierend ist und sich nach einer Zerstörung durch Schereinwirkung sofort selbstständig regeneriert, sodass die nicht-Linearität vernachlässigt werden kann. Die Regeneration des Films wird auch anhand einer erneuten Messung einer bereits deformierten Kapsel deutlich (Abbildung 93). Der Kurvenverlauf ist in beiden Fällen nahezu identisch.

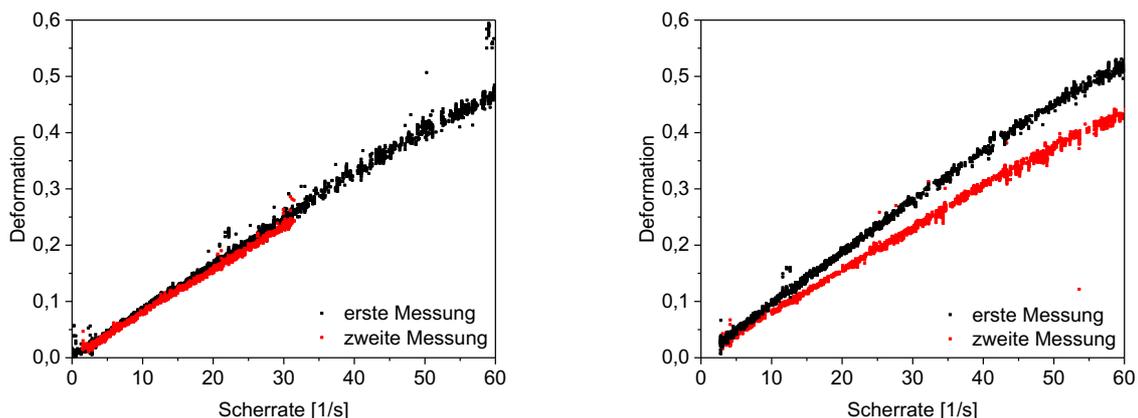


Abbildung 93: Wiederholte Messung jeweils einer Span 65 Kapsel für unterschiedliche Konzentrationen.

Hierbei fällt auf, dass bei hohen Konzentrationen die Deformation der zweiten Messung geringer ist als die der ersten Messung. Dies ist damit zu erklären, dass bei einer Vergrößerung der Fläche während der Messung Moleküle aus dem Tropfeninneren an die Grenzfläche nachdiffundieren. Da keine Desorption von der Grenzfläche stattfindet, wie sich auch anhand der Faltenbildung im Pendt Drop zeigt, liegt bei einer erneuten Messung ein Überschuss an Span-Molekülen vor, wodurch die Flexibilität der Hülle verringert wird. Nach der Theorie von BARTHÈS-BIESEL für Mikrokapseln im Scherfeld wird der Elastizitätsmodul einer MOONEY-RIVLIN-Membran gemäß Gleichung 3.49. aus der scherratenabhängigen Kapseldeformation berechnet. Für die Span 65 Mikrokapsel ergibt sich demnach ein Elastizitätsmodul von  $E_{MR} = 0,10 \pm 0,01$  N/m. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung

wie die korrelierende Scherelastizität von 0,2 N/m der ebenen Filme an Dodecan/Wasser überein. Aufgrund der Gleichung 3.8. entspricht das einer Poissonzahl von  $\nu = -0,5$ . Alternativ lässt sich der Modul bei Kenntnis der Poissonzahl unter der Annahme einer HOOKE'schen Membran nach Gleichung 3.48. berechnen. Es ergibt sich  $E_H = 0,12 \pm 0,01$  N/m unter der Annahme einer Poissonzahl von 1, die einem inkompressiblen zweidimensionalen Material entspricht. Gemäß der Theorie sollte der berechnete Modul für alle Materialgesetze im Bereich kleiner Deformationen gleich sein, was für die vorliegenden Untersuchungen im Rahmen des Fehlers gut erfüllt ist<sup>121</sup>. Anhand der Ergebnisse der 2D-Scherrheologie konnte ein HOOKE'sches Materialverhalten der Span 65 Filme im Bereich kleiner Deformationen bestätigt werden. Dies wurde mittels frequenzunabhängiger Relaxationstests bestimmt.

In den Oszillationsfrequenztests war eine Elastizität der Filme im Frequenzbereich ab etwa 0,1 rad/s messbar. Überträgt man diesen Bereich der *Cross-Over*-Frequenz von 0,1 rad/s auf den Bereich der Scherrate, würden die elastischen Eigenschaften erst ab einer Scherrate von umgerechnet 0,02 1/s sichtbar werden. Da die Frequenz der Rheometer-Messungen in rad/s angegeben ist und die Scherrate im Scherfeld in 1/s, werden die Einheiten zur besseren Vergleichbarkeit über den Faktor  $2\pi$  ineinander umgerechnet. Der Plateaubereich der Elastizität, der bei Frequenzen ab 50 rad/s erkennbar war, wäre ab einer Scherrate von 8 1/s erreicht. Der lineare Fit zur Berechnung des Elastizitätsmoduls wird demnach im Bereich von 8 bis 15 1/s angelegt. Bei der Betrachtung des Deformationsverhaltens der Kapseln gegenüber dem Emulsionstropfen fällt auf, dass es im Bereich hoher Scherraten zu einer Abweichung der Linearität kommt (Abbildung 94). Betrachtet man den linearen Anfangsbereich, welcher zur Auswertung des Elastizitätsmoduls verwendet wurde, wird deutlich, dass der Emulsionstropfen über den gesamten Messbereich annähernd konstant verläuft. Die Kapsel dagegen zeigt ab einer Scherrate von etwa 40 1/s eine Verringerung der Deformation, was mit einer Erhöhung der elastischen Rückstellkraft einhergeht. Es ist denkbar, dass erst bei diesen Scherraten eine konstante Elastizität erreicht ist, welche in der 2D-Scherrheologie bei Frequenzen um 80 rad/s auftritt. Die Scherrate 40 1/s entspricht einer Winkelfrequenz von etwa 250 rad/s, was außerhalb des scherrheologisch zugänglichen Messbereichs liegt. Allerdings ist die Scherrate der dreidimensionalen Kapselrheologie auch nicht unmittelbar mit der Frequenz der zweidimensionalen Rheologie zu vergleichen. Zwischen den Frequenzen beider Methoden beim Erreichen des Plateaubereichs liegt ein Faktor 3, welcher auch in den jeweiligen Moduln wiederzufinden ist und auf die Querkontraktion des Materials oder den Unterschied von Ein- zu Dreidimensionalität zustande kommt. Eine Berechnung des Elastizitätsmoduls aus der Steigung des Kurventeils im nicht-linearviskoelastischen Bereich (grüner Bereich) ergibt einen Modul von  $E_{nLVE} = 0,77 \pm 0,06$  N/m. Verglichen mit dem Schermodul ist dieser Wert um den Faktor 3 höher, was einer Poissonzahl von 1 entsprechen würde und einem dreidimensional-

inkompressiblen System entspricht und mit den Ergebnissen der Elastometrie übereinstimmt. Es ist also möglich, diese zwei unterschiedlichen Kurvenbereiche die zuvor beschriebenen Strukturbereiche mit jeweils unterschiedlicher Poissonzahl repräsentieren.

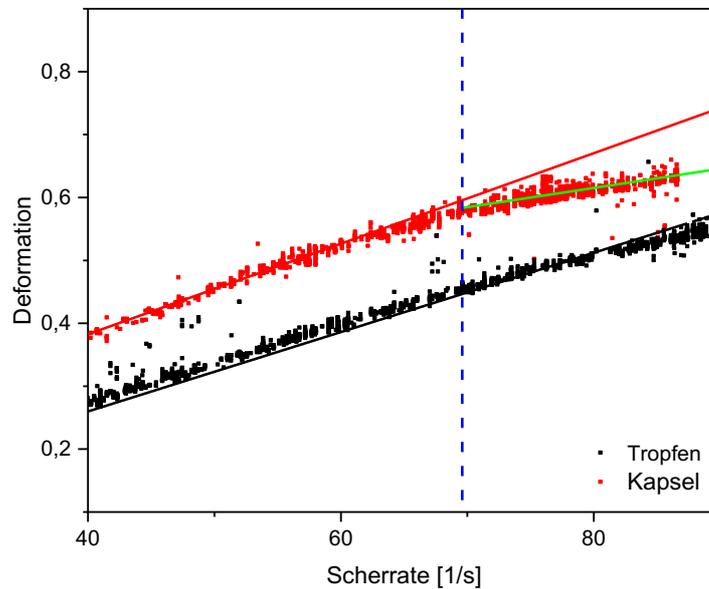


Abbildung 94: Verlauf der Deformation einer Span 65 Kapsel im Vergleich zum Emulsionstropfen als Funktion der Scherrate ( $40 \text{ Moleküle/nm}^2$ ).

Der Effekt des abflachenden Moduls wird erst bei einer Konzentration von  $0,03 \mu\text{mol/L}$  sichtbar und verstärkt sich mit Zunahme der Konzentration. Dies hängt damit zusammen, dass es im Verlaufe der Messung zu Dehnungen der Kapselmembran kommt, wodurch Tenside aus der Bulkphase an die Grenzfläche nachdiffundieren. Ist die Konzentration zu gering, kann dies nicht erfolgen und die Elastizität geht verloren.

Der Verlauf des Anstellwinkels ist in Abbildung 5 gezeigt. Es zeigt sich, dass die Kapsel bei der Orientierung im Scherfeld zunächst einen Anstellwinkel von  $40^\circ$  annimmt. Dies stimmt in etwa mit den theoretischen Arbeiten überein, die eine anfängliche Orientierung einer Kapsel mit viskoelastischer Membran von  $45^\circ$  postulieren, die mit zunehmender Scherrate linear abfällt<sup>123</sup>. Beides kann anhand der Messergebnisse bestätigt werden. Eine rein elastische Membran würde einen konstanten Anstellwinkel von  $45^\circ$  zeigen, während eine rein viskose Membran keine stationäre Orientierung annimmt und der Anstellwinkel zwischen  $-45^\circ$  und  $+45^\circ$  schwankt.<sup>123</sup>

Eine Unterscheidung zwischen Kapsel und Emulsionstropfen ist anhand des Winkelverhaltens nicht eindeutig möglich, allerdings fällt auf, dass der Winkel der Kapsel bei geringer Scherrate zunächst einen Anstieg zeigt, welcher beim Tropfen nicht zu erkennen ist. Der Tropfen bietet

aufgrund seiner Grenzflächenspannung einen geringen Widerstand gegen die Ausrichtung im Scherfeld und nimmt relativ schnell einen Anstellwinkel an, welcher im Bereich kleiner Scherraten konstant bleibt. Die Kapsel weist bei sehr kleinen Scherraten unterhalb 10 1/s einen höheren Widerstand gegenüber der Scherströmung auf und nimmt daher erst verzögert einen Winkel von 40 ° an.

### Einfluss der Konzentration

Abbildung 95 zeigt den Verlauf der Kapseldeformation für verschiedene Konzentrationen von Span 65 und zeigt vergleichbare Ergebnisse mit den Kapseln im Zentrifugalfeld. Die geringste

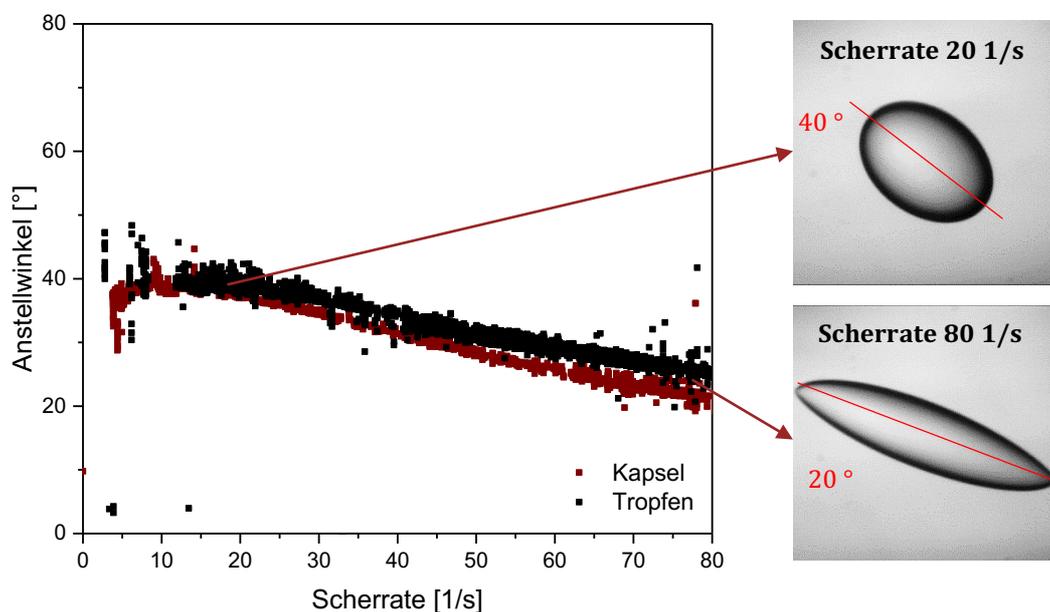


Abbildung 95: Verlauf des Anstellwinkels einer Span 65 Mikrokapsel (0,7  $\mu\text{mol/L}$ ) und des korrespondierenden Referenztropfens (Dodecan/TCB) als Funktion der Scherrate.

Konzentration von 0,017  $\mu\text{mol/L}$  (entspricht 1 Molekül/ $\text{nm}^2$ ) weist die höchste Deformation auf. Gegenüber dem reinen Emulsionstropfen liegt eine verringerte Grenzflächenspannung vor. Sie beträgt ohne Tensid etwa 36 mN/m und mit Tensid etwa 21 mN/m, wodurch die leichtere Deformierbarkeit gut zu verstehen ist. Im Gegensatz zu einer permanent vernetzten Kapsel muss der Einfluss der Grenzflächenspannung hier berücksichtigt werden, da nicht eindeutig ist, dass diese vollständig durch die Elastizität ersetzt werden kann. Daher werden bei der Diskussion der Ergebnisse beide Größen stets miteinander in Relation gesetzt. Überwiegt die Elastizität einer Kapselmembran, so kann dies häufig daran erkannt werden, dass die Bestimmung der Grenzflächenspannung nach der Taylor-Theorie keine sinnvollen Ergebnisse mehr liefert.

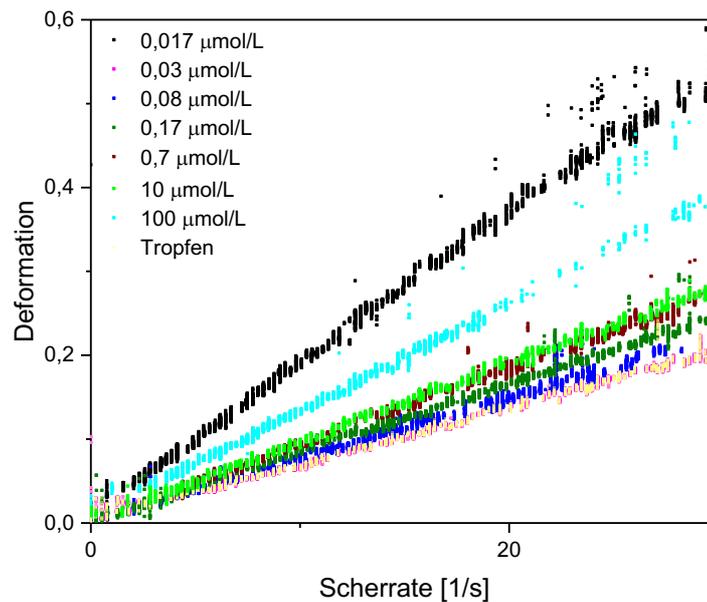


Abbildung 96: Deformation von Span 65 Kapseln bei unterschiedlichen Konzentrationen als Funktion der Scherrate.

Eine Erhöhung der Grenzflächenkonzentration von  $0,017$  auf  $0,03 \mu\text{mol/L}$  (1 bzw. 2 Moleküle/ $\text{nm}^2$ ) hat einen drastischen Abfall der Deformierbarkeit zur Folge. In diesem Fall liegt die Kurve in etwa deckungsgleich über der des reinen Emulsionstropfens. Eine weitere Konzentrationserhöhung verändert die Deformierbarkeit nur noch geringfügig. Der beschriebene Effekt lässt sich auch qualitativ anhand der Bildaufnahmen der Partikel untersuchen (Abbildung 97).

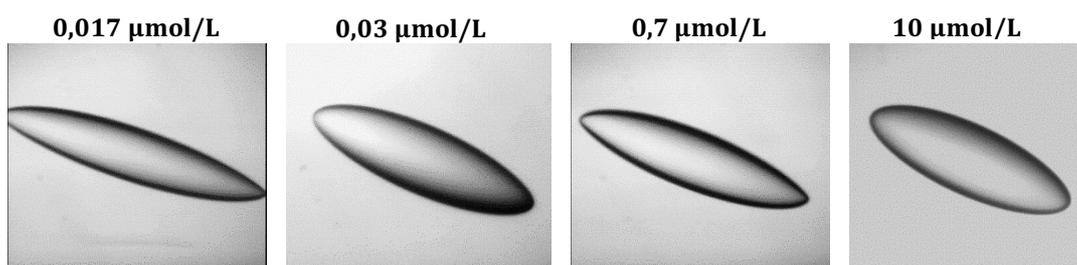


Abbildung 97: Aufnahmen der Kapseldeformation von Mikrokapseln unterschiedlicher Konzentration bei einer Scherrate  $80 \text{ 1/s}$ .

Im ersten Bild bei  $1 \text{ Molekül/nm}^2$  spiegelt sich die hohe Deformierbarkeit des Tropfens wieder, der außerdem eine sigmoideale Form im Strömungsfeld annimmt. Die Ausbildung von Spitzen wird typischerweise für Emulsionstropfen beobachtet und stützt die Annahme, dass es sich bei dieser Konzentration noch nicht um einen ausgebildeten Membranfilm handelt. Die sprunghafte Verringerung der Deformation für  $0,03 \mu\text{mol/L}$  ist ebenfalls deutlich in den

Bildern zu erkennen. Hier nimmt der Partikel eine reine ellipsoidale Form an, die keine zugespitzten Enden hat. Erst bei weiterer Erhöhung der Konzentration nimmt die Deformation erst wieder leicht zu und bleibt anschließend näherungsweise konstant. Diese Beobachtung passt zu der Annahme aus der Rheologie, dass eine Monoschicht für die Elastizität verantwortlich ist und weiteres Tensid keinen Beitrag leistet. Ein Übergang kann hier bereits bei 2 Molekülen/nm<sup>2</sup> detektiert werden, was ebenfalls gut mit den rheologischen Daten übereinstimmt. Das zuvor beschriebene Abflachen der Deformationskurve bei hohen Frequenzen kann bei dieser Konzentration noch nicht reproduzierbar beobachtet werden, da die Konzentration zu gering ist, um bei einer Flächenvergrößerung eine zuverlässige Nachdiffusion zur Grenzfläche zu gewährleisten. Ein Bruch der Kapseln konnte in keinem der untersuchten Fälle beobachtet werden, was, wie bereits im Kapitel der Emulsionstropfen beschrieben, auf das Viskositätsverhältnis der Phasen zurückzuführen ist. WINDHAB *et al.* untersuchten das Verhalten von Tensid-haltigen Emulsionen im Scherfeld und berichteten eine weitaus größere Deformation und eine größere Zahl an Satellitentropfen beim Bruch. Da es sich jedoch um viskoelastische Tensidfilme handelt, kann dies nicht beobachtet werden.<sup>177</sup> Abbildung 98 zeigt die resultierenden Elastizitätsmoduln, die mithilfe der BARTHÈS-BIESEL-Theorie sowohl im Bereich kleiner Deformationen bzw. Scherraten als auch im nicht-linearen Bereich bei großen Deformationen berechnet wurden, in Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration.

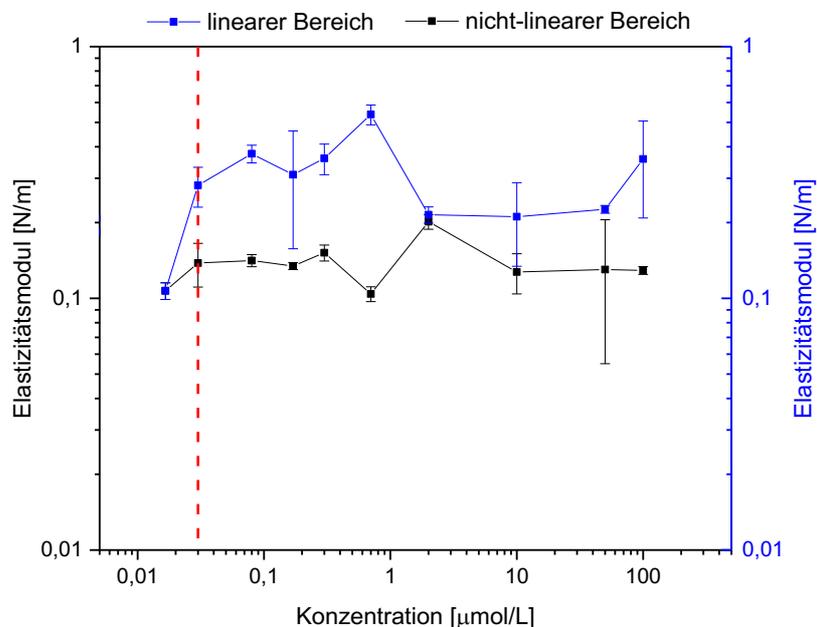


Abbildung 98: Elastizitätsmodul von Span 65 Kapseln als Funktion der Konzentration.

Beide Kurven verlaufen insgesamt sehr ähnlich, jedoch ist der Modul für den nicht-linearen Bereich erwartungsgemäß höher, da hier eine geringere Deformierbarkeit auftritt. Wie bereits aus der Deformationsauftragung in Abbildung 96 ersichtlich, existiert in beiden Fällen ein Übergangsbereich bei einer Konzentration von  $0,03 \mu\text{mol/L}$  (entspricht  $2 \text{ Molekülen/nm}^2$ ). Der Modul nimmt hier sprunghaft zu. Es lässt sich schließen, dass dieser Wert der erste messbare Modul ist und es sich davor nur um einen Emulsionstropfen handelt, für den die zur Auswertung herangezogene Theorie keine Aussage hat. Im mittleren Konzentrationsbereich bis  $1 \mu\text{mol/L}$  verhält sich der Modul weitestgehend unabhängig von der Konzentration und beträgt etwa  $0,15 \text{ N/m}$  bzw.  $0,4 \text{ N/m}$ . Ersteres stimmt in etwa mit den scherrheologischen Ergebnissen überein, woraus eine Poissonzahl von  $-0,5$  resultieren würde, die einem auxetischen Material entspricht. Ein Modul von  $0,4 \text{ N/m}$  würde einer Poissonzahl von  $1$  entsprechen und in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen der Elastometrie stehen. Wie bereits zuvor diskutiert, könnten die unterschiedlichen, scherratenabhängigen Elastizitätsmoduln die Frequenzabhängigkeit des Netzwerks widerspiegeln. Um einen Vergleich der Moduln im Bereich der Plateau-Elastizität vorzunehmen, muss das Deformationsverhalten im Bereich hoher Scherraten betrachtet werden. Hierbei befindet sich der Tropfen aufgrund der großen Deformation jedoch im nicht-linear-viskoelastischen Bereich. Bei niedrigen Scherraten liegt vermutlich auch schon ein elastischer Film vor, jedoch zeigt dieser wie auch in der Rheologie eine geringere Elastizität. Ab einer Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol/L}$  (entspricht  $40 \text{ Molekülen/nm}^2$ ) lässt sich ein zweiter Übergangsbereich erkennen, welcher im korrelierenden Dodecan/Wasser-System der 2D-Scherrheologie sowie in den Messungen der Grenzflächenspannung zu erkennen war. Hier könnte die Aggregatbildung in der Bulkphase sowie die damit einhergehende Viskositätsänderung eine Rolle spielen. Insgesamt zeigt der Elastizitätsmodul mit weiterer Erhöhung der Konzentration jedoch keine wesentliche Änderung, was bereits grenzflächenrheologisch festgestellt werden konnte.

Um den Übergang von Emulsionstropfen zu Kapsel besser aufzulösen, ist im Folgenden die Grenzflächenspannung, nach der Taylor-Theorie berechnet, aufgetragen und den experimentellen Daten aus der Tensiometrie (vgl. Pendant Drop) gegenübergestellt. Die Graphiken in Abbildung 99 stellen die Auftragungen für beide Auswertemethoden dar. Die Grenzflächenspannungen der reinen Emulsionstropfen sind im Rahmen der Fehlertoleranz gleich. Bei Anwesenheit von Span 65 spiegelt sich auch hier wieder, dass bei der geringsten Konzentration von  $0,017 \mu\text{mol/L}$  ( $1 \text{ Molekül/nm}^2$ ) noch kein zusammenhängender Film vorhanden ist und es sich lediglich um einen Emulsionstropfen handelt, da die berechnete Grenzflächenspannung mit  $17 \text{ mN/m}$  in der gleichen Größenordnung liegt wie die experimentell bestimmte Grenzflächenspannung.

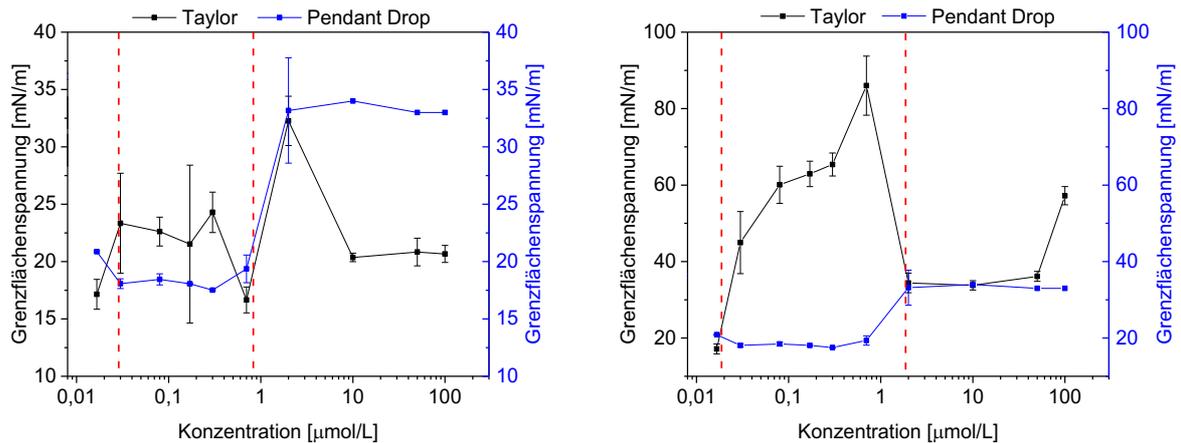


Abbildung 99: Nach TAYLOR berechnete und experimentell bestimmte Grenzflächenspannungen von Span 65 Kapseln als Funktion der Konzentration. Links: linearer Bereich, rechts: nicht-linearer Bereich.

Bei  $0,03 \mu\text{mol/L}$  ( $2 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) sowie bei höheren Konzentrationen zeigen sich deutliche, immer größer werdende Abweichungen beider Werte und der Trend, dass die nach TAYLOR berechneten Werte klar oberhalb der experimentell bestimmten Werte liegen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein elastischer Film vorliegt, welcher die sehr hohe Grenzflächenspannung vortäuscht. Der Schnittpunkt der Kurven lässt sich als Übergang der zur Filmbildung notwendigen Tensid-Konzentration betrachten und stimmt für beide Auftragungen mit umgerechnet  $1,3 \text{ Moleküle pro nm}^2$  in etwa mit dem scherrheologisch bestimmten Konzentrationswert von etwa  $1,7 \text{ Moleküle/nm}^2$  (an Wasser/Luft) überein. Für das korrespondierende Wasser/Dodecan-System konnte in der Scherrheologie eine erstmalige Filmbildung bei ebenfalls  $2 \text{ Moleküle/nm}^2$  bzw. einer Bulkkonzentration von  $1 \mu\text{mol/L}$  gemessen werden. Aufgrund des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts eines Tensids in einem Zweiphasensystem sollte die kritische Konzentration der Filmbildung eigentlich nicht identisch zur Wasser/Luft-Grenzfläche sein. Da jedoch in den vorigen Kapiteln diskutiert wurde, dass offenbar keine Desorption der Moleküle in die Bulkphase erfolgt, liegen hier andere Bedingungen vor. Somit ist der Schwellenwert zur Filmbildung etwa der gleiche wie an der ebenen Grenzfläche.

Die Konzentrationsabhängigkeit spiegelt sich auch im Verlauf des Anstellwinkels wieder. Es fällt auf, dass sich die Kapseln mit Span 65 Membran in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Strömungsrichtung orientieren und der Winkel bei zunehmender Scherrate abnimmt. Dieses Verhalten ist typisch für Kapseln mit viskoelastischer Membran<sup>79,123</sup>. Auffallend ist, dass sich die Verläufe für die kleinste ( $0,017 \mu\text{mol/L}$ ,  $1 \text{ Molekül/nm}^2$ ) und die größte Konzentration ( $2 \mu\text{mol/L}$ ,  $600 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) nicht stark voneinander unterscheiden, die dazwischenliegenden Konzentrationen jedoch eine etwa gleiche Orientierung zeigen und einen weniger starken Abfall des Anstellwinkels.

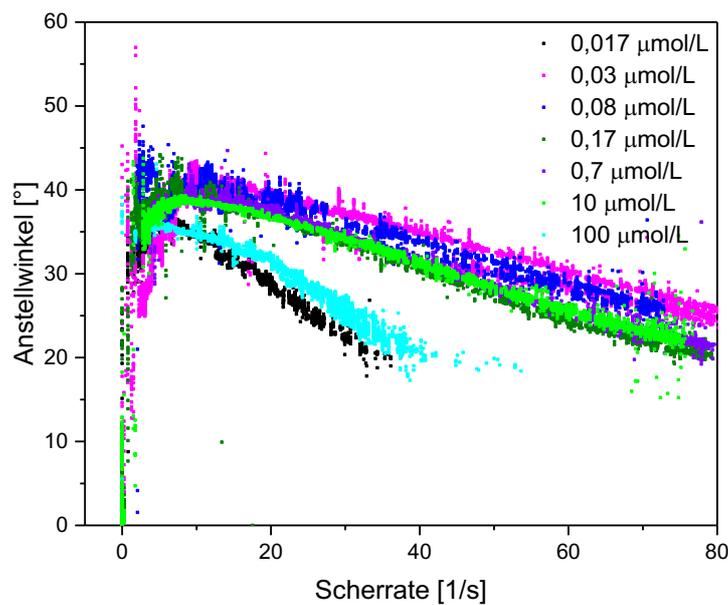


Abbildung 100: Verlauf des Anstellwinkels der Span 65 Kapseln im Scherfeld als Funktion der Scherrate.

Eine Extrapolation der beiden Kurven ergibt einen Anstellwinkel von 41 bzw. 42°. Der starke Abfall der schwarzen und hellblauen Kurve lässt sich auf einen höheren viskosen Anteil des Films zurückführen, was bei der Konzentration von 1 Molekül/nm<sup>2</sup> eingängig ist, da bereits gezeigt werden konnte, dass diese Konzentration noch nicht zur elastischen Filmbildung ausreicht. Die höher konzentrierten Systeme besitzen ausgeprägte elastische Eigenschaften und zeigen daher auch einen tendenziell konstanteren Verlauf des Winkels.

#### Bewegungs- und Orientierungsdynamik: Schwingen und Tank-Treading

Typische Phänomene der Bewegungs- und Orientierungsdynamik, wie das Schwingen oder das *Tank-Treading* wurden für anfangs nicht-sphärische Mikrokapseln beschrieben und experimentell gefunden.<sup>125,128,178</sup> Die Abweichungen lassen sich anhand des Längen- zu Breitenverhältnisses der ellipsoidalen Kapsel ( $L/B$ ) definieren, das in diesen Fällen typischerweise Werte unterhalb von 0,9 annimmt. Die  $L/B$ -Verhältnisse von Span 65 Kapseln liegen insgesamt in einem Bereich von 0,91 bis 0,99, besitzen also nahezu ideal-sphärische Gestalten. Es ließ sich auch keine Tendenz ableiten, dass eine höhere Tensidkonzentration aufgrund von Grenzflächeneffekten zu einer höheren Abweichungen von der Kugelform führt. Aus diesem Grund sind für die Kapseln im Scherfeld keine ausgeprägten Oszillationsphänomene zu erwarten. Allerdings zeigten sich für alle Kapseln Schwingungen in den Deformationswerten, was in Abbildung 101 anhand ausgewählter Konzentrationen

dargestellt ist. Die jeweils auf der x-Achse aufgetragene Zeitspanne ist in allen Abbildungen gleich gewählt.

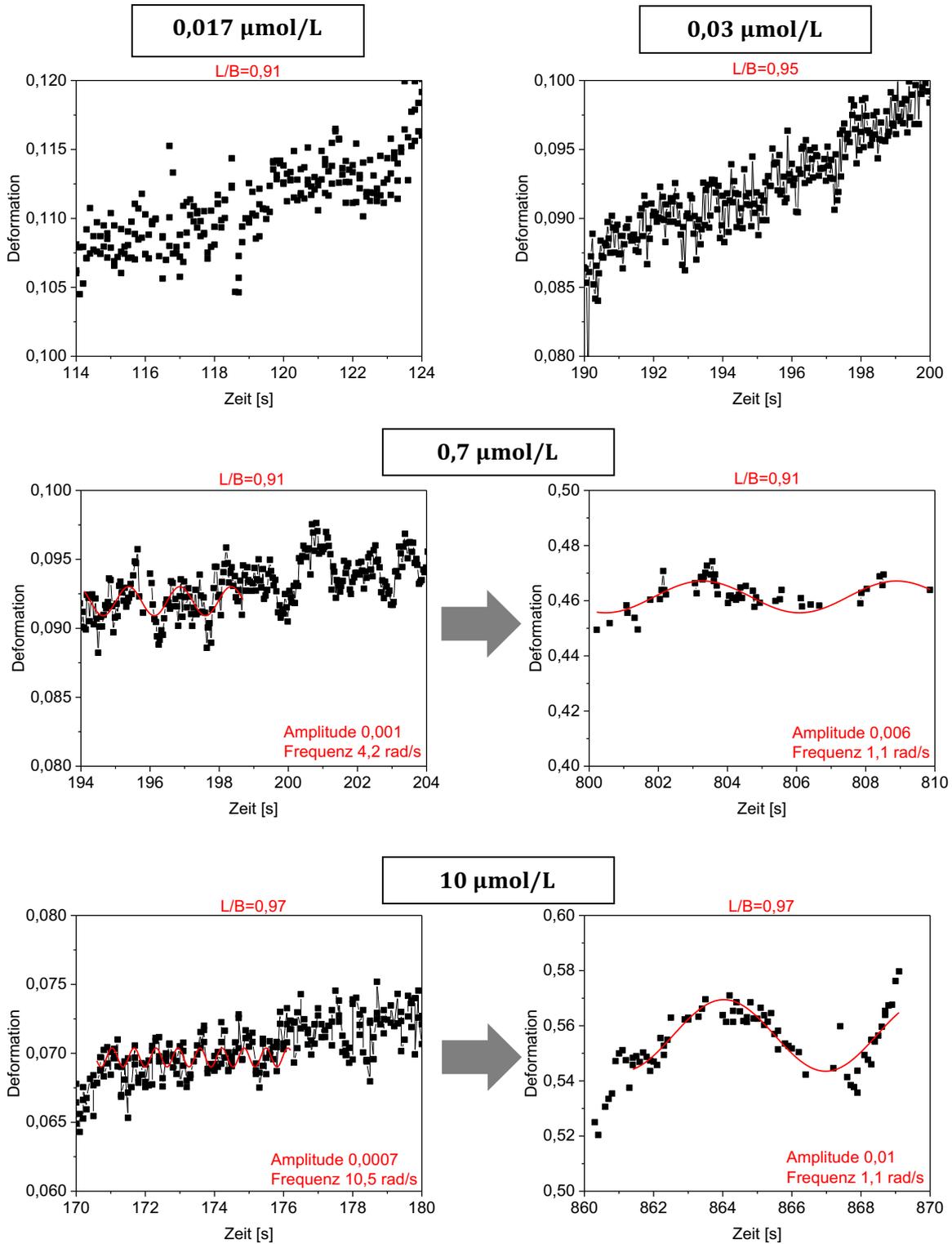


Abbildung 101: Zeitliche Auflösung des Deformationsverhaltens von Span 65 Kapseln unterschiedlicher Konzentration.

Für die geringste Konzentration von  $0,017 \mu\text{mol/L}$  (entspricht  $1 \text{ Molekül/nm}^2$ ) zeigt sich keinerlei Periodizität im zeitlichen Verlauf der Deformation oder des Anstellwinkels, was zu erwarten war, da hier noch kein ausgebildetes Netzwerk vorhanden ist. Eine Erhöhung der Konzentration auf  $0,03 \mu\text{mol/L}$  ( $2 \text{ Moleküle/nm}^2$ ) zeigt erste Schwingungseffekte im Bereich kleiner Scherraten, was ein Hinweis auf die Bildung des Grenzflächenfilms ist. Jedoch ist noch kein sinusförmiger Verlauf anfitbar. Eindeutigere Oszillationen zeigen sich bei den höher konzentrierten Systemen. Exemplarisch gezeigt sind die Formoszillationen einer  $0,7 \mu\text{mol/L}$ - und einer  $10 \mu\text{mol/L}$ - Kapsel ( $40$  bzw.  $600 \text{ Moleküle/nm}^2$ ). Jeweils links ist ein Ausschnitt des Scherratenbereichs von etwa  $5$  bis  $10 \text{ 1/s}$  und rechts ein Ausschnitt im höheren Scherratenbereich bei etwa  $50$  bis  $60 \text{ 1/s}$ . Die Auflösung der Deformationsachsen ist jeweils für die linken und für die rechten Auftragungen gleich gewählt. Es wird deutlich, dass das Schwingungsverhalten für den Bereich kleiner und großer Deformationen unterschiedlich ist, was mit den unterschiedlichen Elastizitätsmoduln für den linearen und nicht-linearen Bereichen einhergeht. Ab einer gewissen Scherbelastung scheinen sich die mechanischen Eigenschaften des Netzwerks zu verändern. Dies kann unter anderem mit der Vergrößerung der Oberfläche und der Nachdiffusion von Tensiden zusammenhängen, wodurch sich die Vernetzungsstruktur ändert. Nimmt man beispielsweise an, dass die bisher diskutierte Poissonzahl von  $1$  ein dreidimensional kompressibles Material beschreibt, könnte diese Komprimierbarkeit das Verhalten unter der Einwirkung von Scherkräften beeinflussen und die Vernetzungsstruktur zunehmend verdichten. Ein anderer Ansatz ist, dass aufgrund der temporären Vernetzung die Elastizität des Films scherratenabhängig ist. In dem Fall wäre die *Cross-Over-Frequenz* im Bereich des Übergangs der Schwingungen zu finden. Abbildung 102 zeigt diesen Bereich für die oben beschriebene Kapsel mit  $10 \mu\text{mol/L}$  Span  $65$ .

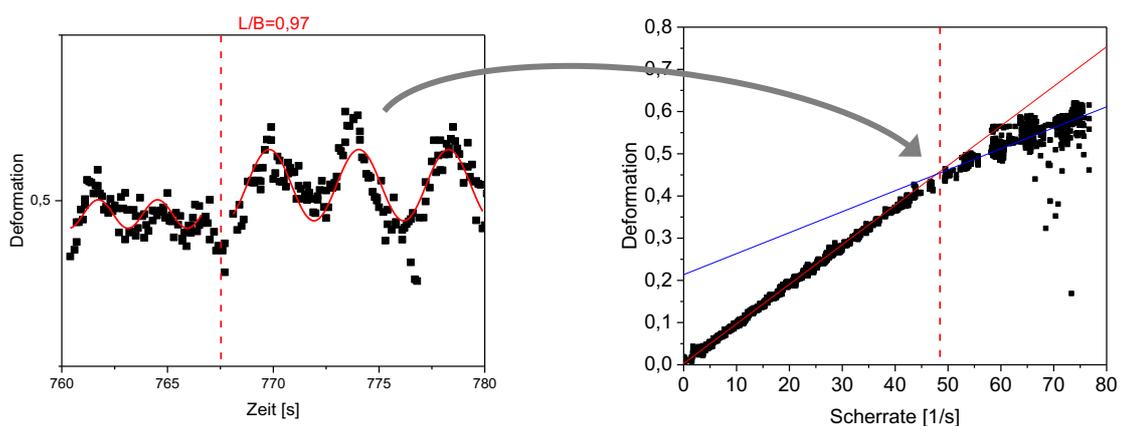


Abbildung 102: Übergangsbereich der zwei unterschiedlichen Schwingungsmodi einer Span 65 Kapsel mit einer Konzentration von  $10 \mu\text{mol/L}$  in einem Scherratenbereich von  $47$ - $49 \text{ 1/s}$ .

Hier ist deutlich zu erkennen, dass der Übergang beider Bereiche relativ sprunghaft erfolgt bei einer Scherrate von etwa 47-49 1/s. Dies ist exakt der Bereich, wo auch die Steigung des Deformationsgraphen abnimmt, welcher zuvor als nicht-linearer Bereich bezeichnet wurde. Vergleichbare experimentelle Daten von Polysiloxan-Mikrokapseln weisen Schwingungsfrequenzen von etwa 1,4 1/s und Amplituden von ca. 0,1 auf, welches eher dem Verlauf bei geringen Scherraten ähnelt. Dass die Amplitude der Schwingung für die Span-Kapseln viel geringer ist, ist auf die geringe Abweichung von der Kugelform zurückzuführen. Das Schwingen kann analog auch in den zeitlichen Auftragungen des Anstellwinkels erkannt werden. Ein *Tumbling*-Modus, also ein Oszillieren des Winkels von positiven zu negativen Werten, ist bei keiner der untersuchten Kapseln gefunden worden. Dies könnte zum einen an der relativ geringen Elastizität der Kapseln von etwa 0,1 N/m liegen, die kein festkörperähnliches Verhalten des Partikels hervorruft. Zum anderen sind die ausgeprägte Homogenität und geringe Dicke der Membranen mögliche Gründe. Bei einigen Kapseln konnten Staubpartikel auf der Oberfläche beobachtet werden, welche als *Tracer*-Partikel genutzt wurden, um die Bewegung der Oberfläche in der Scherströmung zu verfolgen. Abbildung 103 zeigt das Verhalten solch eines Partikels. Er bewegte sich ausschließlich auf der äußeren Kontur der Kapsel und bewegte sich pendelhaft von der linken zur rechten Seite und wieder zurück. Dabei fiel auf, dass die Geschwindigkeit senkrecht zur Strömungsrichtung deutlich langsamer stattfand als die Bewegung parallel zur Strömungsrichtung.

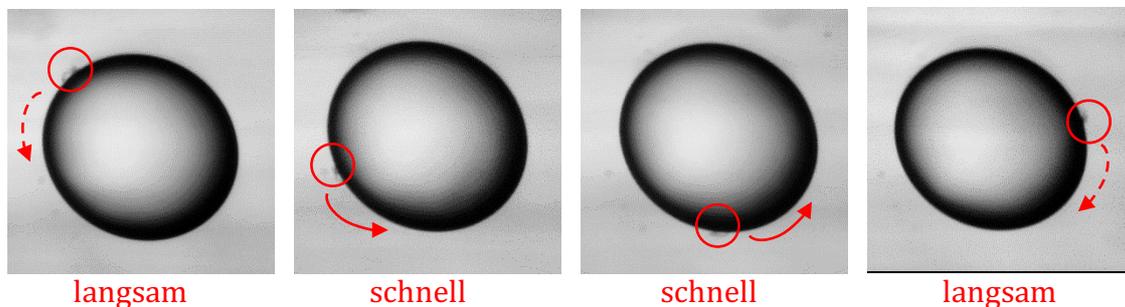


Abbildung 103: Verfolgung eines Tracer-Partikels auf der Kapseloberfläche einer Span 65 Kapsel bei einer Scherrate von 13 1/s (10 Moleküle/nm<sup>2</sup>).

Diese Beobachtung unterscheidet sich deutlich vom Phänomen des *Tank-Treadings*, bei dem ein Membranelement periodisch um den Kapselkern kreist und die Frequenz konstant ist. *Tank-Treading* wurde beschrieben für Kapseln in einem viskosen äußeren Medium, nachdem sie eine stationäre Orientierung angenommen haben. KELLER und SKALAK zeigten, dass das *Tank-Treading* im Wesentlichen von den Achsenverhältnissen des Ellipsoids und dem Viskositätsverhältnis abhängt<sup>118</sup>. Bei höheren Viskositätsverhältnissen und Scherraten kann das *Tank-Treading* abhängig vom Viskositätsverhältnis in ein Taumeln übergehen<sup>116,118</sup>. Der in Abbildung 103 gezeigte Bewegungsmodus war nahezu unabhängig von der Scherrate

gleichbleibend, nur die Geschwindigkeiten der Bewegungen des Tracers in Strömungsrichtung wurden mit zunehmender Scherrate schneller.

### Relaxationstests

Wie bereits bei den Langmuir-Blodgett-Untersuchungen wurden Relaxationsexperimente der Span 65 Filme durchgeführt, um Informationen über das temporäre Vernetzungsverhalten zu bekommen. Dazu wurde die Scherrate stufenförmig variiert und die resultierende Deformation der Kapsel aufgezeichnet. Abbildung 104 zeigt das Verhalten einer Kapsel mit einer Grenzflächenkonzentration von 40 Molekülen/nm<sup>2</sup>.

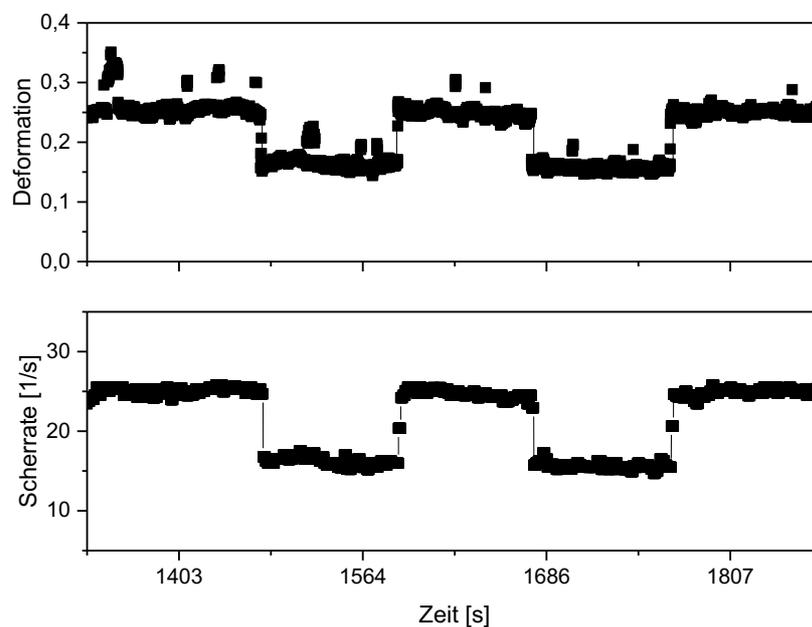


Abbildung 104: Relaxationsstufenexperiment eines Span 65 Films mit 40 Molekülen/nm<sup>2</sup> bei einer Scherrate von 15 bis 20 1/s.

Die Deformation der Kapsel erfolgt in Phase mit der Scherratenvorgabe. Es zeigt sich optisch kein Relaxationsverhalten der Kapseldeformation, so wie es etwa bei den Experimenten am Langmuir-Trog oder Spinning Drop-Tensiometer der Fall ist, sodass die Relaxationszeit hier wesentlich geringer sein muss. Dies ist auf den Anteil des Trichlorbenzols zurückzuführen, der in den 2D-scherrheologischen Experimenten eine Verringerung der Relaxationszeit auf etwa 1 Sekunde zur Folge hatte. Diese Zeit ist zu kurz, um in den Messungen im Scherfeld aufgelöst zu werden und bestätigt damit die Ergebnisse der Rheologie.

### Vergleich der Tenside

Im Folgenden wird das Deformationsverhaltens von Span 60, Span 65 und Span 85 Kapseln im Scherfeld untersucht. Aus bisherigen Untersuchungen ist bekannt, dass Span 60 und Span 65 temporäre Filme bilden und Span 85 keine viskoelastischen Eigenschaften an Grenzflächen besitzt. Das Deformationsverhalten spiegelt wieder, dass alle Systeme eine höhere Deformierbarkeit als der reine Emulsionstropfen besitzen, was mit der geringen Grenzflächenspannung zusammenhängt. Das nicht-vernetzende Span 85 zeigt wie zu erwarten die höchste Deformierbarkeit, da hier kein elastischer Film vorliegt, der einer äußeren Deformation entgegenwirkt. Dennoch liegen die Kurven der drei Span-Tenside nah beieinander und zeigen vor allem im Bereich kleiner Deformationen keine wesentlichen Unterschiede (Abbildung 143, Anhang). Beim Vergleich der Grenzflächenspannung fällt jedoch auf, dass die Werte für Span 65 stärker von den tensiometrisch bestimmten Werten abweichen. Tabelle 11 stellt die bestimmten Grenzflächenspannungen gegenüber. Die ermittelten Werte für Span 85 liegen mit 22 mN/m und 28 mN/m in derselben Größenordnung, sodass hier angenommen wird, dass es sich um einen einfachen Emulsionstropfen handelt. Die Grenzflächenspannungen für Span 65 passen für die Auswertung im linearen Bereich ebenfalls überein, sodass hier nicht differenziert werden kann, ob es sich bereits um einen elastischen Film handelt.

*Tabelle 10: Vergleich der berechneten Grenzflächenspannungen mit den tensiometrisch bestimmten Grenzflächenspannungen für Span 65 (linear und nicht-linear) und Span 85 Kapseln.*

	$\gamma$ [mN/m] (Taylor)	$\gamma$ [mN/m] Pendant Drop
<b>Span 85</b>	21,6 ± 2,4	29,0 ± 2,1
<b>Span 65 (LVE)</b>	16,7 ± 1,1	19,4 ± 1,2
<b>Span 65 (nLVE)</b>	86,0 ± 7,7	19,4 ± 1,2

Einen Hinweis auf die Elastizitätsunterschiede der verschiedenen Span-Filme lässt sich wie zuvor beschrieben im Bereich hoher Scherraten ausmachen. Abbildung 105 zeigt den Verlauf der Deformation im gesamten Scherratenbereich.

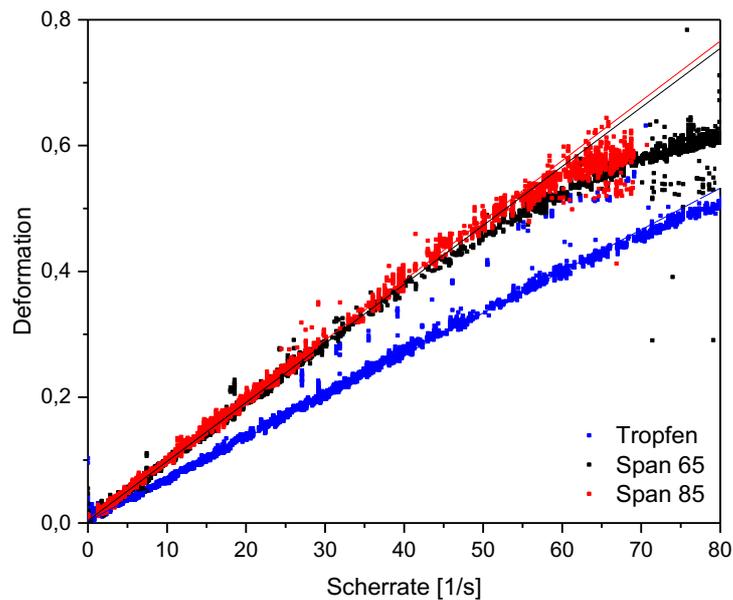


Abbildung 105: Deformationsverhalten von Tropfen im Scherfeld als Funktion der Scherrate ( $40 \text{ Moleküle/nm}^2$ ).

Die frequenzabhängige Elastizität der Span 65 Tropfen lässt sich anhand des Abflachens der Deformationskurve erkennen, wenn man den linearen Fit im Anfangsbereich zugrunde legt. Im Vergleich der Tenside fällt auf, dass der Emulsionstropfen keine und Span 85 kaum Abweichungen aufweisen. Für Span 65 hingegen werden ab einer Scherrate von etwa  $40 \text{ 1/s}$  deutliche Abweichungen sichtbar. Die Auswertung der Grenzflächenspannung nach TAYLOR im nicht-linearen Bereich liefert einen Wert von  $86 \text{ mN/m}$ , der klar vom tensiometrisch bestimmten Wert von  $19 \text{ mN/m}$  abweicht. An dieser Stelle von einem elastischen Grenzflächenfilm auszugehen, der eine Verringerung der Deformierbarkeit bewirkt.

### 5.1.7 Oscillating Drop

Die *Oscillating Drop*-Methode liefert Informationen über die Elastizität der Membranen in Form von Speicher- und Verlustmodul, welcher ähnlich wie in der zweidimensionalen Scherrheologie, in Abhängigkeit der Frequenz und Amplitude ermittelt wird. Wie bereits in den theoretischen Grundlagen zu dieser Methode erläutert, ist die Voraussetzung dafür eine ausreichende Änderung der Tropfenoberfläche und der Grenzflächenspannung, da an beide Größen eine Sinusfunktion gefittet wird, aus welchen sich durch Fourier-Transformation die entsprechenden Moduln berechnen lassen. Dies bedingt jedoch das Erzeugen einer relativ hohen Deformation, sodass die Messungen nur zuverlässig außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs stattfinden können. Dies ist im Folgenden näher erläutert.

Oscillating Pendant Drop

Bei der *Oscillating Pendant Drop* Methode wird die Oberflächenänderung des Tropfens durch die Variation des Kapselvolumens hervorgerufen. Es wurde eine Amplitude von 40% ( $\pm 9,3 \mu\text{l}$ ) verwendet, was einer 2D-Dehndeformation von 25 % ( $\pm 3,5 \text{ mm}^2$ ) entspricht und weit oberhalb des linear-viskoelastischen Bereichs liegt. Geringere Amplituden lieferten keine zuverlässigen Ergebnisse. Der Frequenzabhängige Verlauf von Speicher- und Verlustmodul ist in Abbildung 106 gezeigt.

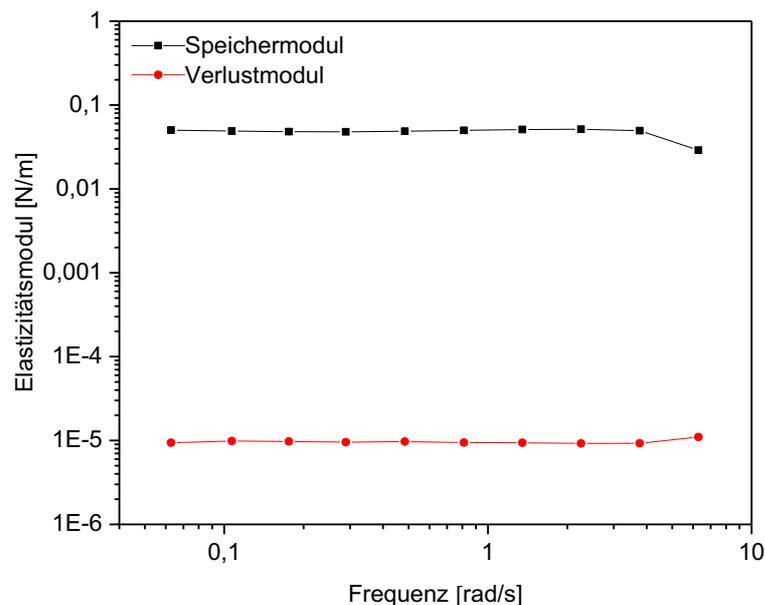


Abbildung 106: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Span 65 Tropfens an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche als Funktion der Frequenz (40 Moleküle/nm<sup>2</sup>, 1 mmol/L, T = 20°C).

Es ist gut zu erkennen, dass der Speichermodul in allen Fällen über dem Verlustmodul liegt, was die Elastizität der Span 65 Membranen widerspiegelt. Die Höhe der Elastizität ist mit 0,02 N/m etwas geringer als bei den anderen Methoden. Die Elastometrie der ebenfalls hängenden Tropfen zeigte einen Modul von 0,13 N/m im undeformierten Zustand und von 0,05 N/m bei Deformationen außerhalb des LVE Bereiches. Letzterer Wert weicht um den Faktor 2,5 vom mittels *Oscillating Drop* bestimmten Wert ab. Genau diese Abweichung wurde bereits von STANIMIROVA *et al.* für Saponin-Adsorptionsfilme beschrieben, die ebenfalls mittels *Oscillating Pendant Drop* Technik untersucht wurden. Sie beschrieben, dass die Elastizität einer Membran sowie ihre nicht-Sphärizität, die unter anderem durch die Bildung von Falten hervorgerufen wird, zu einem um den Faktor 2,5 geringeren Elastizitätsmodul führen<sup>179</sup>. Diese Theorie trifft exakt auf die vorliegenden Ergebnisse zu. Bei der Betrachtung der Messungen ist weiterhin auffallend, dass keine Frequenzabhängigkeit der Elastizität sichtbar ist, sondern die Moduln im betrachteten Bereich konstant sind und damit einen

permanent vernetzten Zustand repräsentieren. Gegenüber den 2D-scherrheologischen Messungen ist der hier zugängliche Frequenzbereich mit 0,01 bis 1 rad/s deutlich geringer. Jedoch war die *Cross-Over*-Frequenz genau in diesem Bereich beobachtet worden, sodass im Falle einer Relaxation ein Abfallen der Moduln zu kleineren Frequenzen hin sichtbar sein sollte. Das dies nicht der Fall ist, lässt sich durch die fehlende Desorption des Spans an der Grenzfläche erklären. Anhand der bisherigen Untersuchungen und der Existenz einer Faltenbildung konnte gezeigt werden, dass das Tensid an die Grenzfläche adsorbiert und danach nicht wieder zurück in Lösung geht, sodass hier kein klassisches Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht stattfindet. Dieses ist jedoch eine Voraussetzung für die Oscillating Drop Methode, da der Effekt bei der Vergrößerung der Grenzfläche für die Änderung der Grenzflächenspannung verantwortlich ist. Bei einer Vergrößerung der Fläche kommt es zunächst zu einer Erhöhung der Grenzflächenspannung aufgrund der geringeren Oberflächenkonzentration. Anschließend diffundieren Moleküle aus der Bulk-Phase nach und sorgen (zeitverzögert) für eine erneute Verringerung der Grenzflächenspannung. Im Falle des Spans 65 kommt es zwar zu einer Nachdiffusion bei der Flächenvergrößerung, jedoch entsteht bei einer Verringerung der Fläche ein Überschuss dadurch, dass das Tensid nicht zurück in die Bulkphase geht.

#### Oscillating Spinning Drop

Für die *Oscillating Spinning Drop* Methode wurden die Tropfen bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 6000 rpm untersucht, da in diesem Bereich die Bestimmung der Grenzflächenspannung, welche sich Geräte-bedingt anhand der Dichtedifferenz ergibt, zuverlässig ist. Auch bei dieser Methode musste die Amplitude relativ hoch gewählt werden, um eine ausreichende Oberflächen- und Grenzflächenspannungsänderung hervorzurufen. Es wurde eine Amplitude von 4000 rpm gewählt, welche 2D-Dehndeformationen von etwa 25% hervorriefen. Diese liegen, wie die Messungen des *Oscillating Pendant Drops*, außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs. Abbildung 107 zeigt den Verlauf der Moduln als Funktion der Frequenz.

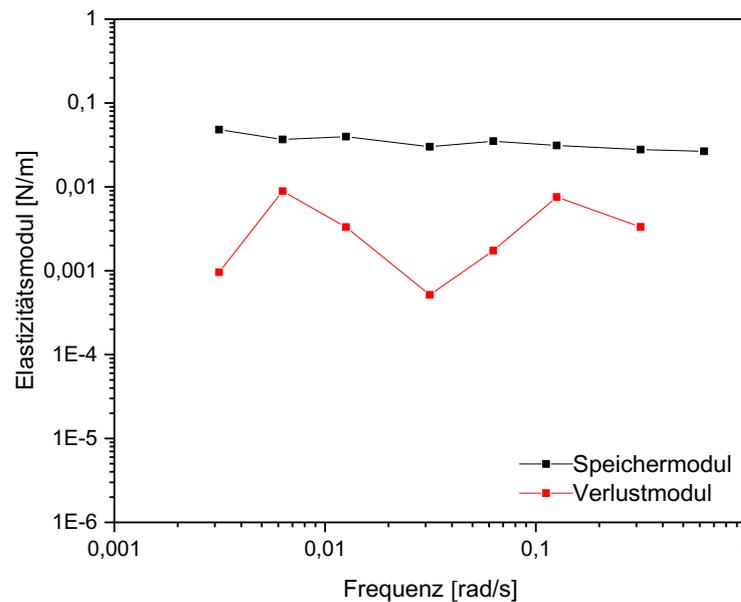


Abbildung 107: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Span 65 Tropfens an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche als Funktion der Frequenz ( $10 \text{ Moleküle/nm}^2$ ,  $0,05 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Auch hier wird deutlich, dass die elastischen Eigenschaften des Netzwerkfilms überwiegen und keine Relaxationen der Bindungen sichtbar sind. Der Wert des Speichermoduls liegt mit etwa  $0,03 \text{ N/m}$  in der gleichen Größenordnung wie bei der *Pendant Drop* Methode. Verglichen mit den stationären *Spinning Drop* Messungen ist der Modul deutlich geringer, was jedoch an dem erwähnten Verlassen des linear-viskoelastischen Bereichs liegt. Daher ist der Vergleich mit der *Oscillating Pendant Drop*-Methode an dieser Stelle exakter.

Bei der Betrachtung der *Oscillating Drop* Methode ist im Allgemeinen festzuhalten, dass eine Untersuchung temporär vernetzter Membranen, die kein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht an Phasengrenzflächen zeigen, nur eingeschränkt geeignet ist. Dazu kommt, dass alle Messungen außerhalb des linearen Bereichs stattfinden und eine Vergleichbarkeit mit anderen Methoden daher schwierig ist.

## 5.2 Rinderserumalbumin

### 5.2.1 Untersuchung ebener Grenzflächenfilme

Analog zu den Zuckertensid-Systemen wurden zunächst scherrheologische Untersuchungen an der ebenen Grenzfläche durchgeführt, um die Eigenschaften der Grenzflächenfilme charakterisieren zu können. In einem ersten Schritt wurden dabei die reinen BSA-Filme an der Wasser/Luft und Wasser/Öl-Grenzfläche untersucht und ihr rheologisches Verhalten ohne Zugabe von Vernetzern studiert. Es ist bereits bekannt, dass Proteinfilme an

Phasengrenzflächen temporäre Netzwerke ausbilden können<sup>31,33,180,181</sup>. SHARMA *et al.* untersuchten das zweidimensional-scherrheologische Verhalten von BSA in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 20 Gew.-% ebenfalls mit einer DWR-Ringgeometrie und erzielten gleiche Ergebnisse für die Grenzflächenelastizität. Sie zeigten außerdem, dass die Cox-Merz-Regel für BSA-Filme nicht erfüllt ist, also nicht nur Entanglement-Strukturen vorliegen, welche für die elastischen Eigenschaften verantwortlich sind. NOSKOV *et al.* konnten zeigen, dass eine Denaturierung von BSA an der Grenzfläche erfolgt, wodurch eine veränderte Konformation vorliegt, die sich wiederum durch ein Maximum im Zeittest erkennen ließ. Abbildung 108 zeigt repräsentativ den Frequenztest eines BSA-Films an der Wasseroberfläche.

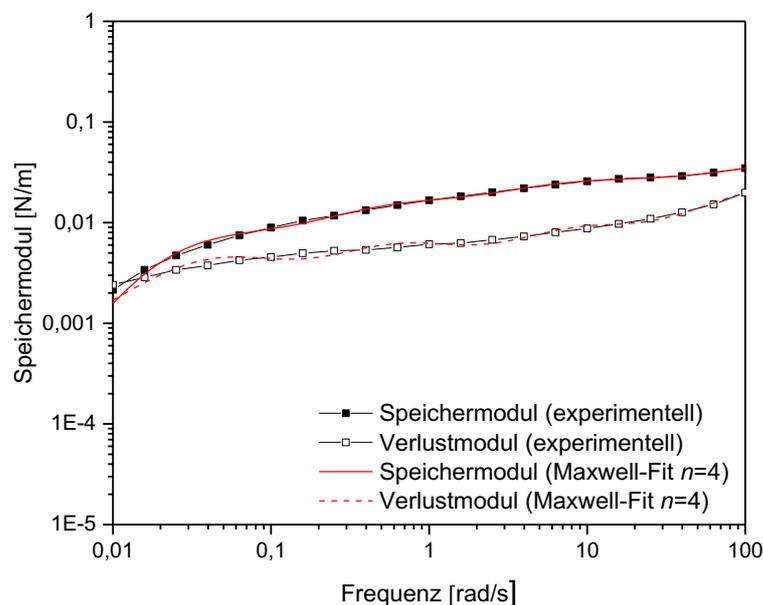


Abbildung 108: Oszillationsfrequenztest von BSA an der Wasser/Luft-Grenzfläche (2 Gew.-%,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ) mit entsprechenden Fitfunktionen des 3- und 4-Moden-Modells.

Wie bei den viskoelastischen Tensidfilmen ist auch hier ein elastisches Verhalten bei hohen Frequenzen zu beobachten, während bei niedrigen Frequenzen der viskose Anteil dominiert. Aufgrund der langen Fragmente des Proteinmoleküls ist die Ausbildung ausgeprägter van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie zusätzlicher Entanglement-Strukturen möglich, die für die Elastizität der Filme verantwortlich sind. Die Relaxationszeit, die sich aus dem Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul ergibt, liegt für die untersuchten Konzentrationen im Bereich von 0,01 rad/s, woraus sich eine Relaxationszeit von etwa 630 Sekunden ergibt. Analog zu den Sorbitanestern zeigen auch die BSA-Filme HOOKE'Sches Verhalten. Dies konnte anhand von Relaxationstests bestimmt werden, die eine Proportionalität zwischen dem Schermodul und der Deformation aufwiesen (Abbildung 145,

Anhang). Die Eigenschaften der Grenzflächenfilme wurden in Abhängigkeit der Konzentration des BSA untersucht. Abbildung 109 zeigt Oszillationszeittests bei unterschiedlicher Konzentration.

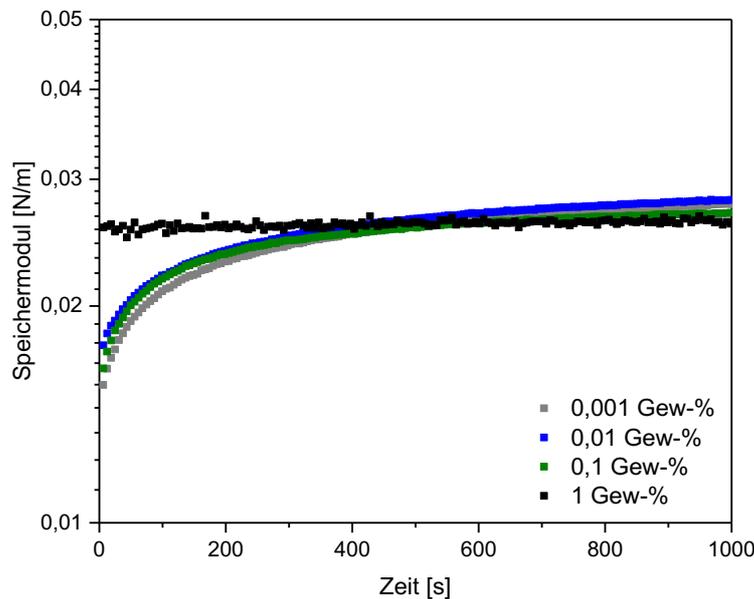


Abbildung 109: Oszillationszeittests von BSA an der Wasser/Luft-Grenzfläche ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Die Kinetik der Filmbildung an der Wasseroberfläche ist erfolgt insgesamt sehr schnell und innerhalb weniger Minuten nach Beginn der Messung. Bei einer Erhöhung der Konzentration auf 1 Gew.-% (400 Moleküle pro  $\text{nm}^2$ ) ist eine unmittelbare Filmbildung zu erkennen, die auf eine schnellere Adsorption aufgrund der höheren Bulkkonzentration zurückgeht. Der Einfluss der Konzentration auf das Verhalten beim Frequenztest ist in Abbildung 110 dargestellt. Der Speichermodul und die Relaxationszeit sind als Funktionen der Oberflächenbedeckung aufgetragen. Dabei konnte in einem weiten Konzentrationsbereich von 0,002 Gew.-% (1 Molekül pro  $\text{nm}^2$ ) bis 2 Gew.-% (800 Moleküle pro  $\text{nm}^2$ ) nahezu keine Veränderung des Speichermoduls beobachtet werden, was mit den Beobachtungen von SHARMA *et al.* übereinstimmt. Eine erste Filmbildung wurde bei einer Konzentration von 0,0005 Gew.-% (0,26 Moleküle pro  $\text{nm}^2$ ) beobachtet. Dies entspricht einer Fläche von  $3,8 \text{ nm}^2$  pro BSA-Molekül. Aufgrund der Größe des Proteins von etwa  $14 \times 4 \times 4 \text{ nm}$ , unter der Annahme eines prolaten Ellipsoids<sup>182</sup>, muss an dieser Stelle bereits eine multimolekulare Filmstruktur vorliegen. Wird zusätzlich von einer Denaturierung des Proteins an der Phasengrenzfläche ausgegangen, wäre der notwendige Platzbedarf pro Molekül sogar noch höher.

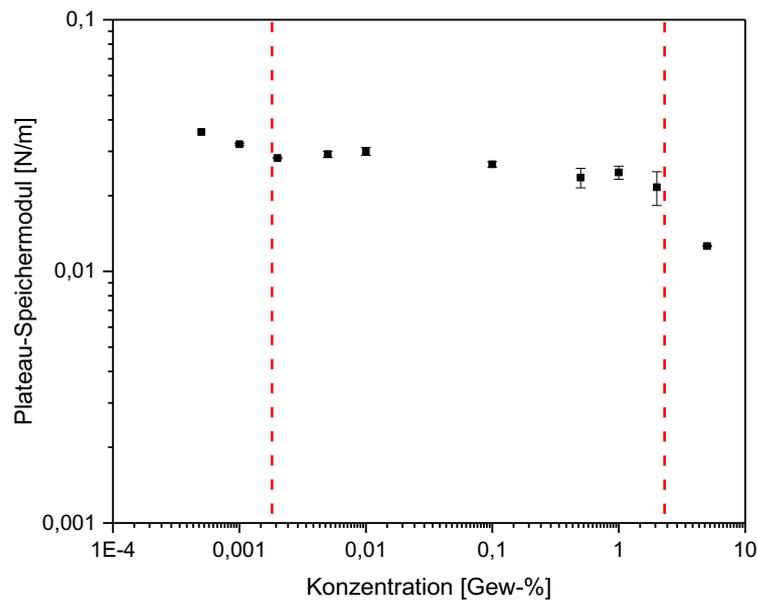


Abbildung 110: Speichermodul der BSA-Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche als Funktion der Konzentration ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Da im vorliegenden Experiment keine Dehnungseffekte aufgrund von Flächenänderungen erfolgen, ist ein weitgehend konstanter Platzbedarf anzunehmen. Die Scherstabilität der Filme wurde anhand von Amplitudentests untersucht und ist in folgender Abbildung 111 gezeigt. Der linear-viskoelastische Bereich ist mit etwa 1% insbesondere im Vergleich mit den Zuckertensid-Systemen sehr hoch, was für eine hohe Stabilität der gebildeten Filme spricht. Die Stabilität zeigt zudem keine Abhängigkeit von der verwendeten Oberflächenkonzentration. Auch in den Konzentrationsbereichen kleiner als 0,002 Gew-% und größer als 2 Gew-% ist keine Veränderung in den Amplitudentests zu erkennen.

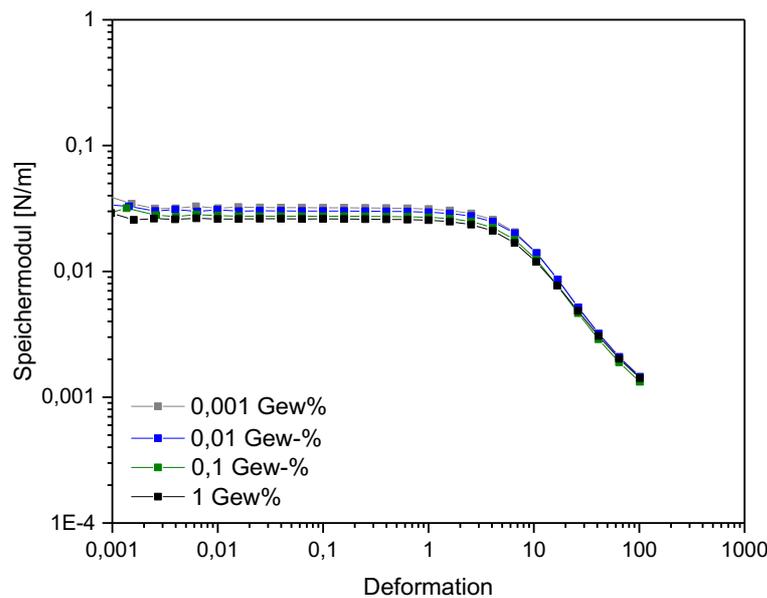


Abbildung 111: Oszillationsamplitudentests von BSA an der Wasser/Luft-Grenzfläche ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Ähnliches zeigten bereits die Oszillationsfrequenztests, auch hier ist keine Veränderung des Kurvenverlaufs mit Variation der Konzentration zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die Art der temporären Netzwerke insgesamt nicht durch die Konzentration bestimmt ist. Dies kann damit zusammenhängen, dass nur die anfangs gebildete Grenzflächenschicht, bei der es durch den Kontakt zur Grenzfläche zur Denaturierung der Proteinmoleküle kommt, für den elastischen Charakter verantwortlich ist. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei den Sorbitanestern beobachtet, deren viskoelastische Filme ausschließlich durch die Existenz einer monomolekularen Schicht zustande kommen und weiteres Tensid keinen Einfluss zeigt.

#### Einfluss der Wasserphase

Da die Proteinfilme im weiteren Verlauf der Arbeit als Kapselwandmaterial verwendet werden, mussten einige Lösungsmittel-Einflüsse untersucht werden, um eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Methoden zu gewährleisten. Dazu war der Einfluss von Glycerin als wässrige Phase interessant, da sich die Kapseln im Scherfeld in einer äußeren Glycerin-Phase befinden und in einem Glycerin/Wasser-Gemisch hergestellt werden. In diesem Fall zeigte sich, dass das Glycerin trotz seiner hohen Viskosität keinerlei Einfluss auf das rheologische Verhalten der Filme hat (Abbildung 112).

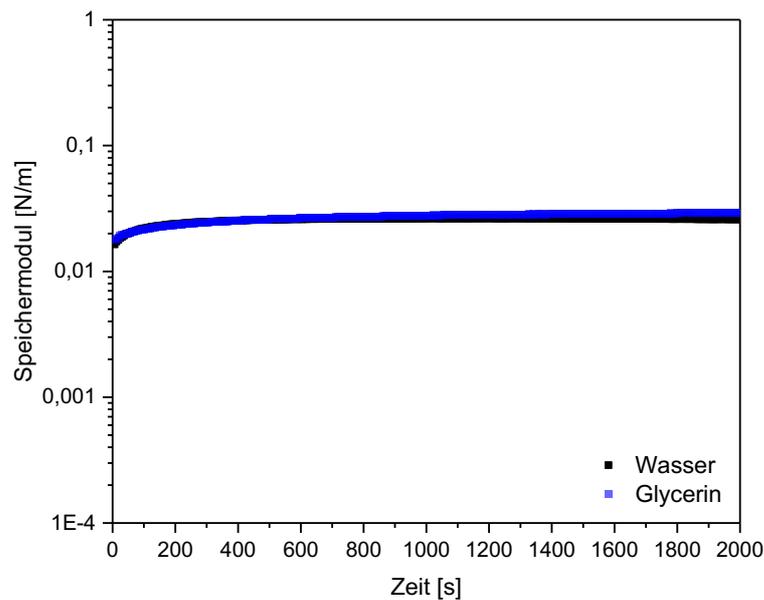


Abbildung 112: Oszillationszeittest von BSA an der Wasser/Luft- und Glycerin/Luft-Grenzfläche (2 Gew-%,  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Trotzdem die Diffusionsprozesse der Moleküle in dem höher viskosen Medium verlangsamt sind, kommt es, im für die Kapselbildung relevanten Konzentrationsbereich, innerhalb weniger Minuten zur Filmbildung. Der Einfluss der Viskosität ist ausschließlich bei sehr geringen Proteinkonzentrationen erkennbar.

### Einfluss der Ölphase

Für die Untersuchung an der Wasser/Öl-Grenzfläche wurden *p*-Xylol und *n*-Dodecan verwendet. *p*-Xylol wurde für die Herstellung der vernetzten Proteinkapseln verwendet und galt daher als Bezugssystem. Im Falle der BSA-Filme zeigte sich allerdings, dass die Anwesenheit des aromatischen Öls die Vernetzung verhindert und keine Elastizität messbar war. Diese Beobachtung wurde bereits bei den Zuckertensiden gemacht und konnte auf die aromatische Struktur des *p*-Xylols zurückgeführt werden. Die Verwendung von *n*-Dodecan zeigte, wie auch bei den Zuckertensiden, nur einen geringen Einfluss auf die Filmbildung im Vergleich zur reinen Wasseroberfläche und wurde daher für die Untersuchung der temporär vernetzten Kapseln verwendet. Für die Anwendungen im Scherfeld musste außerdem die Dichte der Ölphase durch Zugabe von (1,2,4)-Trichlorbenzol angepasst werden. Der Einfluss der Zusammensetzung der Ölphase konnte bereits anhand der Zuckertensid-Systeme vermutet werden und zeigte für BSA vergleichbare Ergebnisse (Abbildung 113).

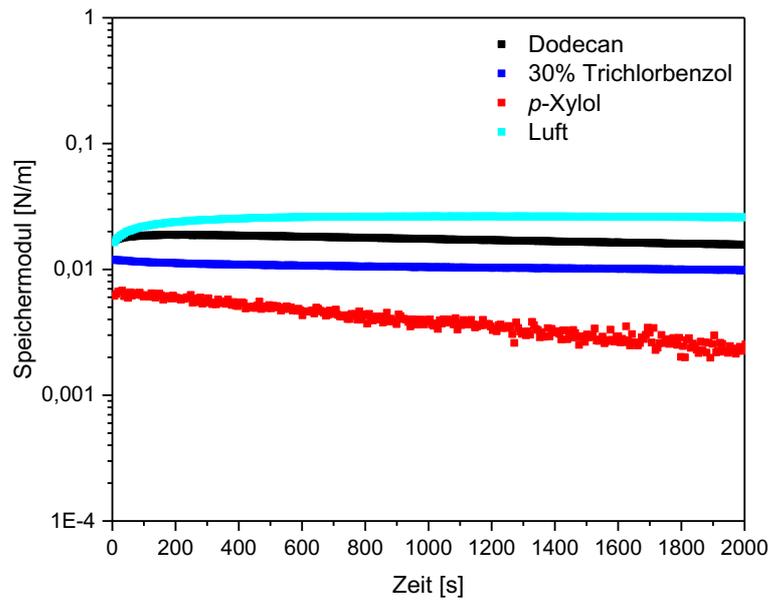


Abbildung 113: Oszillationszeittests für BSA-Filme an der Wasser/Öl-Grenzfläche für verschiedene Ölphasen (2 Gew-%,  $\omega = 5 \text{ rad/s}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ )

Die Zugabe von 30 Vol-% Trichlorbenzol zur Dodecan-Phase verringerte den Speichermodul von 0,02 auf 0,01 N/m, eine weitere Erhöhung dieses Anteils auf 70 Vol-% brachte die Filmbildung zum Erliegen. Dies ist auf die verminderte Diffusion der Moleküle zur Grenzfläche zurückzuführen. Zur Untersuchung der Kapseln im Scherfeld musste somit ein möglichst geringer Trichlorbenzol-Anteil verwendet werden. Bei der Betrachtung der Frequenztests fiel außerdem auf, dass die Existenz des Trichlorbenzols einen Abfall des Moduls bei hohen Frequenzen verursachte, wie in Abbildung 114 zu sehen ist.

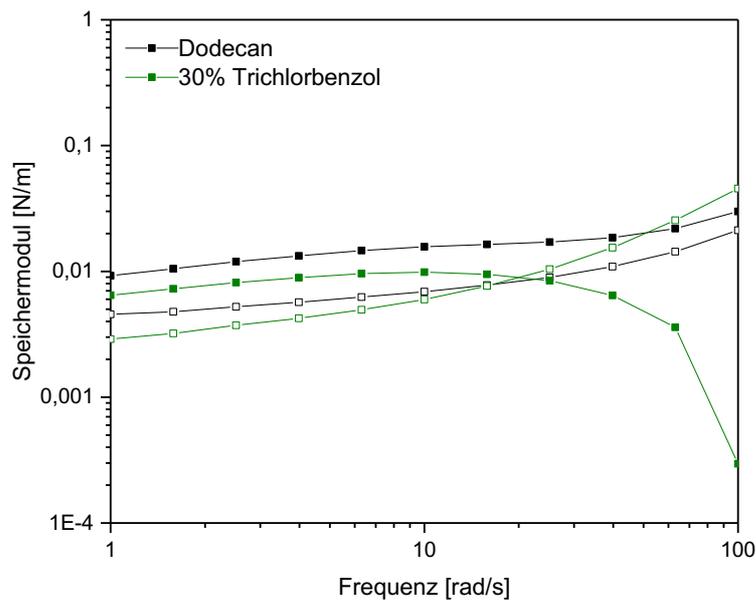


Abbildung 114: Verlauf des Speichermoduls im Oszillationsfrequenztest von BSA bei hohen Frequenzen für die Dodecan- und Trichlorbenzol-Grenzfläche (2 Gew-%,  $\gamma = 0,1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Der Anteil des aromatischen Trichlorbenzols bewirkt also ein scherverdünnendes Verhalten des Films. Durch die periodische Belastung des Films werden vermutlich intermolekulare Bindungskräfte überwunden, was sich in einem Abfallen des Speichermoduls ausdrückt. Im Gegensatz zum Dodecan beeinflusst das Trichlorbenzol die Diffusion und Interaktion der Moleküle stärker, sodass die attraktiven Wechselwirkungen hier insgesamt schwächer sind. Diese Kräfte werden durch Deformation im hochfrequenten Bereich überwunden und das Netzwerk löst sich bei einer Frequenz von etwa 20 rad/s.

### Vernetzte Proteinfilme<sup>VII</sup>

Für die Bildung der vernetzten Proteinmembranen wurde ausschließlich an Wasser/Öl-Systemen gearbeitet, da die Reaktion zwischen BSA und Vernetzer an der Phasengrenzfläche stattfand. Dazu wurde das Protein in wässriger PBS-Pufferlösung gelöst und mit der Ölphase überschichtet, die den Vernetzer beinhaltet. Die Vernetzung war sowohl an der Wasser/Dodecan- als auch an der Wasser/*p*-Xylol-Grenzfläche möglich, wobei letztere in bisherigen Arbeiten durch die gute Löslichkeit der Säurechloride verwendet wurde<sup>87</sup>. Im vorigen Kapitel konnte bereits gezeigt werden, dass die Bildung der temporären Filme an der Dodecan-, nicht aber an der *p*-Xylol-Grenzfläche möglich war. Um den Effekt der

<sup>VII</sup> Einige der Messungen wurden von Christoph Drechsler im Rahmen der Bachelorarbeit durchgeführt (2016-2017)<sup>187</sup>.

Proteinvernetzung klar von der Bildung der reinen unvernetzten Filme abgrenzen zu können, wurden die Membranen primär an der *p*-Xylol-Grenzfläche betrachtet.

Die Eigenschaften der Proteinfilme lassen sich durch die Vernetzung der freien Aminogruppen beeinflussen. Durch die Quervernetzung von bifunktionalen Linkereinheiten entsteht aus dem temporär vernetzten Film eine chemisch vernetzte Proteinmembran. Basierend auf den Arbeiten von LÉVY *et al.*, KOLEVA und DEMAND wurden sowohl Säuredichloride (Terephthalsäuredichlorid, Sebacinsäuredichlorid) sowie Glutaraldehyd und Toluoldiisocyanat für die Grenzflächenvernetzung verwendet<sup>39,87,183</sup>. Es zeigte sich bereits, dass die Vernetzung von BSA mit Säuredichloriden in Pufferlösungen von pH 6,86 zur Herstellung von Mikrokapseln geeignet war, jedoch sehr inhomogene Kapselmembranen erhalten wurden.<sup>183</sup> Die Vernetzungsreaktion ist stark pH-abhängig, was vor allem auf der Protonierung der Aminogruppen beruht. Der Mechanismus der Säurechlorid-Vernetzung geht von einer nucleophilen Substitution der Aminogruppen aus, welche deprotonierte Aminogruppen voraussetzt. Der isoelektrische Punkt von Rinderserumalbumin liegt bei pH 4,7<sup>184</sup>, sodass bei den Experimenten bei pH 6,86 von einer teilweisen Deprotonierung der Aminogruppen ausgegangen werden kann. Die unebene Membran allerdings lässt auf einen zu hohen Vernetzungsgrad schließen, sodass im Folgenden ein höherer pH-Wert von 7,4 gewählt wurde. In ähnlichen Arbeiten zur Vernetzung von Polymermembranen mit Säuredichloriden erwies sich diese Vernetzergruppe generell als problematisch, da durch die Säurefreisetzung bei der Substitution der pH-Wert der Lösung kontinuierlich sank, wodurch die Reaktion unabhängig von anderen Einflüssen zum Erliegen kam und somit schwer kontrollierbar war<sup>185</sup>. Es wurde daher eine Vernetzung mit Glutaraldehyd und Toluoldiisocyanat gewählt, welche als Additionsreaktionen funktionieren und ein Gleichbleiben des pH-Wertes gewährleisten. Abbildung 115 zeigt Oszillationszeittests für alle drei erwähnten Vernetzersysteme.

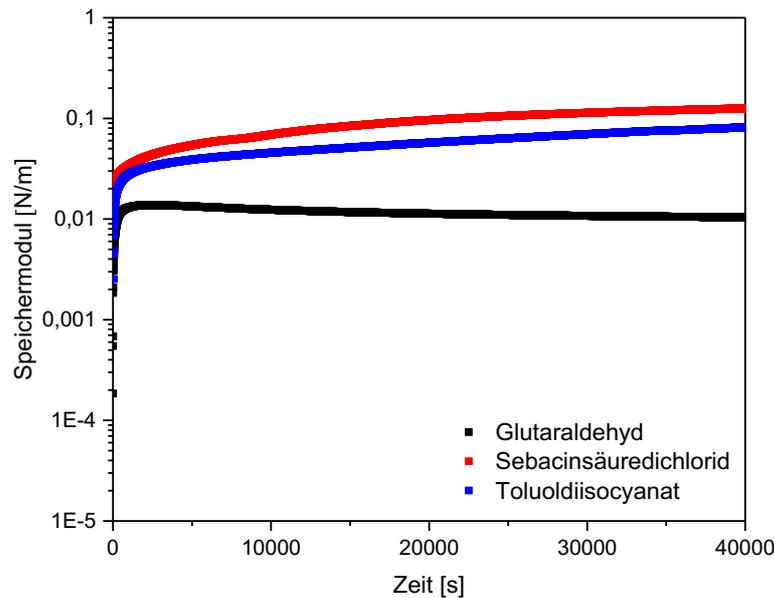


Abbildung 115: Vergleich der Oszillationszeittests für die verschiedenen Vernetzer an der Wasser/p-Xylol-Grenzfläche (2 Gew-%,  $\omega = 5 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Die Kurvenverläufe spiegeln deutlich wieder, dass es sich bei allen drei Vernetzungsreaktionen um unterschiedliche Netzwerkstrukturen handelt. Die Substitutionsreaktion erzeugt eine Membran mit der höchsten Elastizität von 0,1 N/m, möglicherweise weil hier die meisten Aminogruppen erreicht werden. Allerdings kommt es durch die Säurefreisetzung im Laufe der Reaktion zu veränderten Reaktionsbedingungen sorgen. Eine Verringerung des pH-Werts durch die Säureabspaltung führt im ersten Schritt zum Stoppen der Polymerisation, in einem weiteren Schritt sind hier auch Nebenreaktionen denkbar, wie etwa eine säurekatalysierte Spaltung bisheriger Bindungen oder Proteindenaturierung. Der mithilfe von Toluoldiisocyanat erzeugte Film besitzt eine Elastizität von über 0,05 N/m, jedoch eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit, da auch nach 40 000 Sekunden noch kein gleichbleibender Plateauwert erreicht ist. Das Produkt entsteht hierbei durch eine Additionsreaktion und besitzt durch die Struktur des Toluolgerüsts eine andere geometrische Anordnung verglichen mit dem Säuredichlorid-vernetzten Produkt. Die mit Glutaraldehyd vernetzte Struktur besitzt mit 0,01 N/m den geringsten elastischen Modul und die höchste Reaktionsgeschwindigkeit. Bereits nach einigen Minuten ist hier ein näherungsweise konstanter Modul erreicht. Auffallend ist jedoch, dass der Speichermodul nach einigen Stunden kontinuierlich abfällt. Die Vernetzungsreaktion von Proteinen mit Glutaraldehyd ist im Vergleich mit den anderen genannten Methoden komplexer, da Glutaraldehyd autopolymerisiert und verschiedene Produkte bildet, welche jeweils andere Reaktivitäten gegenüber dem Protein zeigen. Der Mechanismus wurde bereits

eingangs näher erläutert. Durch die Vielzahl an möglichen Reaktionen ist die strukturelle Veränderung des Grenzflächenfilms während des Zeittests sehr wahrscheinlich und erklärt die zeitliche Änderung des rheologischen Verhaltens. Die zugehörigen Frequenz- und Amplitudentests sind in Abbildungen 116 und 117 aufgeführt.

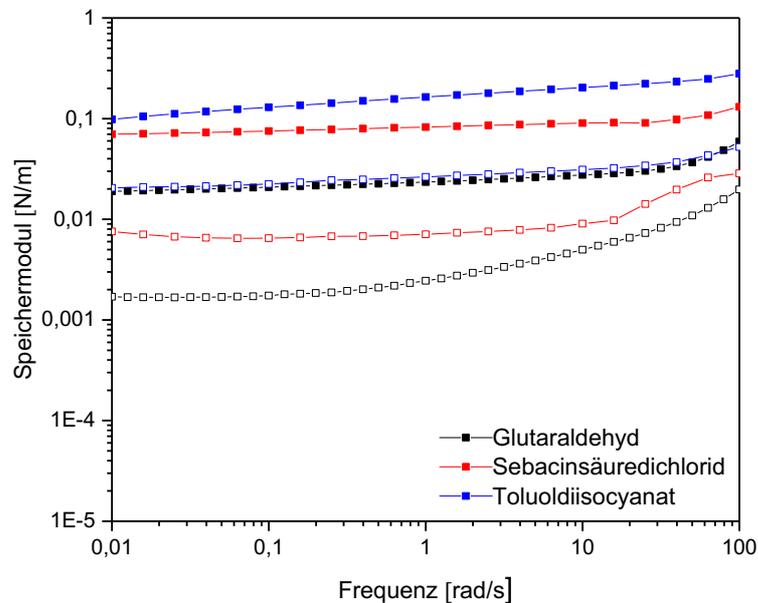


Abbildung 116: Oszillationsfrequenztest ( $\gamma = 1\%$ ) und von 2 Gew-% BSA an der Wasser/p-Xylol-Grenzfläche mit verschiedenen Vernetzern ( $c = 2,5 \text{ mM}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Erwartungsgemäß wurde für alle Vernetzer eine permanente Vernetzungsstruktur nachgewiesen, welche sich an der Frequenzunabhängigkeit des Speichermoduls erkennen lässt. Der leichte Anstieg bei hohen Frequenzen ist wie bereits bei den Span-Filmen beschrieben auf Trägheitseffekte zurückzuführen. Bei dem Glutaraldehyd-System ist dieser Anstieg allerdings deutlich stärker ausgeprägt, sodass hier von einer scherverdickenden Wirkung ausgegangen wird. Beim Toluoldiisocyanat ist hingegen ein leichter Abfall des Moduls zu kleineren Frequenzen zu beobachten. Hier liegen demnach zusätzlich zu den chemischen Bindungen physikalische Wechselwirkungen oder Entanglements vor, die sich in einer Frequenzabhängigkeit widerspiegeln. Es ist davon auszugehen, dass diese Strukturen aufgrund der Komplexität der Proteinstruktur grundsätzlich bei allen Vernetzersystemen vorliegen und nur unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Die Oszillationsamplitudentests weisen für die verschiedenen Vernetzer sehr unterschiedliches Verhalten auf. Trotz des geringen Moduls des Glutaraldehyd-Systems besitzt dies einen mit etwa 10% sehr hohen linear-viskoelastischen Bereich und damit eine vergleichsweise hohe Scherstabilität. Säuredichlorid-vernetzte Polysiloxan- oder Ovalbuminmikrokapseln zeigen beispielsweise LVE-Bereiche von 1 bzw. 0,2%<sup>87</sup>.

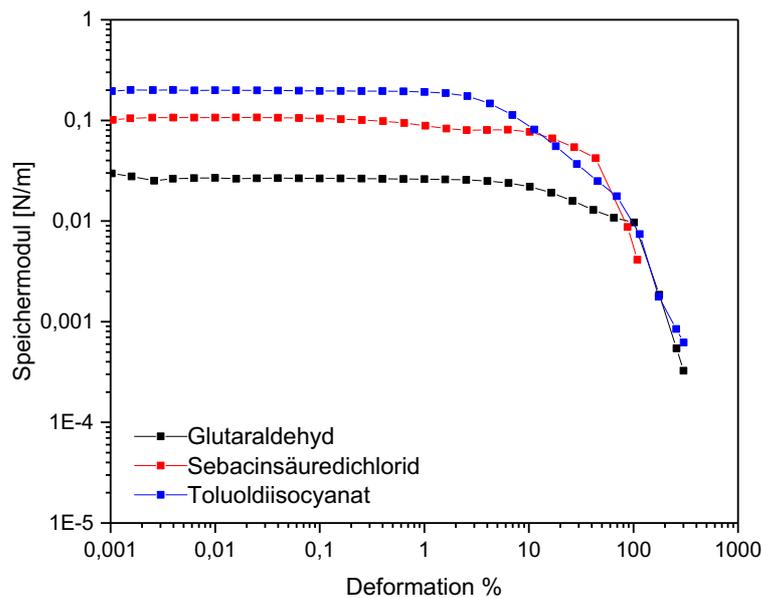


Abbildung 117: Oszillationsamplitudentest ( $\omega = 5 \text{ rad/s}$ ) von 2 Gew-% BSA an der Wasser/p-Xylol-Grenzfläche mit verschiedenen Vernetzern ( $c = 2,5 \text{ mM}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Geringere Stabilitäten konnten für die Sebacinsäuredichlorid- und Toluoldiisocyanat- vernetzten Membranen gefunden werden. Hier endet der LVE-Bereich bereits bei etwa 1%, sodass diese Membranen als deutlich spröder eingestuft werden können.

Aufgrund der schnellen Polymerisationskinetik, hohen Scherstabilität und Homogenität der Membranen wurde die Vernetzung mit Glutaraldehyd detaillierter untersucht und zur Herstellung von Proteinkapseln verwendet. In einem ersten Schritt wurde dazu der Konzentrationsbereich beider Komponenten zur Bildung der Membranen eingegrenzt. Bei der Untersuchung der unvernetzten Proteinfilme konnte gezeigt werden, dass die rheologischen Eigenschaften nahezu unabhängig von der Konzentration des Proteins waren und der Speichermodul etwa konstant bei  $0,03 \text{ N/m}$  lag. Interessanterweise ist der Speichermodul eines vernetzten Films mit etwa  $0,02 \text{ N/m}$  geringer als der eines unvernetzten Films. Eine deutliche Abhängigkeit von der Proteinkonzentration ist aber auch hier nicht zu erkennen (Abbildung 146, Anhang). Abbildung 118 zeigt die Abhängigkeit des Speichermoduls in Abhängigkeit der Glutaraldehyd-Konzentration.

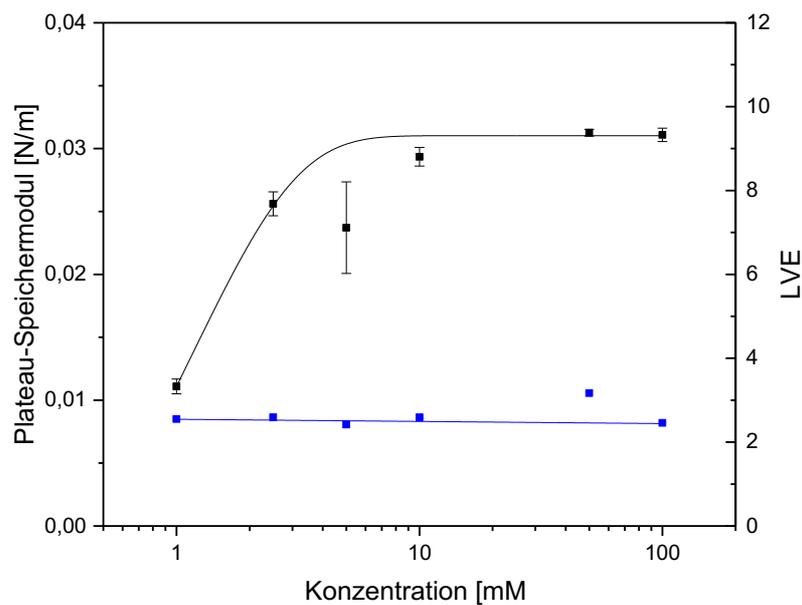


Abbildung 118: Speichermodul und LVE-Bereich der BSA-Membran an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche als Funktion der Vernetzer-Konzentration (2 Gew-%,  $\omega = 5 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 1\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Der Verlauf des Speichermoduls zeigt eine Zunahme des Speichermoduls mit Zunahme der Vernetzerkonzentration, da mehr funktionelle Gruppen erreicht werden und die Vernetzungsdichte erhöht wird. Ab einer Konzentration von etwa 10 mmol/L wird ein Plateauwert erreicht, ab dem die Konzentration des Vernetzers keinen Einfluss mehr auf die rheologischen Eigenschaften hat. Dies kann zwei Ursachen haben. Entweder sind bereits alle Aminogruppen besetzt, sodass keine weitere Vernetzungsreaktion stattfinden kann oder die Grenzfläche ist bereits vollständig besetzt, sodass kein weiterer Kontakt zwischen dem Protein in der Wasserphase und dem Glutaraldehyd in der Ölphase erfolgen kann. Der Anteil an zugänglichen Aminogruppen in BSA wurde von HABEED *et al.* mittels der Reaktion mit Trinitrobenzoesäure ermittelt und ergab eine Zahl von insgesamt 53 Aminogruppen pro BSA-Molekül.<sup>186</sup> Wird diese Zahl als Richtwert angenommen, so müssten für eine äquimolare Vernetzung 53 Glutaraldehyd-Moleküle zur Verfügung stehen. Daraus resultiert, dass für eine 2 Gew-% BSA-Lösung eine etwa 16 mmol/L Glutaraldehyd-Lösung notwendig wäre, was sehr gut mit dem in Abbildung 118 gezeigten Plateaubereich übereinstimmt. Der linear-viskoelastische Bereich, der aus den Oszillationsamplitudentests ermittelt wurde, ist unabhängig von der Konzentration, die Stabilität des Films ist demnach nicht von dem Vernetzungsgrad abhängig. Im Vergleich zu den reinen BSA-Filmen ist er mit 2% jedoch etwa doppelt so groß, sodass die Stabilität im Allgemeinen durchaus auf die chemische Vernetzung zurückzuführen ist.

## 5.2.2 Deformation im Zentrifugalfeld

### 5.2.2.1 Proteinfilme

Die Deformation von Proteintropfen wurde mithilfe der Spinning Drop-Methode untersucht und ist in folgender Abbildung 119 anhand einzelner Konzentrationen dargestellt. Unter der Annahme, dass die Proteinmoleküle vollständig zur Grenzfläche diffundieren, wird im Folgenden die Grenzflächenkonzentration verwendet. Im Vergleich mit einem reinen Emulsionstropfen fällt auf, dass die Gesamtdeformation zunächst identisch erscheint, da die drei Graphen gleich verlaufen. Dennoch lässt daraus nicht schließen, dass kein Grenzflächenfilm vorhanden ist, was bei Betrachtung der Grenzflächenspannungen deutlich wird.

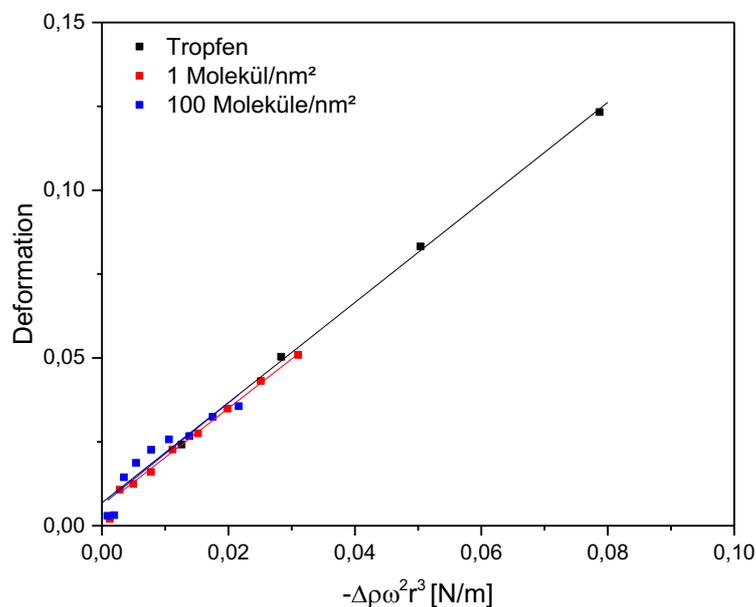


Abbildung 119: Deformationsverhalten von BSA-Emulsionstropfen als Funktion der Zentrifugalkraft.

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, müssen bei der Analyse der temporär vernetzten Grenzflächenfilme zwei Effekte berücksichtigt werden: die Grenzflächenspannung und die Grenzflächenelastizität. Erstere kann bei der Untersuchung chemisch-vernetzter Membranen vernachlässigt werden. Im Falle viskoelastischer Filme, die durch die Adsorption von amphiphilen Molekülen zustande kommen, sind beide Größen jedoch vielmehr als konkurrierende Effekte zu betrachten. Sowohl die Grenzflächenspannung als auch die Elastizität des gebildeten Films wirken einer äußeren Deformation entgegen und müssen daher bei der Diskussion berücksichtigt werden.

Die Grenzflächenspannungen der Proteinsysteme sind mit bis zu 7-30 mN/m deutlich geringer als für das entsprechende reine Wasser/Dodecan-System, was folglich mit einer

leichteren Deformierbarkeit einhergehen müsste. Die dennoch geringe Deformierbarkeit impliziert, dass es sich um einen Grenzflächenfilm handelt, dessen Elastizität in der Größenordnung der Grenzflächenspannung liegt. Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls nach der Theorie von BARTHÈS-BIESEL ergibt für die Konzentration von 100 Molekülen/nm<sup>2</sup> ( $3 \cdot 10^{-4}$  Gew-%) einen Modul von  $E = 34 \pm 8 \text{ mN/m}$  und liegt damit in der Größenordnung der korrelierenden Schermoduln. Auffallend bei allen Messungen mit Konzentrationen oberhalb von 1 Molekül/nm<sup>2</sup> ( $3 \cdot 10^{-6}$  Gew-%) war der anfängliche Verlauf der Deformationskurve. Zu Beginn der Messung war zunächst eine starke Deformation zu beobachten, welche bei Erhöhung der Zentrifugalkraft wieder abfiel. Abbildung 120 zeigt diesen Sachverhalt anhand zweier Konzentrationen.

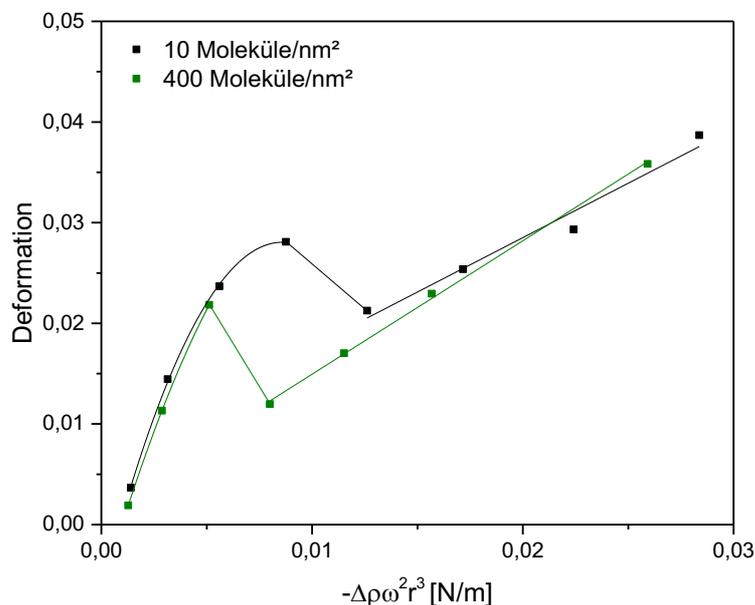


Abbildung 120: Deformation von BSA-Emulsionstropfen bei kleinen Deformationen als Funktion der Zentrifugalkraft.

Dieser Effekt wurde nur bei der Untersuchung der reinen Proteinfilme beobachtet. Es ist bekannt, dass Proteine an der Phasengrenzfläche denaturieren und sich daher strukturell entfalten, was ihre Elastizität beeinflusst.<sup>34</sup> Es ist wahrscheinlich, dass dieser Effekt hier in der Deformationskurve sichtbar ist. Zu Beginn der Messung handelt es sich daher nur um einen Emulsionstropfen mit geringer Grenzflächenspannung und nach der Entfaltung des Proteins kommen die intermolekularen Wechselwirkungen zum Tragen, die der Deformation effektiver als die reine Grenzflächenspannung entgegenwirken. BENJAMINS *et al.* konnten ebenfalls zeigen, dass Rinderserumalbumin unter Kompression einen verringerten Platzbedarf sowie verringerte Relaxationseffekte besitzt.<sup>33</sup> Eine Vergrößerung der Fläche, die

durch die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit hervorgerufen wird, erhöht den Platzbedarf der Moleküle und verändert somit die Netzwerkstruktur.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls ist in Abbildung 121 gezeigt.

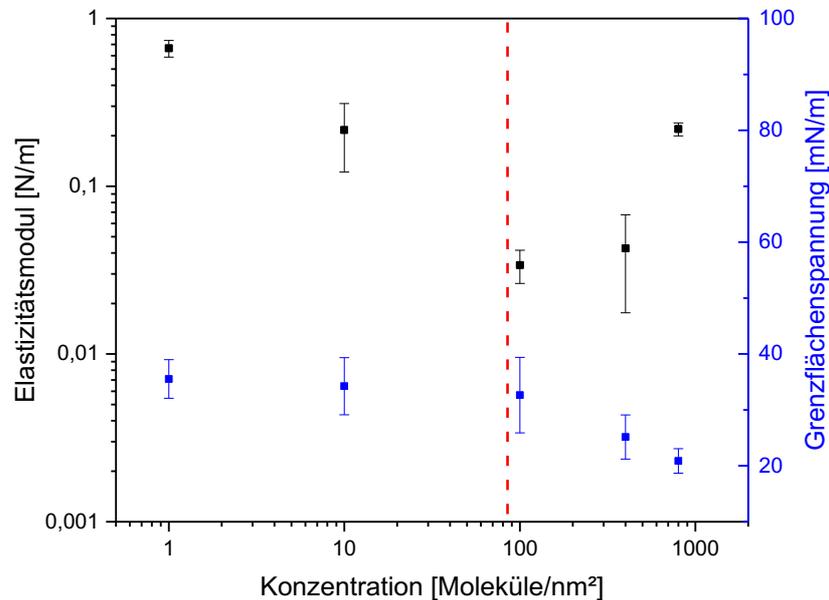


Abbildung 121: Elastizitätsmodul von BSA-Emulsionstropfen als Funktion der Konzentration.

Der nach BARTHÈS-BIESEL bestimmte Wert der Elastizität hängt stark von der Konzentration ab und zeigt bei geringen Konzentrationen zunächst eine Abnahme um mehr als eine Zehnerpotenz von 0,7 N/m bis auf 0,03 N/m. Ab einer Oberflächenbedeckung von 100 Molekülen pro nm<sup>2</sup> ( $3 \cdot 10^{-4}$  Gew-%) nimmt der Modul wieder zu bis auf 0,2 N/m. Benjamins untersuchten das dehnreologische Verhalten von BSA-Tropfen mithilfe Dynamischer Tropfenanalyse und erreichten dabei Moduln im Bereich von 60 bis 80 mN/m, welche im mittleren Konzentrationsbereich mit den erhaltenen Ergebnissen übereinstimmen. Die Beobachtung der Konzentrationsabhängigkeit entspricht nicht den Ergebnissen der zweidimensionalen Scherrheologie, welche im betrachteten Konzentrationsbereich einen konstanten Schermodul von etwa 0,02 N/m ergab. Dies bedeutet, dass die scherrheologischen Eigenschaften nicht vergleichbar sind mit den dehnreologischen Eigenschaften der BSA-Filme, was unter Berücksichtigung der beschriebenen Komprimierbarkeit der Filme gut zu verstehen ist. Bei Betrachtung der Grenzflächenspannungen fällt auf, dass die Werte bis zu einer Konzentration von 10 Molekülen pro nm<sup>2</sup> ( $0,3 \cdot 10^{-4}$  Gew-%) konstant verlaufen und kaum eine Änderung gegenüber dem Referenzwert der reinen Wasser/Dodecan-Grenzfläche besteht. Erst ab einer Konzentration von 100 Molekülen pro nm<sup>2</sup> ( $3 \cdot 10^{-4}$  Gew-%) ist ein Absinken der Grenzflächenspannung zu beobachten, was bedeutet, dass erst ab dieser Konzentration eine effektive Belegung der Grenzfläche stattfindet. Die Bulk-Konzentration

von  $3 \cdot 10^{-4}$  Gew-% war ebenfalls der in etwa der erste Konzentrationswert, bei dem scherrheologisch ein Netzwerk gemessen werden konnte. Es wird also deutlich, dass im Gegensatz zu den Sorbitanester-Filmen ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht des Proteins an der Wasser-Öl-Grenzfläche stattfindet und die Proteinmoleküle nicht durch die Vernetzung an der Grenzfläche gehalten werden.

Die genannten Elastizitätsmoduln wurden unter Kenntnis von Gleichung 3.8. anhand der zweidimensionalen Schermoduln berechnet. Bei dieser Methode ist die Poissonzahl also zunächst ein freier Parameter und kann aus dem berechneten Elastizitätsmodul werden. Die Poissonzahl hängt auf diese Weise stark von der Konzentration ab und schwankt in einem Bereich von -0,8 bis 4,5, was nicht sinnvoll erscheint, wenn man annimmt, dass die Art der Membranfilme gleich ist (Abbildung 147, Anhang). Für die Konzentration von 1 Molekül pro  $\text{nm}^2$  sind die Fehler sehr groß, was damit zusammenhängen könnte, dass sich bei dieser Konzentration noch keine temporäre Membran bilden konnte. Aufgrund der vergrößerten Oberfläche im Vergleich zum Scherrheometer ist die notwendige Mindestkonzentration geringer. Wegen der schwierigen Vergleichbarkeit der Methoden wurde der Elastizitätsmodul ebenfalls bei Annahme einer festen Poissonzahl berechnet, ohne den Schermodul zu berücksichtigen. Abbildung 122 zeigt den konzentrationsabhängigen Verlauf des Moduls für verschiedene in Frage kommende Poissonzahlen.

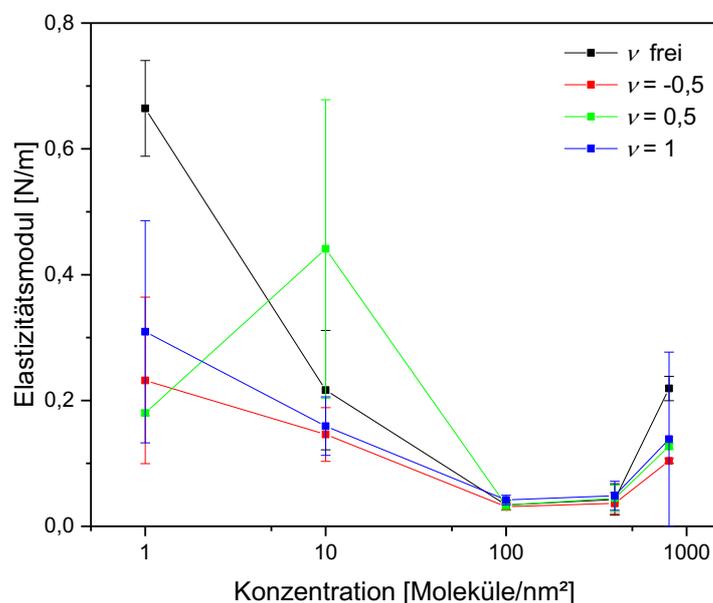


Abbildung 122: Verlauf des Elastizitätsmoduls von BSA-Kapseln als Funktion der Konzentration für verschiedene feste Poissonzahlen.

Dabei fällt auf, dass für alle Poissonzahlen ein ähnlicher Kurvenverlauf existiert, jedoch sind die Abweichungen der frei gefitteten Poissonzahl am größten. Eine Poissonzahl von 0,5,

welche einem inkompressiblen 2D-Material entspricht zeigt ein Maximum der Elastizität bei einer Konzentration von 10 Molekülen pro  $\text{nm}^2$ , welches zu verstehen ist, wenn ein Übergang zwischen Emulsionstropfen und Kapsel zwischen 1 und 10 Molekülen pro  $\text{nm}^2$  stattfindet. Die Annahme eines inkompressiblen 3D-Materials würde einer Poissonzahl von 1 entsprechen, welche auch schon bei der Untersuchung der Span 65 Filme als sinnvollster Wert eingeschätzt wurde. Eine negative Poissonzahl von -0,5 hat keinen großen Einfluss gegenüber der Berechnung mit der Poissonzahl 1. Sie könnte in Frage kommen, da die Proteinkonformation von der zur Verfügung stehenden Fläche abhängt und eine Längendehnung aufgrund dessen zu einer Querdehnung führen könnte.

Mögliche Relaxationsprozesse der Proteinfilme wurden durch Stufenexperimente untersucht, indem die Rotationsgeschwindigkeit sprungartig verändert wurde. Bei einer Konzentration von 1 Molekül/ $\text{nm}^2$  wurde erwartungsgemäß keine Relaxation beobachtet, da an dieser Stelle noch kein viskoelastischer Film vorliegt. Abbildung 123 zeigt die Relaxationskurven anhand einer BSA-Konzentration von 800 Molekülen pro  $\text{nm}^2$ .

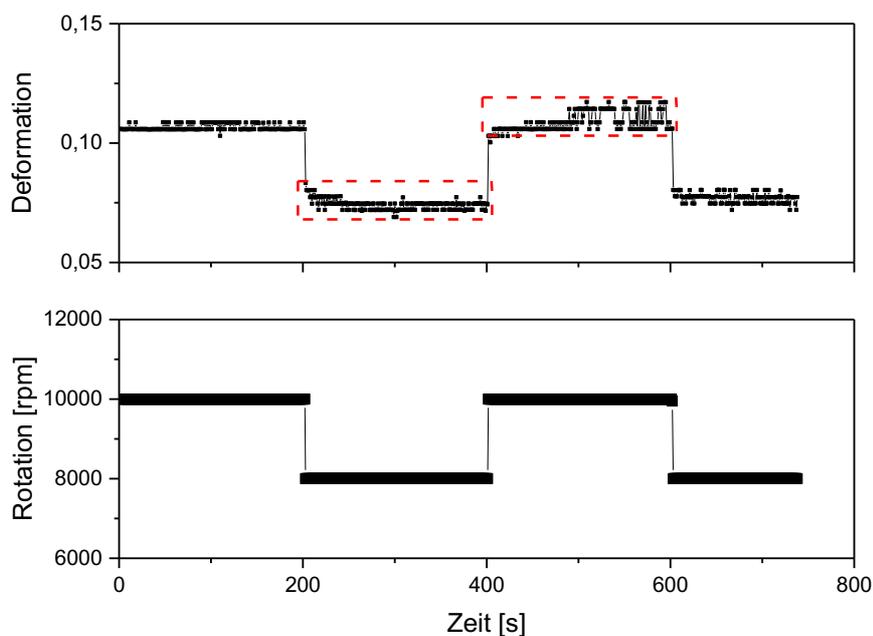


Abbildung 123: Relaxationskurve einer BSA-Kapsel (800 Moleküle/ $\text{nm}^2$ ).

Es ist gut zu erkennen, dass ein Sprung der Rotationsgeschwindigkeit eine leicht verzögerte Deformation des Tropfens hervorruft. Wie schon bei den Span 65 Filmen kann daraus unter der Annahme eines MAXWELL Fluids die Relaxationszeit berechnet werden. Es ergibt sich eine Relaxationszeit von etwa einer Sekunde, was eine große Abweichung zur scherrheologisch bestimmten Relaxationszeit von etwa 600 Sekunden darstellt. Dies lässt sich wieder mit den Ergebnissen von BENJAMINS korrelieren, die eine geringere Relaxation bei einem

komprimierten Zustand beschreiben, wonach bei einer Expansion der Fläche eine erhöhte Relaxation auftreten sollte<sup>33</sup>.

### 5.2.2.2 Proteinmikrokapseln<sup>VIII</sup>

Für die Vernetzung der Proteinfilme wurden verschiedene Vernetzer verwendet, die ausführlich im Kapitel Rheologie diskutiert wurden. Anknüpfend an diese Ergebnisse wurden für die Herstellung der Kapseln primär Glutaraldehyd verwendet. Die gebildeten Membranen besitzen Scherelastizitäten im Bereich von  $0,03$  bis  $0,17$  N/m und mit einem linear-viskoelastischen Bereich von etwa 10% eine ausreichende Deformierbarkeit. Die Polymerisationszeit ist mit 30 bis 60 Minuten an der ebenen Grenzfläche schnell. Für die Kapselherstellung mit der Mikrofluidik-Apparatur konnte die Vernetzungszeit entsprechend angepasst werden. Die Kapseln wurden anschließend durch Waschen von überschüssigem Protein befreit.

Eine genauere Untersuchung der Vernetzung mit Glutaraldehyd erfolgt anhand von konzentrationsabhängigen Messungen. Dazu wurde eine konstante Proteinkonzentration von 2 Gew.-% verwendet, da die rheologischen Messungen bereits zeigten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hoch ist, aber die elastischen Eigenschaften in diesem Bereich konzentrationsunabhängig sind. Abbildung 124 zeigt den Elastizitätsmodul und die anhand des Schermoduls ermittelte Poissonzahl von BSA-Filmen in Abhängigkeit der Glutaraldehyd-Konzentration. Sowohl die Elastizität als auch die Poissonzahl verlaufen im Bereich von 10 bis 180 mmol/L näherungsweise konstant. Der Modul liegt bei etwa  $0,17$  N/m und die resultierende Poissonzahl bei 1,7, was sich aus dem zweidimensionalen Schermodul von etwa  $0,03$  N/m ergibt.

---

<sup>VIII</sup> Teile der Messungen wurden von Christoph Drechsler im Rahmen der Bachelorarbeit durchgeführt<sup>187</sup>.

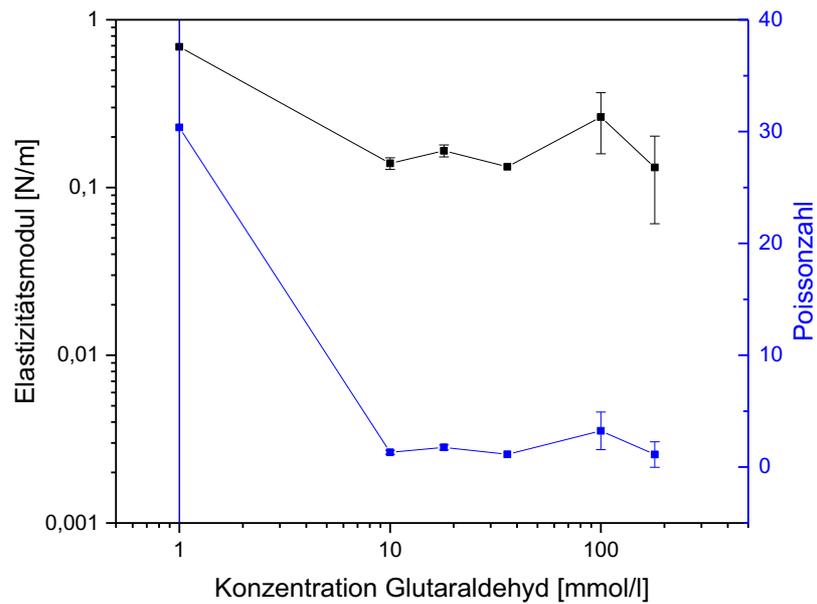


Abbildung 124: Elastizitätsmodul und Poissonzahl von BSA-Kapseln (2 Gew-%) mit Glutaraldehyd als Funktion der Vernetzerkonzentration.

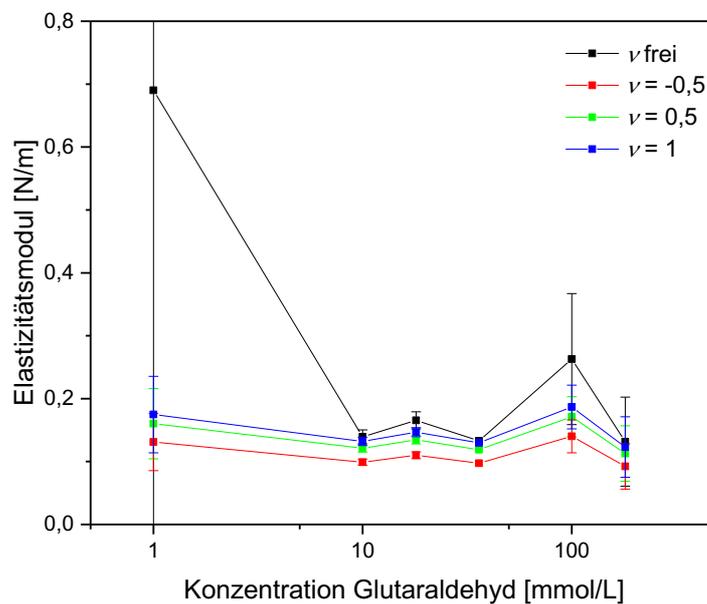


Abbildung 125: Elastizitätsmodul von BSA-Kapseln (2 Gew-%) als Funktion der Glutaraldehyd-Konzentration für verschiedene Poissonzahlen.

Auffallend ist außerdem, dass bei den Konzentrationen unterhalb von 180 mmol/L ein Knick im Deformationsverlauf sichtbar ist, welcher als Bruch der Kapseln zu interpretieren ist

(Abbildung 126). Bei höheren Konzentrationen tritt dieser Effekt seltener auf, was mit der erhöhten Stabilität der Kapseln aufgrund des höheren Vernetzungsgrads zu erklären ist.

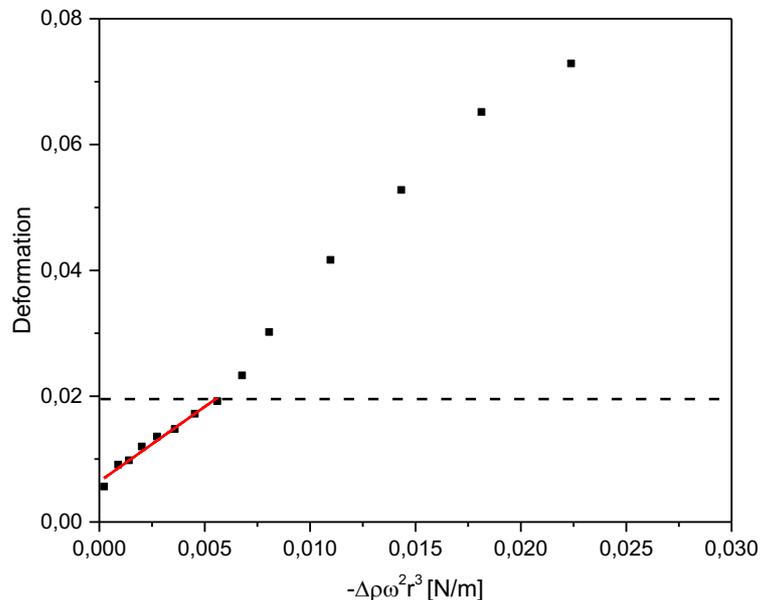


Abbildung 126: Deformationsverhalten einer BSA-Mikrokapsel mit Kapselbruch (2 Gew.-%, 100 mM Glutaraldehyd).

## 5.2.3 Deformation im Scherfeld

### 5.2.3.1 Proteinfilme

Die Verkapselung durch Rinderserumalbumin erfolgte sowohl durch die reinen Proteinfilme als auch durch kovalent vernetzte Proteinmembranen. Die Proteinfilme bilden temporäre Netzwerke an der Phasengrenzfläche aus und stabilisieren auf diese Weise den Emulsionstropfen. Es wurden primär die Konzentrationen 1 und 2 Gew.-% untersucht, welche im Zusammenhang mit den Untersuchungen der vernetzten Kapseln stehen. Abbildung 127 zeigt das Deformationsverhalten von BSA-Tropfen im Vergleich mit den reinen Emulsionen. Es ist leicht zu erkennen, dass sich die BSA-Tropfen wesentlich leichter deformieren lassen als der reine Emulsionstropfen. Dies ist vor allem auf die verringerte Grenzflächenspannung zurückzuführen. Bei den Proteinfilmen ist außerdem ein Knick im Kurvenverlauf zu erkennen (jeweils markiert als „1. Bruch“), ab dem die Steigung des Graphen stark zunimmt. Hier wird vermutlich der lineare Bereich des temporären Netzwerks überschritten und der Film reißt. Aus der 2D-Scherrheologie wurde der linear-viskoelastische Bereich zu etwa 1% bestimmt, was einer Dehndeformation  $\epsilon$  von 0,005 entspricht. Ein Bruch des Films ist dementsprechend bei Deformationen oberhalb dieses Bereichs zu erwarten.

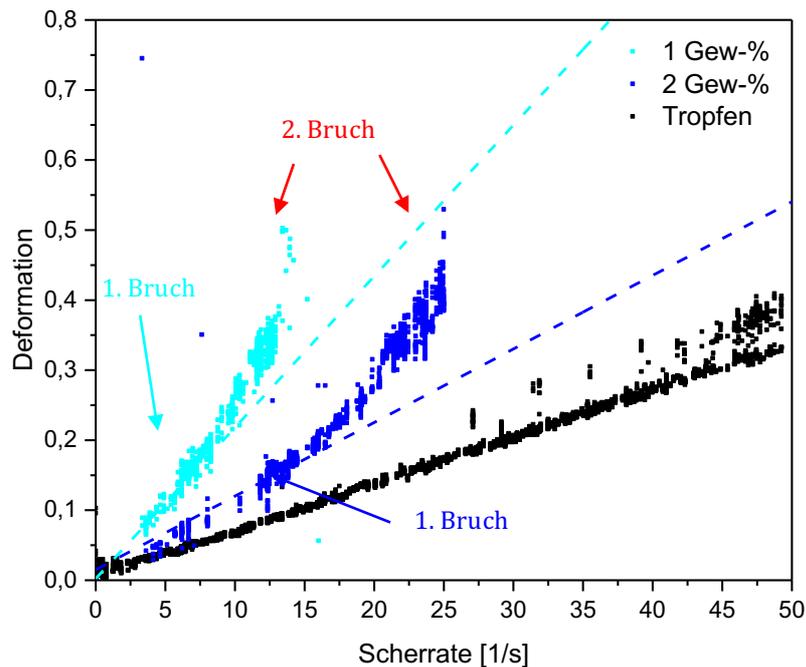


Abbildung 127: Deformationsverhalten von BSA-Tropfen bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Ein Schnittpunkt der Moduln im Amplitudentest, welcher grob als Zerstörung des Films interpretiert werden kann, erfolgt bei einer Scherdeformation von 20% bzw. entsprechend einer Dehndeformation von 0,1, was in etwa mit dem oben gezeigten Bereich übereinstimmt. Ein Schwingen der Deformation konnte teilweise beobachtet werden und war bei der hohen Konzentration von 2 Gew-% mit Amplituden von etwa 0,03 ausgeprägter als für die geringe Konzentration. Eine deutliche Sinusschwingung, wie sie beispielsweise von ERNI *et al.* für Lysozym-Tropfen im Scherfeld beschrieben wurde, konnte nicht beobachtet werden.<sup>34</sup>

Die Grenzflächenspannungen und die nach BARTHÈS-BIESEL im Bereich kleiner Deformationen berechneten Elastizitätsmoduln sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 11: Gemessene und berechnete Grenzflächenspannungen und Elastizitätsmoduln von BSA-Tropfen unterschiedlicher Konzentration.

	$\gamma$ [mN/m] (Taylor)	$\gamma$ [mN/m] (Pendant Drop)	$E$ [N/m]
1 Gew-%	$9,1 \pm 1,5$	$11,4 \pm 0,2$	$0,06 \pm 0,01$
2 Gew-%	$21,1 \pm 0,8$	$7,3 \pm 0,2$	$0,13 \pm 0,05$

Die Grenzflächenspannung eines reinen Referenztropfens beträgt nach der TAYLOR-Theorie berechnet  $\sigma = 31 \pm 3$  mN/m. Für die Proteintropfen mit 1 Gew-% ergibt sich  $\sigma = 9,1 \pm 1,5$

mN/m, was noch relativ gut mit dem tensiometrisch bestimmten Wert von  $11,4 \pm 0,2$  mN/m übereinstimmt. Für die höhere Konzentration von 2 Gew-% ist der Unterschied mit  $\sigma = 21,1 \pm 0,8$  mN/m für den nach Taylor berechneten Wert und  $7,3 \pm 0,2$  mN/m für den tensiometrisch gemessenen Wert deutlich größer. Daran wird deutlich, dass die Elastizität bei der höheren Konzentration deutlich höher sein muss, was sich auch an den berechneten Elastizitätsmoduln zeigt. Dennoch ist es wahrscheinlich, dass auch bei der geringen Konzentration bereits ein elastischer Film vorliegt. Eine Betrachtung des Kurvenverlaufs bei hohen Scherraten, um eine Korrelation mit der Frequenzabhängigkeit der 2D-Scherrheologie herzustellen, konnte an dieser Stelle nicht erfolgen, da in allen Fällen ein Bruch der Tropfen bei Scherraten unterhalb von  $30 \text{ 1/s}$  erfolgte. Es ist jedoch denkbar, dass auch diese Systeme einen Plateaubereich der Deformation bei hohen Scherraten aufweisen würden. Anhand der rheologischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der elastische Modul der BSA-Filme nicht maßgeblich von der Konzentration des Proteins abhängt und in einem Bereich von 0,002 bis 2 Gew-% näherungsweise konstant ist. Diese Beobachtung spiegelt sich nicht in den Untersuchungen der Kapseln im Scherfeld wieder. Das Deformationsverhalten der Systeme unterscheidet sich auch optisch sehr deutlich. In allen Fällen erfolgt zunächst eine ellipsoide Deformation der Partikel, doch im Gegensatz zu den Emulsionstropfen zeigen die Proteintropfen keine Ausbildung von Spitzen bei hohen Scherraten, sondern eine deutliche Verlängerung ihrer Form. Außerdem ist bei allen untersuchten Proteinsystemen ein Tropfenbruch zu beobachten, der bereits ab Scherraten von  $14 \text{ 1/s}$  beobachtet werden konnte. Abbildung 128 zeigt den Mechanismus des Tropfenbruchs anhand eines Tropfens mit einer BSA-Konzentration von 1 Gew-%.

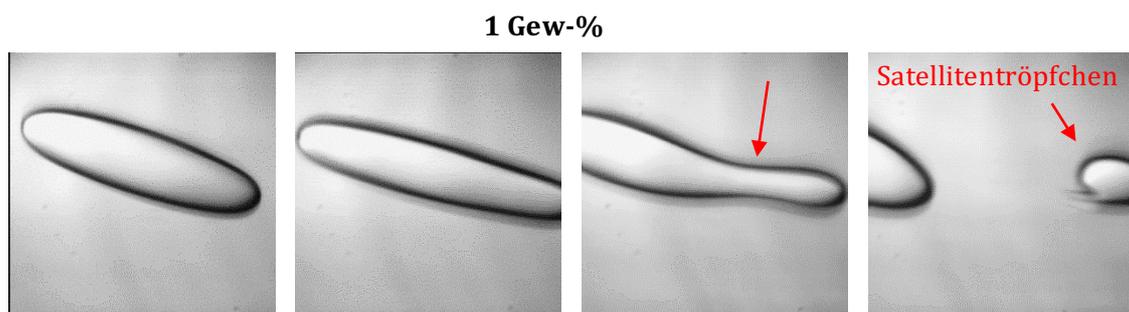


Abbildung 128: Tropfenbruch eines BSA-Tropfens in Dodecan/TCB bei einer Scherrate von etwa  $14 \text{ 1/s}$  ( $400 \text{ Moleküle/nm}^2$ ).

Anhand der Bildaufnahmen ist zu erkennen, dass sich der Tropfen zunächst länglich deformiert und schließlich in der Mitte teilt. Bei Bruch entsteht ein großer Satellitentropfen zwischen den beiden übrigen Tropfenfragmenten. Dieser Mechanismus entspricht etwa den theoretischen Arbeiten von WINDHAB *et al.*, die für Tensid-haltige Emulsionstropfen zunächst

eine Verlängerung des länglichen Mittelteils vorhersagen, gefolgt von einem mittigen Bruch unter Ausbildung von kleinen Tropfen (für  $\lambda=1$ ).<sup>177</sup>

Ein nahezu identisches Bruchverhalten ist auch bei den höher konzentrierten Systemen zu beobachten. In Abbildung 129 ist ein Tropfen mit 2 Gew-% gezeigt. Die Deformation erfolgt bis zu einer Scherrate von etwa 27 1/s, bei der der Bruch eintritt. Interessant ist besonders das Verhalten der verbleibenden Tropfenteile nach dem Bruch. Eine weitere Deformation des in Abbildung 129 (obere Bildreihe) gezeigten linken Fragments führt zu einem erneuten Brechen bei einer Scherrate von 38 1/s (untere Bildreihe). In diesem Fall passiert der Bruch jedoch nicht mittig, sondern es teilt sich ein Tropfenfragment am rechten Rand ab. Dieser Mechanismus stimmt mit dem von TAYLOR<sup>102</sup> beschriebenen Verhalten von Emulsionstropfen bei sehr geringen Viskositätsverhältnissen kleiner 0,02 überein. Im vorliegenden Falle beträgt  $\lambda = 0,0012$ . Es wird also deutlich, dass es sich vor dem ersten Bruch um einen Partikel mit Grenzflächenfilm handelt und nach dem Bruch um einen Partikel, der sich nur noch wie ein Emulsionstropfen im Scherfeld verhält.

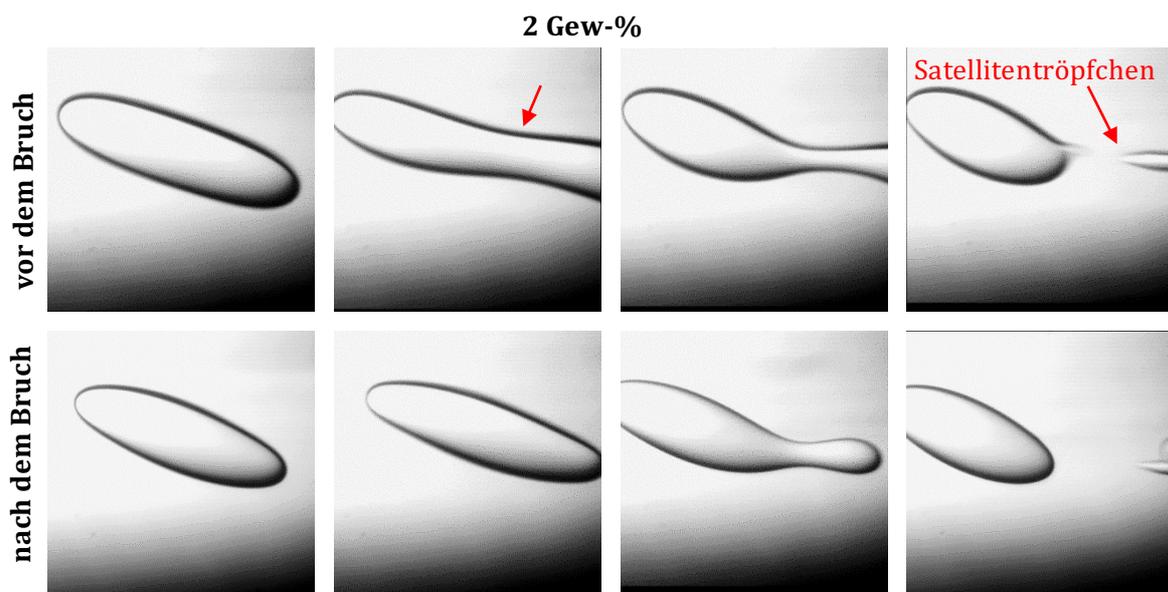


Abbildung 129: Tropfenbruch eines BSA-Tropfens in Dodecan/TCB bei einer Scherrate von etwa 27 1/s (2 Gew-%, 800 Moleküle/nm<sup>2</sup>).

Der Verlauf der Deformation spiegelt dies ebenfalls wieder. Die Steigung der Geraden ist für den Tropfen vor dem ersten Bruch (schwarz) deutlich geringer als nach dem Bruch (grau), wie an den eingezeichneten Fitkurven zu erkennen ist. Die anhand der Steigungen ermittelten Grenzflächenspannungen nach Taylor weichen ebenfalls voneinander ab. Für den ersten Bereich ergibt sich  $\sigma = 21$  mN/m, während der experimentell mittels Pendant Drop Technik bestimmte Wert bei 8 mN/m liegt. Die Berechnung der Grenzflächenspannung aus dem zweiten Kurvenfragment (grau) passt mit  $\sigma = 14$  mN/m deutlich besser zu dem experimentell

bestimmten Wert und spricht somit dafür, dass es sich nach dem Bruch nur noch um einen Emulsionstropfen ohne elastischen Grenzflächenfilm handelt. Die dennoch festzustellenden Abweichungen der Grenzflächenspannungen wurden bereits zuvor angesprochen.

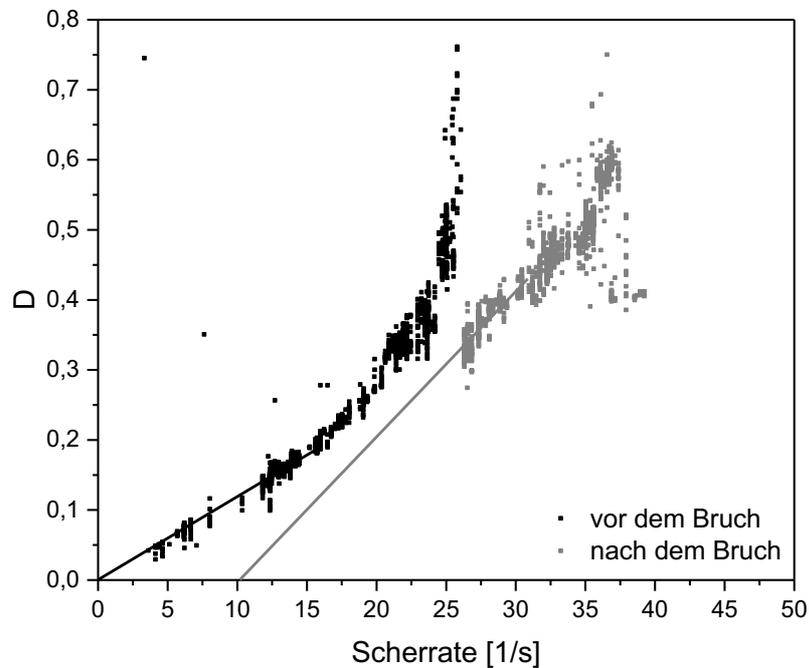


Abbildung 130: Deformationsverhalten von BSA-Tropfen vor und nach dem Tropfenbruch (800 Moleküle/nm<sup>2</sup>).

Der Anstellwinkel der Proteintropfen in der Scherströmung verhält sich ebenfalls anders als für das entsprechende Referenzsystem. Abbildung 131 zeigt repräsentativ den Verlauf in Abhängigkeit der Scherrate. Im Gegensatz zum Emulsionstropfen erfolgt eine Ausrichtung des Partikels in der Strömung nicht zu 45°, sondern nur zu etwa 35°. Bis zu einer Scherrate von etwa 10 1/s ist der Winkel konstant, bei höheren Scherraten kommt es zu einer Abnahme, welche auch für Tropfen und Kapseln aufgrund der hohen Scherkräfte beobachtet wird. Der geringe Anstellwinkel lässt sich mit der Existenz eines viskoelastischen Films erklären, welcher typischerweise eine Verringerung des Winkels verursacht.<sup>123</sup> FISCHER *et al.* beobachteten die Winkelabnahme ebenfalls für Lysozym-stabilisierte Tropfen und beschrieben eine leichtere Ausrichtung des Tropfens im Scherfeld durch die Anwesenheit des Proteins.<sup>8</sup>

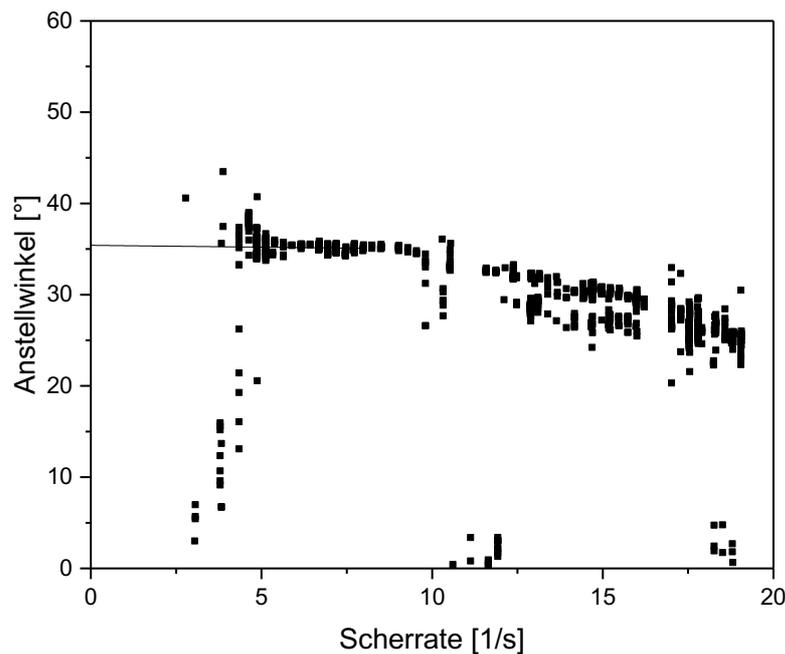


Abbildung 131: Verlauf des Anstellwinkels als Funktion der Scherrate für einen BSA-Tropfen in Dodecan/TCB ( $800 \text{ Moleküle/nm}^2$ ).

### 5.2.3.2 Proteinkapseln<sup>187</sup>

Eine Vernetzung der Proteinfilme kann, wie die scherrheologischen Untersuchungen zeigten, sowohl mithilfe von Säuredichloriden als auch mit Glutaraldehyd und Toluoldiisocyanat erfolgen. Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse werden im Folgenden die Glutaraldehyd-basierten Systeme vorgestellt, die aufgrund ihrer schnellen Polymerisation, leichten Deformierbarkeit und dennoch relativ hohen Stabilitäten gut geeignet zur Kapselherstellung sind. Im Vergleich mit den reinen Proteintropfen im Scherfeld zeigen die Glutaraldehyd-vernetzten Kapseln eine wesentlich langsamere und geringere Deformierbarkeit. Da die 2D-rheologischen Eigenschaften der reinen Proteinfilme kaum eine Abhängigkeit von der Konzentration zeigten, wurde primär der Einfluss des Vernetzers auf die Kapsel-eigenschaften untersucht. Abbildung 132 zeigt die scherratenabhängige Deformation für verschiedene Konzentrationen von Glutaraldehyd.

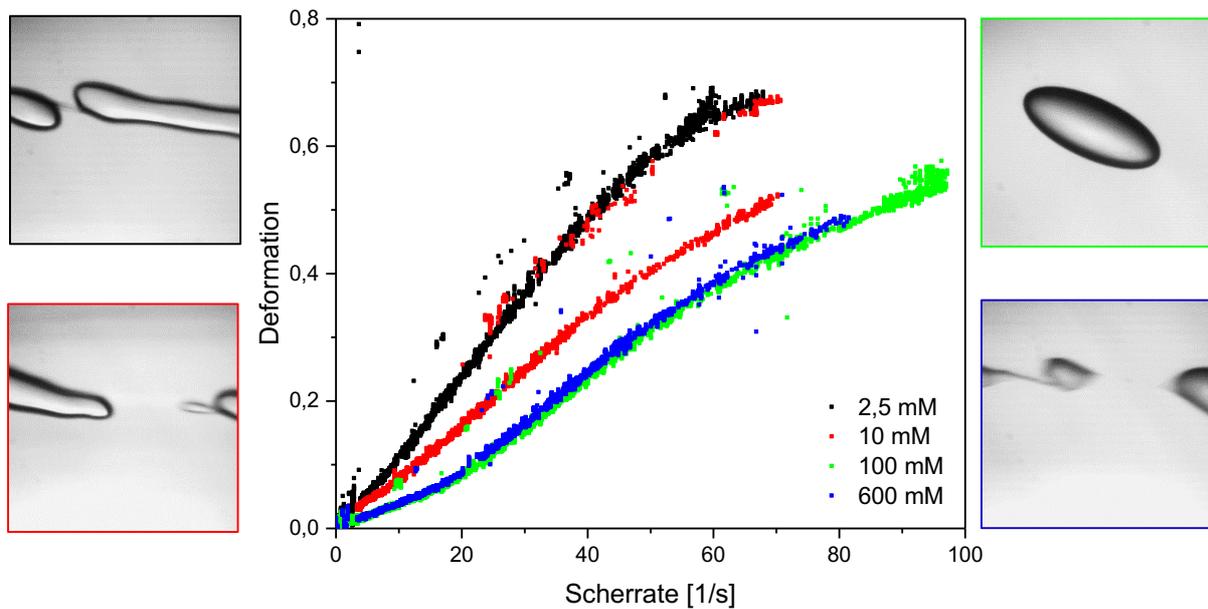


Abbildung 132: Deformation von BSA-Kapseln (2 Gew-%) als Funktion der Scherrate bei verschiedenen Glutaraldehyd-Konzentrationen.

Wie zu erwarten nimmt die Deformierbarkeit mit zunehmender Vernetzerkonzentration ab, da die Anzahl an Vernetzungspunkten zunimmt und die Membran dadurch eine höhere Elastizität aufweist. Bei einem Konzentrationsbereich ab 100 mmol/L Glutaraldehyd ist die Abhängigkeit nicht mehr zu sehen. Am Ende der jeweiligen Deformationsauftragungen kommt es in fast allen Fällen zum Kapselbruch. Ein Bild des Bruchs, welches den letzten Sequenzen der Aufnahme entstammt, ist mit entsprechender farblicher Markierung dem jeweiligen Graphen zugeordnet. Es ist gut zu erkennen, dass der Mechanismus des Bruchs von der Konzentration abhängt. Bei geringer Vernetzerkonzentration ist eine seitliche Abheilung von Satellitentropfen zu erkennen, mit zunehmender Vernetzerkonzentration kommt zu einem relativ mittigen Bruch der Kapsel. Bei einer Konzentration von 100 mmol/L konnte kein Bruch beobachtet werden. Bei 600 mmol/L wurde entweder kein oder ein sehr später Bruch beobachtet, was die Zunahme der Kapselstabilität mit der Konzentrationszunahme repräsentiert. Eine genauere Unterscheidung der Mechanismen für 10 und 600 mmol/L ist im Folgenden gezeigt (Abbildung 133).

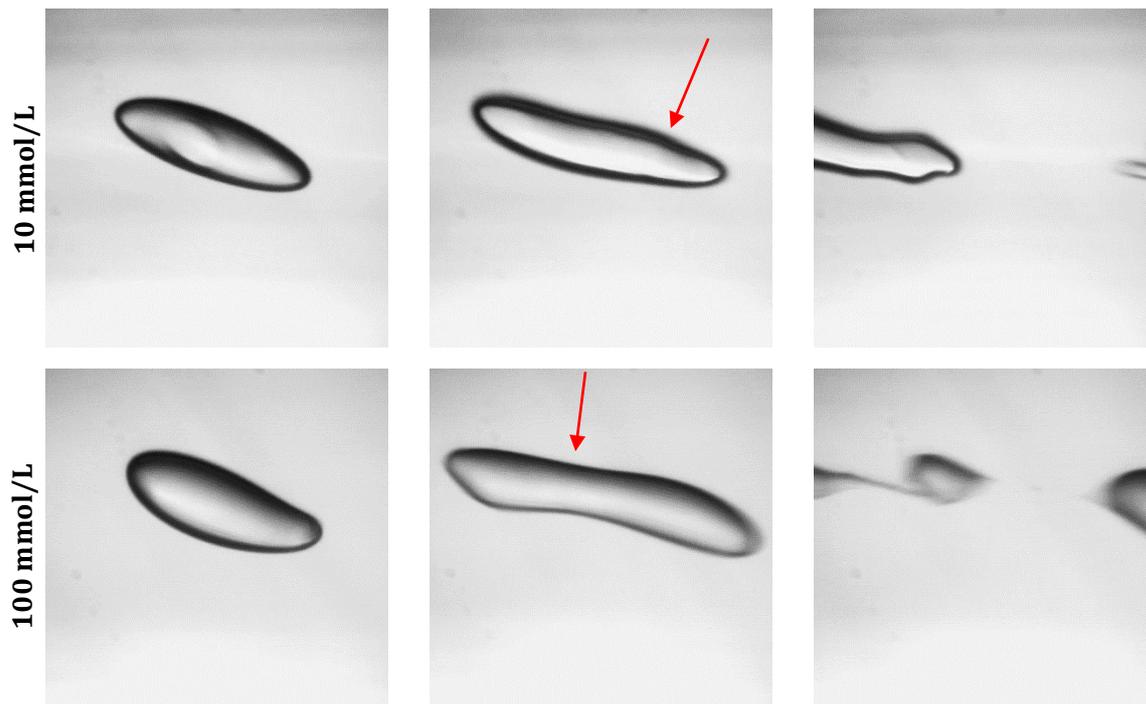


Abbildung 133: Aufnahmen einer BSA-Kapsel (2 Gew-%) mit 10 und 100 mM Glutaraldehyd bei einer Scherrate von 70 bzw. 96 1/s.

Für die geringere Konzentration ist zunächst ein Vibrieren der Kapselform zu erkennen und anschließend eine starke Deformation einer Kapselseite, von welcher sich schließlich ein Tropfenteil ablöst, der teilweise von kleinen Satellitentropfen begleitet wird. Für die höheren Konzentrationen sind die Vibrationseffekte schwächer ausgeprägt, sind aber über einen längeren Zeitraum bis zum Bruch zu erkennen. Das Brechen der Kapseln erfolgt relativ mittig, es findet eine nahezu symmetrische Teilung unter Bildung von Satellitentropfen statt. Dieser Effekt konnte bereits bei den reinen Proteinfilmen in Abhängigkeit der Proteinkonzentration beobachtet werden. Eine höhere Proteinkonzentration führte ebenfalls zu einem mittigen Bruch der Kapsel. Insgesamt scheint demnach ein Zusammenhang zur Vernetzungsdichte der Kapselmembran zu bestehen, die entweder durch die Erhöhung der Vernetzerkonzentration oder durch die Erhöhung der Proteinkonzentration zustande kommen könnte.

Eine Konzentrations-abhängige Auftragung des Elastizitätsmoduls ist in Abbildung 134 zu sehen.

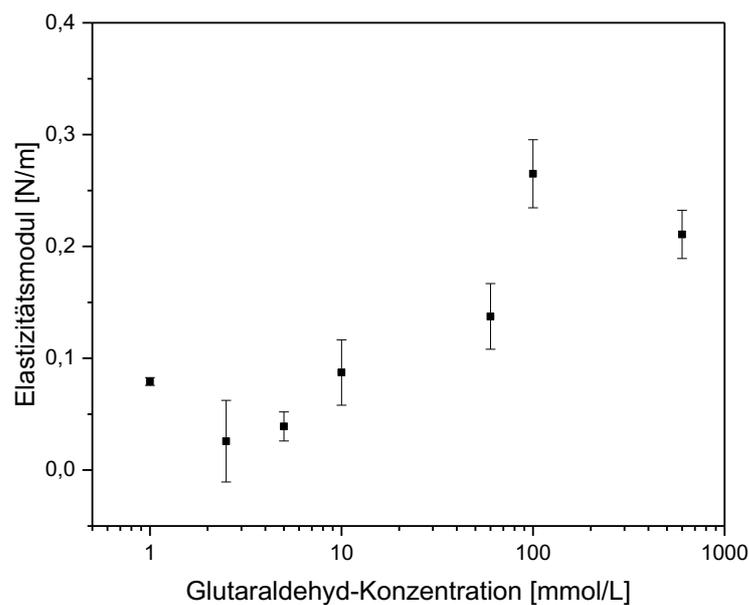


Abbildung 134: Elastizitätsmodul von BSA-Kapseln (2 Gew-%) als Funktion der Vernetzer-Konzentration.

Es ist zunächst eine Zunahme des Moduls mit zunehmender Deformation zu erkennen. Ab einer Konzentration von 100 mmol/L scheint jedoch ein Sättigungswert von etwa  $0,24 \pm 0,04$  N/m erreicht zu sein. Die scherrheologischen Untersuchungen zeigten eine vergleichbare Tendenz mit einer Sättigungskonzentration von etwa 0,03 N/m. Aus diesem Ergebnis erhält man eine Poissonzahl von -0,8, die keinem inkompressiblen Material entspricht, sondern eine Vergrößerung der Fläche bei einer Längsdehnung bedeutet. BENJAMINS *et al.* zeigten, dass eine Kompression von BSA-Filmen den Platzbedarf der einzelnen Moleküle verringert und somit andere strukturelle Bedingungen schafft<sup>33</sup>. Auf Grundlage dessen wäre es denkbar, dass eine Vergrößerung der Fläche, wie es auch bei der Untersuchung der Kapseln im Scherfeld passiert, eine Erhöhung des räumlichen Anspruchs hervorruft und so die negative Querkontraktionszahl erklärt. Bei allen untersuchten Konzentrationen fiel auf, dass ein Knick im Kurvenverlauf bei Scherraten bis 20 1/s auftrat. Dieser Knick ist mit der Zerstörung der Proteinmembran durch den Scherungsvorgang zu erklären. Aus der Scherrheologie wurde der LVE-Bereich konzentrationsunabhängig zu  $2,5 \pm 0,0$  % bestimmt, was einer Dehndeformation  $\varepsilon$  von etwa 0,01 entspricht und wie zu erwarten etwas unterhalb der Grenze des Bruchs liegt. Dieser Bereich ist für ausgewählte Konzentrationen in Abbildung 135 näher aufgelöst.

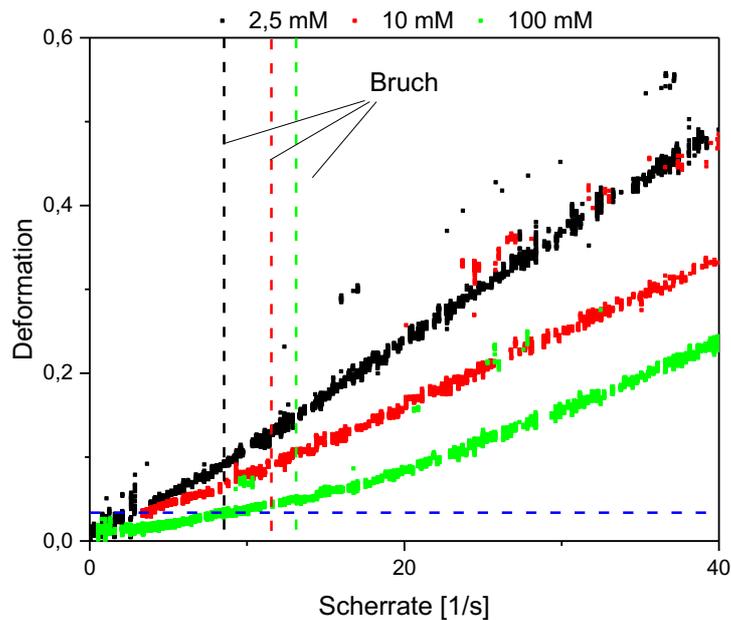


Abbildung 135: Deformation von BSA-Kapseln (2 Gew-%) mit Markierung des Kapselbruchs bei verschiedenen Glutaraldehyd-Konzentrationen.

Im Gegensatz zur ebenen Grenzfläche ist die Stabilität der Filme nicht unabhängig von der Konzentration. Da die Hülle der Kapseln im Scherfeld immer eine leichte Dehnung erfährt, spielt hier die Kompressionsfähigkeit des BSA eine Rolle, sodass die exakte Vergleichbarkeit der Methoden nicht möglich ist. Für die geringen Konzentrationen 2,5 und 10 mmol/L erfolgt der Bruch der Kapseln deutlich später verglichen mit dem LVE-Wert. Bei Konzentrationen ab 100 mmol/L stimmt die Markierung in etwa überein, sodass die Systeme in diesem Bereich vergleichbar scheinen. Wie jedoch auch schon bei den reinen Proteintropfen im Scherfeld erkannt wurde, ist ein exakter Vergleich mit der Scherrheologie aufgrund der Oberflächenänderung schwierig. Der Verlauf des Anstellwinkels ist in Abbildung 136 gezeigt. Auch hier fällt eine Konzentrationsabhängigkeit auf. Für geringe Konzentrationen ist eine lineare Abnahme des Winkels zu erkennen, eine Extrapolation des Graphen ergibt eine Ausgangsorientierung von  $45^\circ$ . Dies stimmt gut mit der Theorie für Kapseln mit viskoelastischer Membran überein. Höhere Konzentrationen führen zu einer Verringerung des anfänglichen Winkels und weisen eine ebenfalls lineare Abnahme auf, jedoch mit deutlich geringerer Steigung. Dieser Effekt ist auf einen höheren elastischen Anteil der Membran zurückzuführen, da bei rein elastischen Membranen eine konstante Orientierung erfolgt. Jedoch spiegelt sich auch hier ein Plateaubereich der Elastizität wieder, welcher schon ab 10 mmol/L zu erkennen ist.

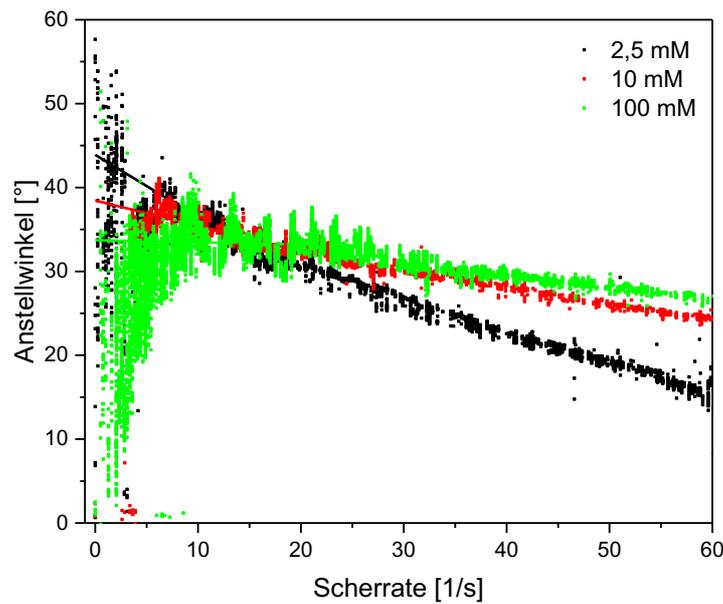


Abbildung 136: Verlauf des Anstellwinkels als Funktion der Scherrate für einen BSA-Tropfen (2 Gew-%) für verschiedene Konzentrationen an Glutaraldehyd.

In Abbildung 136 ist ebenfalls sichtbar, dass die Streuungen der Punkte für eine Konzentration von 100 mmol/L deutlich höher sind als für geringere Konzentrationen. Eine nähere Betrachtung dieser Bereiche ist in Abbildung 137 zu sehen. Es sind makroskopische Formoszillationen des Winkels mit einer Amplitude von bis zu  $10^\circ$  und einer Frequenz von bis zu 160 rad/s. Schwingungsmodi von Polysiloxankapseln zeigen im Vergleich eine Amplitude von  $40^\circ$  und Frequenz von 9 rad/s<sup>135</sup>. Die Oszillationen zeigen sich auch in der Betrachtung der Deformation mit gleicher Periodendauer.

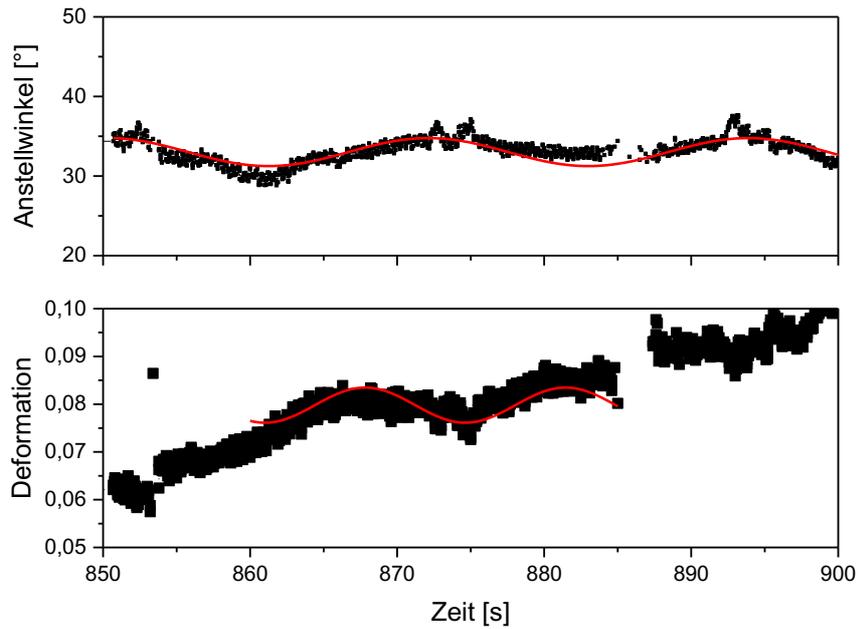


Abbildung 137: Zeitliche Auflösung des Deformations- und Orientierungsverhaltens einer BSA-Kapsel (2 Gew-%) mit 600 mM Glutaraldehyd.

Eine genauere Auflösung des Bereiches zeigt außerdem, dass auch mikroskopische Oszillationen sichtbar werden, die eine wesentlich geringere Amplitude von nur etwa  $2^\circ$  besitzen.

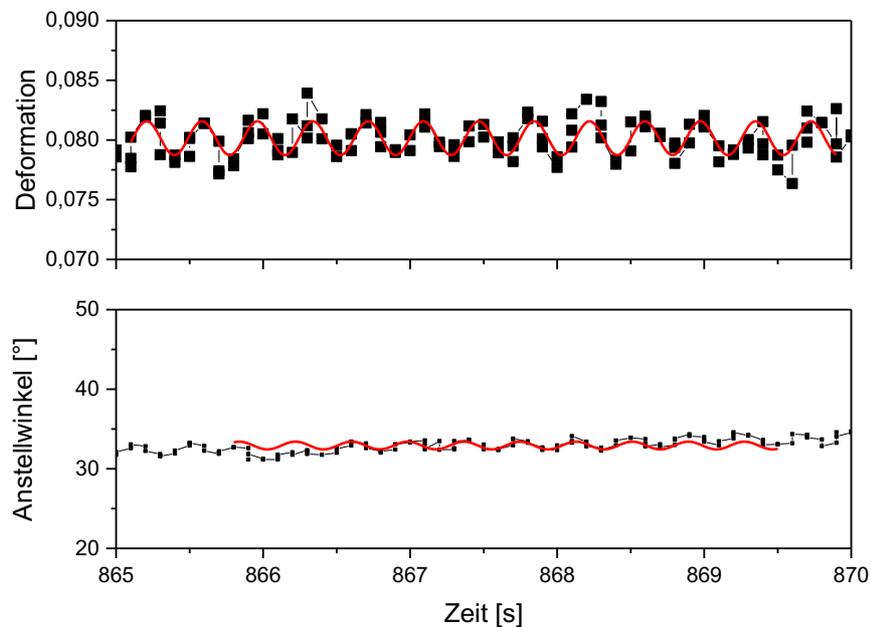


Abbildung 138: Zeitliche Auflösung des Deformations- und Orientierungsverhaltens einer BSA-Kapsel (2 Gew-%) mit 600 mM Glutaraldehyd.

Die Existenz von Schwingungs- und Taumelmodi ist in der Theorie auf eine anfangs nicht-sphärische Kapselform zurückzuführen<sup>129,135</sup>. Das Längen-zu-Breiten-Verhältnis der oben gezeigten Kapsel beträgt  $L/B = 0,87$ , das der beschriebenen Polysiloxan-Kapseln beträgt  $L/B = 0,94$ . Jedoch ist der zweidimensionale Schermodul der Polysiloxan-Membranen mit  $0,4 \text{ N/m}$  wesentlich höher als der der BSA-Kapseln mit  $0,03 \text{ N/m}$ . Dies könnte der Grund dafür sein, dass die Oszillationseffekte weniger stark ausgeprägt sind, da die BSA-Kapseln leichter deformierbar sind und weniger elastische Festkörper-Eigenschaften besitzen. Letzteres wird auch als Grund dafür genannt, dass das Phänomen des Taumelns trotz der nicht-sphärischen Form der Kapsel nicht beobachtet werden konnte. Ein weiteres literaturbekanntes Phänomen, das Tank-Treading, konnte für die BSA-Kapseln beobachtet werden. Wie bereits bei den Span-Tropfen konnte dies anhand der Bewegung eines Partikels auf der Kapselhülle verfolgt werden (Abbildung 139).

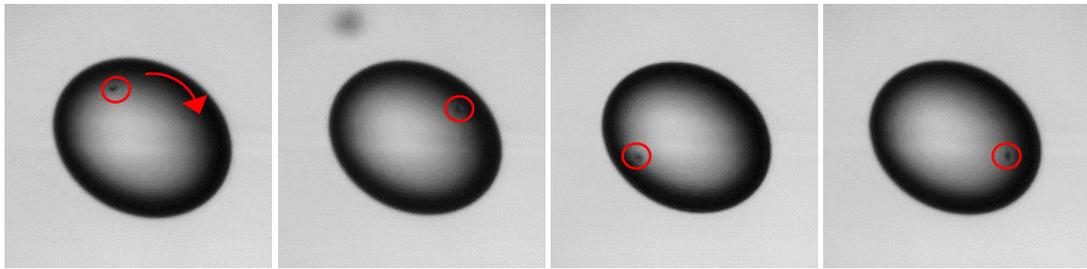


Abbildung 139: Aufnahmen der Tank-Treading-Bewegung einer BSA-Kapsel anhand der Verfolgung eines Tracer-Partikels (1 Gew-%, 2,5 mM Glutaraldehyd).

Der Partikel bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit im Uhrzeigersinn auf der Kapseloberfläche. Im Gegensatz zu den Span 65 Systemen ist keine Beschleunigung der Bewegung entlang der Strömungslinien sichtbar. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um eine feste Membranhülle handelt.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals temporär vernetzte Mikrokapseln hergestellt und untersucht sowie ihre physiko-chemischen Eigenschaften charakterisiert. Im Fokus standen dabei zum einen Sorbitanester-Systeme und zum anderen Rinderserumalbumin-basierten Systeme, welche viskoelastische Filme an Phasengrenzflächen ausbilden. Da es sich um selbstorganisierende, ultradünne und biokompatible Filme handelt, ist die Anwendung als Kapselwandmaterial von vielseitigem Interesse.

Unter den Sorbitanestern stand besonders das Span 65 im Vordergrund, welches sich durch seine ausgeprägten elastischen Eigenschaften auszeichnet. Diese konnten sowohl an der Wasser/Luft- als auch an der Wasser/Öl-Grenzfläche nachgewiesen werden. In beiden Fällen zeigte sich ein nahezu gleiches rheologisches Verhalten und herausragend hohe Elastizitäten von 100 bis 200 mN/m. Anhand 2D-scherrheologischer Messungen ergab sich ein Plateauwert des Speichermoduls ab einem definierten Schwellenwert, welcher in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Druck-Flächen-Isothermen als molekulare Monoschicht betrachtet werden kann. Es zeigte sich, dass die Elastizität ausschließlich durch die Existenz der Monolage zustande kommt. Dies konnte auch für die Messungen der Wasser/Dodecan-Grenzfläche bestätigt werden. Überschüssiges Tensid liegt nur lose auf der Grenzfläche bzw. aggregiert in der Bulkphase, ohne zur Elastizität beizutragen.

Anhand von BAM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Viskoelastizität der Filme durch die Kombination fester Schollen, die von zweidimensionalen Schaumstrukturen umgeben sind, zustande kommt. In den Druck-Flächen-Isothermen äußert sich dies durch das Erreichen eines kondensierten Zustands, der für nicht-vernetzende Tenside wie Span 80 und 85 nicht beobachtet werden konnte. Hieraus lässt sich postulieren, dass die Existenz viskoelastischen Verhaltens an Grenzflächen immer eine Kombination fester und fluider Strukturen voraussetzt.

Die Elastizität und ebenfalls die Stabilität der Span 65 Filmen lassen sich durch die Zugabe anorganischer Salze erhöhen, indem sich diese zwischen den Tensidmolekülen anlagern und Wechselwirkungen ausbilden. Durch den Vergleich verschiedener Tenside konnten Rückschlüsse auf die Korrelation zwischen chemischer Struktur und rheologischen Eigenschaften gezogen werden. Entscheidend ist hier die Art der Alkylkette (Länge, Geometrie) gegenüber der Anzahl der Ketten.

Die Untersuchung von Span 65 Kapseln im Gravitationsfeld zeigte eine Faltenbildung, wodurch eine Desorption des Tensids von der Phasengrenzfläche ausgeschlossen werden konnte, was die gute Vergleichbarkeit von Wasser/Luft- und Wasser/Öl-Grenzfläche erklärt.

Die verschiedenen Messmethoden lieferten gut übereinstimmende Ergebnisse für die berechneten Parameter, wie in Tabelle 12 zu sehen ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Kapseln in externen Kraftfeldern ergab Elastizitätsmoduln, die allesamt in der gleichen Größenordnung liegen.

Tabelle 12: Vergleich der erhaltenen Ergebnisse für die Span 65 Filme der verschiedenen Messmethoden.

	Elastizitätsmodul [N/m]	Kompressionsmodul [N/m]
<b>2D-Scherrheologie</b>	0,1	-
<b>Langmuir-Blodgett</b>	-	0,33
<b>Gravitationsfeld</b>	0,13	0,35
<b>Zentrifugalfeld</b>	0,1	-
<b>Scherfeld</b>	0,15	-

Weiterhin wurden vernetzte und unvernetzte Proteinfilme untersucht und zur Kapselherstellung verwendet. Reine BSA-Filme zeigten einen nahezu konzentrationsunabhängigen Schermodul von etwa 0,03 N/m. Die Untersuchungen der Kapseln dagegen zeigten insgesamt eine deutliche Abhängigkeit der Moduln in der Größenordnung von 0,03 bis 1 N/m, was die starke Komprimierbarkeit dieser Systeme und den Einfluss der Oberflächenänderung deutlich macht.

Eine Vernetzung des BSA konnte mithilfe von Säuredichloriden, Glutaraldehyd und Toluoldiisocyanat erfolgen, wobei der Fokus klar auf den Glutaraldehyd-vernetzten Systemen lag. Bei allen Methoden zeigte sich eine Zunahme der Elastizität bis zu einem Plateauwert, welcher in etwa mit der vollständigen Besetzung der Amingruppen des Proteins korreliert werden konnte. Die Elastizitätsmoduln, die sich anhand der Deformation der Kapseln ergaben, lagen im Bereich von 0,17 bzw. 0,2 N/m. Die Poissonzahlen, die sich daraus ergaben, repräsentierten die ausgeprägte Komprimierbarkeit der Membranen. Zudem konnten charakteristische Modi, wie *Schwingen* und *Tank-Treading* beobachtet werden, welche sich mit theoretischen Arbeiten korrelieren ließen.

Der Vergleich der drei verwendeten Systeme wird anhand der Oszillationsfrequenztests deutlich, die die temporäre Vernetzung der BSA- und Span-Filme gegenüber der permanenten Vernetzung der BSA-Membranen deutlich machen (Abbildung 140).

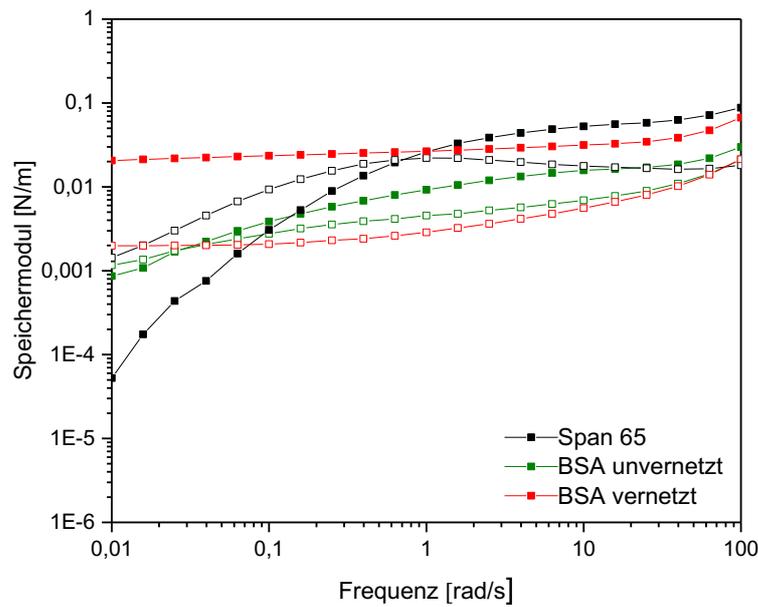


Abbildung 140: Oszillationsfrequenztests der drei verwendeten Systeme ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 0,1\%$  für BSA unvernetzt und Span 65,  $\omega = 5 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 1\%$  für BSA vernetzt). Konzentrationen: 2 Gew-% BSA unvernetzt, 2 Gew-% BSA vernetzt + 100 mM Glutaraldehyd, 20 Moleküle/nm<sup>2</sup> Span 65.

Die Elastizität der Span 65 Filme ist am höchsten, die der unvernetzten BSA-Filme ist am geringsten. Durch die Vernetzung mit Glutaraldehyd erhöht sich der Speichermodul um mehr als das Doppelte, jedoch bleibt die Scherstabilität unverändert. Die Quervernetzung verhindert somit in erster Linie die Relaxation der intermolekularen Bindungen und erhöht die Festigkeit. Das unterschiedliche Verhalten spiegelt sich ebenfalls bei den Untersuchungen der Kapseln wieder (Abbildung 141).

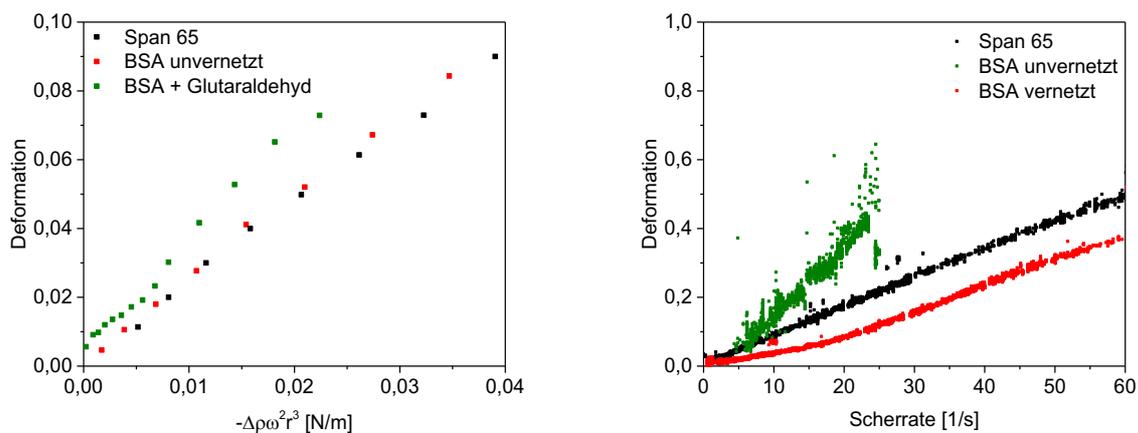


Abbildung 141: Vergleich des Deformationsverhaltens der drei verwendeten Systeme im Zentrifugalfeld (links) und Scherfeld (rechts). Konzentrationen: 2 Gew-% BSA unvernetzt, 2 Gew-% BSA vernetzt + 100 mM Glutaraldehyd, 20 Moleküle/nm<sup>2</sup> Span 65.

Auch hier zeigen Span 65 und das unvernetzte BSA ein ähnliches Verhalten im Bereich kleiner Deformationen. Im Scherfeld allerdings ist ein schnelles Brechen der BSA-Tropfen zu erkennen. Die Span 65 Tropfen dagegen zeichnen sich durch eine sehr hohe Stabilität aus, da hier kein Bruch erzielt werden konnte. Für die vernetzten Kapseln wird bei beiden Methoden ein Reißen der Membran sichtbar, die sich durch den Knick im Deformationsverlauf äußert. Danach verhalten sich die Kapseln wie Emulsionstropfen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass temporär vernetzte Mikrokapseln eine gute Alternative zu klassischen Kapselsystemen darstellen, da sie die Vorteile von Kapseln und reinen Emulsionstropfen kombinieren. Durch die selbstorganisierenden, ultradünnen Membranen besitzen sie eine nahezu gleiche Deformierbarkeit wie reine Emulsionstropfen, jedoch bieten sie den Vorteil einer deutlich erhöhten Scher- und Dehnstabilität. Dadurch ergibt sich ein vielseitiges Anwendungsspektrum von *Drug-Delivery*-Verfahren bis hin zur Modellierung biologischer Zellen. Zudem sind sie durch ihre gute Biokompatibilität besonders in Zeiten des immer präsenter werdenden Umweltschutzes von großem Interesse.

## 7 Anhang

### 7.1 Verwendete Chemikalien

Span 65 wurde von der Firma *Sigma* verwendet und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die weiteren Tenside stammten von den Firmen *Fluka* und *Merck* und wurden ebenfalls wie erhalten eingesetzt. Rinderserumalbumin (Reinheit >96%, lyophilisiert, Agarosegel-Elektrophorese) wurde ebenfalls von der Firma *Sigma* bezogen. *n*-Dodecan wurde mit 99+%iger Reinheit von der Firma ABCR erhalten. Alle anderen Lösungsmittel wurden von *ABCR*, *Merck* oder *Sigma* verwendet. Das Chloroform für die Untersuchungen der Wasser/Luft-Grenzflächenfilme wurde zuvor durch Destillation gereinigt. Alle weiteren verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma*, *Fluka*, *Merck* und *ABCR* erhalten.

### 7.2 Ergänzende Messergebnisse

Tabelle 13: Charakteristische Größen des Frequenztests für Span 65 Filme mit verschiedenen Salzen.

Kation	Plateaumodul [N/m]	Relaxationzeit [s]	LVE [%]
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	0,3	898	0,1
<b>Co<sup>2+</sup></b>	0,2	785	0,4
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	1,4	698	0,1
<b>Na<sup>+</sup></b>	0,4	39	0,2
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0,3	90	0,1

Tabelle 14: Elastizitätsmoduln nach Barthès-Biesel und Grenzflächenspannungen im Bereich kleiner Deformationen für verschiedene Tenside.

	Grenzflächenspannung [mN/m]	Elastizitätsmodul [N/m]
<b>Span 60</b>	36	0,16
<b>Span 65</b>	24	0,1
<b>Span 80</b>	27	0,15
<b>Span 85</b>	30	0,2

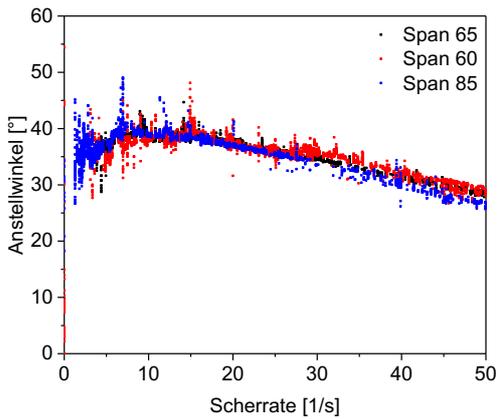


Abbildung 142: Verlauf des Anstellwinkels für verschiedene Tensid-Kapseln als Funktion der Scherrate.

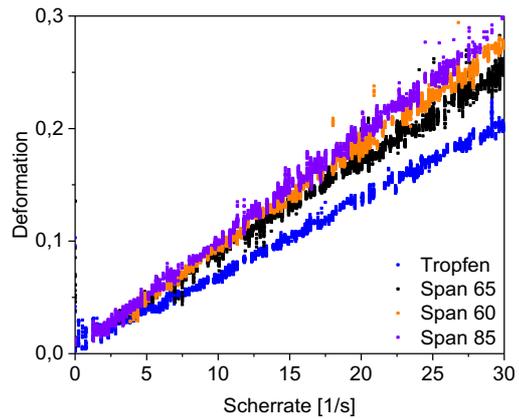


Abbildung 143: Deformationsverhalten von Tensid-Kapseln im Scherfeld als Funktion der Scherrate (40 Moleküle/nm<sup>2</sup>).

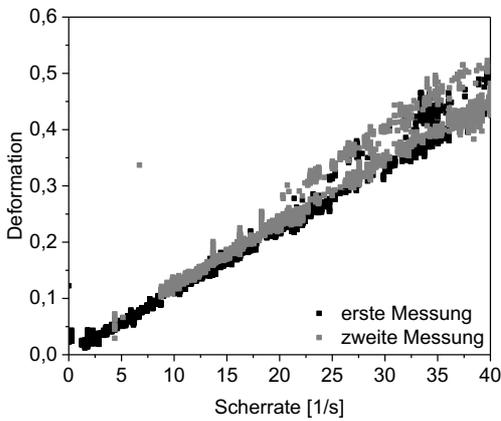


Abbildung 144: Regenerationsverhalten einer Span 80 Kapsel im Scherfeld (40 Moleküle/nm<sup>2</sup>).

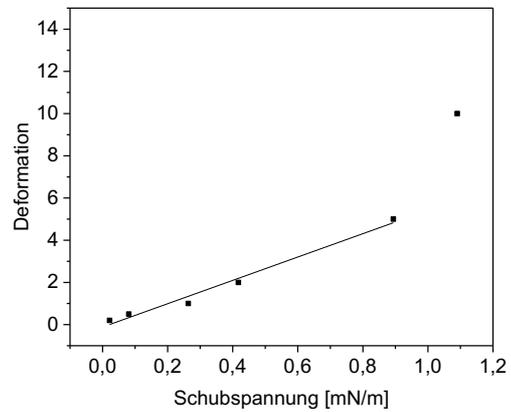


Abbildung 145: Deformation von BSA-Filmen als Funktion der Schubspannung (2 Gew-%, T = 20°C).

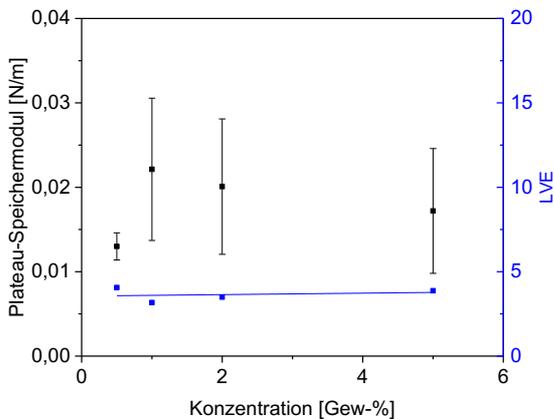


Abbildung 146: Speichermodul der BSA-Membranen an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche ( $\omega = 5 \text{ rad/s}$ ,  $\gamma = 1\%$ ).

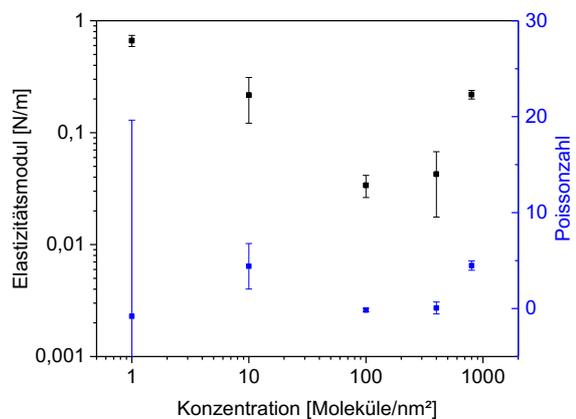


Abbildung 147: Elastizitätsmodul und Poissonzahl für BSA-Kapseln als Funktion der Konzentration.

## 8 Literaturverzeichnis

- (1) Roshan, K.; Ks, R.; Meenakshi, B.; Amul, M. Microencapsulation Drug Delivery System – An Overview. *PharmaTutor* **2016**, *4* (12), 20–28.
- (2) Siiwka, V. W. Mikroverkapselung. *Angew. Chemie* **1975**, *87* (16), 556–567.
- (3) Wadhwa, J.; Nair, A.; Kumria, R. Emulsion Forming Drug Delivery System for Lipophilic Drugs. *Acta Pol. Pharm. - Drug Res.* **2012**, *69* (2), 179–191.
- (4) Arshady, R. Review Preparation of Microspheres and Microcapsules by Interfacial Polycondensation Techniques. *Taylor&Francis* **1989**, *6* (1), 13–28.
- (5) Arshady, R. Biodegradable Microcapsular Drug Delivery Systems : Manufacturing Methodology , Release Control and Targeting Prospects. *J. Bioact. Compat. Polym.* **1990**, *5*, 315–342.
- (6) Murano, E. Use of Natural Polysaccharides in the Microencapsulation Techniques. *J. Appl. Ichthyol.* **1998**, *14* (3–4), 245–249.
- (7) Collins-Gold, L. C.; Lyons, R. T.; Bartholow, L. C. Parenteral Emulsions for Drug Delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **1990**, *5* (3), 189–208.
- (8) Fischer, P.; Erni, P. Emulsion Drops in External Flow Fields - The Role of Liquid Interfaces. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12* (4–5), 196–205.
- (9) Caram-Lelham, N.; Sundelöf, L.-O. Changes in the Polyelectrolyte- Amphiphile Interaction Due to Helix-Coil Transition Induced by Specific Counterions or Variations in Temperature. *Biopolymers* **1996**, *39*, 387–393.
- (10) Zhou, S.; Chu, B. Assembled Materials: Polyelectrolyte-Surfactant Complexes. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (8), 545–556.
- (11) Grenha, A.; Seijo, B.; Serra, C.; Remun-lpez, C.; Remun, C. Chitosan Nanoparticle-Loaded Mannitol Microspheres : Structure and Surface Characterization Chitosan Nanoparticle-Loaded Mannitol Microspheres : Structure and Surface Characterization. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2072–2079.
- (12) Sonvico, F.; Cagnani, A.; Rossi, A.; Motta, S.; Di Bari, M. T.; Cavatorta, F.; Alonso, M. J.; Deriu, A.; Colombo, P. Formation of Self-Organized Nanoparticles by Lecithin/chitosan Ionic Interaction. *Int. J. Pharm.* **2006**, *324* (1), 67–73.
- (13) Zheng, Y.; Yang, W.; Wang, C.; Hu, J.; Fu, S.; Dong, L.; Wu, L.; Shen, X. Nanoparticles Based on the Complex of Chitosan and Polyaspartic Acid Sodium Salt: Preparation, Characterization and the Use for 5-Fluorouracil Delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2007**, *67* (3), 621–631.
- (14) Opawale, F.; Burgess, D. Influence of Interfacial Properties of Lipophilic Surfactants on Water-in-Oil Emulsion Stability. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *197* (1), 142–150.
- (15) Boyd, J.; Parkinson, C.; Sherman, P. Factors Affecting Emulsion Stability, and the HLB

- Concept. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *41* (2), 359–370.
- (16) Rabiskova, M.; Song, J.; Opawale, F. O.; Burgess, D. J. The Influence of Surface Properties on Uptake of Oil into Complex Coacervate Microcapsules. *J. Pharm. Pharmacol.* **1994**, *46* (8), 631–635.
- (17) Kawashima, Y.; Hino, T.; Takeuchi, H.; Niwa, T. Stabilization of Water/oil/water Multiple Emulsion with Hypertonic Inner Aqueous Phase. *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40* (5), 1240–1246.
- (18) Campanelli, J. R.; Wang, X. Effect of Neck Formation on the Measurement of Dynamic Interfacial Tension in a Drop Volume Tensiometer. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *190* (2), 491–496.
- (19) Criddle, D. W.; Meader, A. L. Viscosity and Elasticity of Oil Surfaces and Oil-Water Interfaces. *J. Appl. Phys.* **1955**, *26* (7), 838–842.
- (20) Kon-No, K.; Jin-No, T.; Kitahara, A. Solubility, Critical Aggregating or Micellar Concentration, and Aggregate Formation of Nonionic Surfactants in Nonaqueous Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *49* (3), 383–389.
- (21) Wan, L. S.; Lee, P. F. CMC of Polysorbates. *J. Pharm. Sci.* **1974**, *63* (1), 136–137.
- (22) Peltonen, L.; Hirvonen, J.; Yliruusi, J. The Behavior of Sorbitan Surfactants at the Water-Oil Interface: Straight-Chained Hydrocarbons from Pentane to Dodecane as an Oil Phase. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240* (1), 272–276.
- (23) Peltonen, L.; Yliruusi, J. Surface Pressure, Hysteresis, Interfacial Tension, and CMC of Four Sorbitan Monoesters at Water-Air, Water-Hexane, and Hexane-Air Interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *227*, 1–6.
- (24) Rehage, H.; Achenbach, B.; Geest, M.; Siesler, H. W. Ultrathin Dynamic Networks Formed by the Surfactant SPAN 65 at the Air-Water and Oil-Water Interface. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279* (6), 597–606.
- (25) Rehage, H.; Achenbach, B.; Klaerner, F. Ultrathin Cross-Linked Networks at the Interface between Oil and Water : Structure , Properties , and Preparative Perspectives. *Langmuir* **2002**, *18*, 7115–7119.
- (26) Torcello-Gómez, A.; Maldonado-Valderrama, J.; Gálvez-Ruiz, M. J.; Martín-Rodríguez, A.; Cabrerizo-Vílchez, M. a.; de Vicente, J. Surface Rheology of Sorbitan Tristearate and  $\beta$ -Lactoglobulin: Shear and Dilatational Behavior. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2011**, *166* (12–13), 713–722.
- (27) Erni, P.; Fischer, P.; Windhab, E. J. Sorbitan Tristearate Layers at the Air/water Interface Studied by Shear and Dilatational Interfacial Rheology. *Langmuir* **2005**, *21* (23), 10555–10563.
- (28) Dickinson, E. Properties of Emulsions Stabilized with Milk Proteins: Overview of Some Recent Developments. *J. Dairy. Sci.* **1997**, *80* (10), 2607–2619.

- (29) Faergemand, M.; Murray, B. S.; Dickinson, E. Cross-Linking of Milk Proteins with Transglutaminase at the Oil-Water Interface. *J. Agr. Food. Chem.* **1997**, *45* (7), 2514–2519.
- (30) KIM, S. H.; KINSELLA, J. E. Surface Activity of Food Proteins: Relationships Between Surface Pressure Development, Viscoelasticity of Interfacial Films and Foam Stability of Bovine Serum Albumin. *J. Food Sci.* **1985**, *50* (6), 1526–1530.
- (31) Brownsey, G. J.; Noel, T. R.; Parker, R.; Ring, S. G. The Glass Transition Behavior of the Globular Protein Bovine Serum Albumin. *Biophys. J.* **2003**, *85* (6), 3943–3950.
- (32) Cascão Pereira, L. G.; Théodoly, O.; Blanch, H. W.; Radke, C. J. Dilatational Rheology of BSA Conformers at the Air/water Interface. *Langmuir* **2003**, *19* (6), 2349–2356.
- (33) Benjamins, J.; Lyklema, J.; Lucassen-Reynders, E. H. Compression/expansion Rheology of Oil/water Interfaces with Adsorbed Proteins. Comparison with the Air/water Surface. *Langmuir* **2006**, *22* (14), 6181–6188.
- (34) Erni, P.; Fischer, P.; Windhab, E. J. Deformation of Single Emulsion Drops Covered with a Viscoelastic Adsorbed Protein Layer in Simple Shear Flow. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (24), 1–3.
- (35) Noskov, B. A.; Mikhailovskaya, A. A.; Lin, S. Y.; Loglio, G.; Miller, R. Bovine Serum Albumin Unfolding at the Air/water Interface as Studied by Dilational Surface Rheology. *Langmuir* **2010**, *26* (22), 17225–17231.
- (36) Noskov, B. A.; Loglio, G.; Lin, S. Y.; Miller, R. Dynamic Surface Elasticity of Polyelectrolyte/surfactant Adsorption Films at the Air/water Interface: Dodecyltrimethylammonium Bromide and Copolymer of Sodium 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propansulfonate with N-Isopropylacrylamide. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301* (2), 386–394.
- (37) Noskov, B. A.; Bykov, A. G.; Grigoriev, D. O.; Lin, S. Y.; Loglio, G.; Miller, R. Dilational Visco-Elasticity of Polyelectrolyte/surfactant Adsorption Layers at the Air/water Interface: Poly(vinyl Pyridinium Chloride) and Sodium Dodecylsulfate. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *322* (1–3), 71–78.
- (38) Widder, k. J.; Flouret, G.; Senye, A. Magnetic Microspheres: Synthesis of a Novel Parental Drug Carrier. *J. Pharm. Sci.* **1979**, *68* (1), 79–82.
- (39) Lévy, M. C.; Andry, M. C. Microcapsules Prepared through Interfacial Cross-Linking of Starch Derivatives. *Int. J. Pharm.* **1990**, *62* (1), 27–35.
- (40) Levy, M. -C; Lefebvre, S.; Rahmouni, M.; Andry, M. -C; Manfait, M. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies of Human Serum Albumin Microcapsules Prepared by Interfacial Cross-linking with Terephthaloylchloride: Influence of Polycondensation pH on Spectra and Relation with Microcapsule Morphology and Size. *J. Pharm. Sci.* **1991**, *80* (6), 578–585.

- (41) Edwards-Lévy, F.; Andry, M. C.; Lévy, M. C. Determination of Free Amino Group Content of Serum Albumin Microcapsules Using Trinitrobenzenesulfonic Acid: Effect of Variations in Polycondensation pH. *Int. J. Pharm.* **1993**, *96* (1–3), 85–90.
- (42) Andry, M.; Edwards-Lévy, F.; Lévy, M. C. Free Amino Group Content of Serum Albumin Microcapsules . III . A Study at Low pH Values. *Int. J. Pharm.* **1996**, *128*, 197–202.
- (43) Lefebvre, Y.; Leclerc, E.; Barthès-Biesel, D.; Walter, J.; Edwards-Lévy, F. Flow of Artificial Microcapsules in Microfluidic Channels: A Method for Determining the Elastic Properties of the Membrane. *Phys. Fluids* **2008**, *20* (12), 123102.
- (44) Chu, T. X.; Salsac, A. V.; Leclerc, E.; Barthès-Biesel, D.; Wurtz, H.; Edwards-Lévy, F. Comparison between Measurements of Elasticity and Free Amino Group Content of Ovalbumin Microcapsule Membranes: Discrimination of the Cross-Linking Degree. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355* (1), 81–88.
- (45) Larionova, N. V.; Ponchel, G.; Duchêne, D.; Larionova, N. I. Biodegradable Cross-Linked Starch/protein Microcapsules Containing Proteinase Inhibitor for Oral Protein Administration. *Int. J. Pharm.* **1999**, *189* (2), 171–178.
- (46) Carin, M.; Barthès-Biesel, D.; Edwards-Lévy, F.; Postel, C.; Andrei, D. C. Compression of Biocompatible Liquid-Filled HSA-Alginate Capsules: Determination of the Membrane Mechanical Properties. *Biotechnol. Bioeng.* **2003**, *82* (2), 207–212.
- (47) Nair, G.; Gargiuli, J. F.; Shiju, N. R.; Rong, Z.; Shapiro, E.; Drikakis, D.; Vadgama, P. In Situ Fabrication of Cross-Linked Protein Membranes by Using Microfluidics. *ChemBioChem* **2006**, *7* (11), 1683–1689.
- (48) Grinstaff, M. W.; Suslick, K. S. Air-Filled Proteinaceous Microbubbles: Synthesis of an Echo-Contrast Agent. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1991**, *88*, 7708–7710.
- (49) Suslick, K. S.; Grinstaff, M. W.; Kolbeck, K. J.; Wong, M. Characterization of Sonochemically Prepared Proteinaceous Microspheres. *Ultrason. - Sonochemistry* **1994**, *1* (1), 65–68.
- (50) de Loubens, C.; Deschamps, J.; Edwards-Lévy, F.; Leonetti, M. Tank-Treading of Microcapsules in Shear Flow. *J. Fluid Mech.* **2016**, *789*, 750–767.
- (51) Dörfler, H. D. *Grenzflächen Und Kolloid-Disperse Systeme*, 1st ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- (52) Rehage, H. Biomimetische Synthesen von Nanomaterialien: Selbstorganisation von Tensiden. *Chemie Unserer Zeit* **2005**, *39* (1), 36–44.
- (53) Fainerman, V. B.; Miller, R. Thermodynamics of Adsorption of Surfactants at the Fluid Interfaces. *Stud. Interface Sci.* **2001**, *13*, 99–188.
- (54) Gibbs, J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Trans. Connect. Acad. Arts Sci.* **1919**, *3*, 108–248, 343–524.
- (55) Griffin, W. C. CLASSIFICATION OF SURFACE-ACTIVE AGENTS BY “HLB.” *J. Soc. Cosmet.*

- 1949**, 1, 311–326.
- (56) Wu, Y.; Iglauer, S.; Shuler, P.; Tang, Y.; Goddard, W. A. Alkyl Polyglycoside-Sorbitan Ester Formulations for Improved Oil Recovery. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **2010**, 47 (5), 280–287.
- (57) Merck Millipore <http://www.merckmillipore.com/DE/de/product> (accessed Mar 13, 2017).
- (58) Severino, P.; Pinho, S. C.; Souto, E. B.; Santana, M. H. A. Polymorphism, Crystallinity and Hydrophilic–lipophilic Balance of Stearic Acid and Stearic Acid–capric/caprylic Triglyceride Matrices for Production of Stable Nanoparticles. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2011**, 86 (1), 125–130.
- (59) Tong, W.; Gao, C.; Möhwald, H. pH-Responsive Protein Microcapsules Fabricated via Glutaraldehyde Mediated Covalent Layer-by-Layer Assembly. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286 (10), 1103–1109.
- (60) Aso, C.; Aito, Y. Intramolecular-Intermolecular Polymerization of Glutaraldehyde. *Short Commun.* **1962**, 35 (8), 1426.
- (61) Olde Damink, L. H. H.; Dijkstra, P. J.; Van Luyn, M. J. A.; Van Wachem, P. B.; Nieuwenhuis, P.; Feijen, J. Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent for Collagen-Based Biomaterials. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1995**, 6 (8), 460–472.
- (62) Hyndman, C. L.; Groboillot, A. F.; Poncelet, D.; Champagne, C. P.; Neufeld, R. J. Microencapsulation of Lactococcus Lactis within Crosslinked Gelatin Membranes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1993**, 56 (3), 259–263.
- (63) Chao, D. Y. The Role of Surfactants in Synthesizing Polyurea Microcapsule. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 47 (4), 645–651.
- (64) Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch*, 4th ed.; Network, Vincentz: Hannover, 2012.
- (65) Barthès-Biesel, D.; Diaz, A.; Dhenin, E. Effect of Constitutive Laws for Two-Dimensional Membranes on Flow-Induced Capsule Deformation. *J. Fluid Mech.* **2002**, 460 (2002), 211–222.
- (66) Boal, D. H.; Shillcock, J. C. Poisson Ratio. *Phys. Rev. E* **1993**, 48 (6), 4274–4283.
- (67) Boal, D. H.; Seifert, U.; Shillcock, J. C. Negative Poisson Ratio in Two-Dimensional Networks under Tension. *Phys. Rev. E* **1993**, 48 (6), 4274–4283.
- (68) Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M. *Physik Für Ingenieure*, 8th ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- (69) Oldroyd, J. G. The Elastic and Viscous Properties of Emulsions and Suspensions. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1953**, 218 (1132), 122–132.
- (70) Giesekus, H. Die Elastizität von Flüssigkeiten. *Rheol. Acta* **1966**, 5 (1), 29–35.
- (71) Giesekus, H. *Phänomenologische Rheologie*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- (72) Levi, M.; Friederich, P. W.; Middleton, S.; De Groot, P. G.; Wu, Y. P.; Harris, R.; Biemond,

- B. J.; Heijnen, H. F. G.; Levin, J.; Wouter Ten Cate, J. Fibrinogen-Coated Albumin Microcapsules Reduce Bleeding in Severely Thrombocytopenic Rabbits. *Nat. Med.* **1999**, *5* (1), 107–111.
- (73) de Vos, P.; Bučko, M.; Gemeiner, P.; Navrátil, M.; Švitel, J.; Faas, M.; Strand, B. L.; Skjak-Braek, G.; Morch, Y. A.; Vikartovská, A. Multiscale Requirements for Bioencapsulation in Medicine and Biotechnology. *Biomaterials* **2009**, *30* (13), 2559–2570.
- (74) Donbrow, M. *Microcapsules and Nanoparticles in Medicine and Pharmacy*, 1st ed.; CRC Press, 1991.
- (75) Kunz, B.; Krückeberg, S.; Weißbrodt, J. Chancen Und Grenzen Der Mikroverkapselung in Der Modernen Lebensmittelverarbeitung. *Chemie Ing. Tech.* **2003**, *75* (11), 1733–1740.
- (76) Fischer, P.; Pollard, M.; Erni, P.; Marti, I.; Padar, S. Rheological Approaches to Food Systems. *Comptes Rendus Phys.* **2009**, *10* (8), 740–750.
- (77) Unverfehrt, A.; Koleva, I.; Rehage, H. Wrinkling, Tumbling and Swinging Microcapsules in Simple Shear Flow. *AIP Conf. Proc.* **2014**, *1593*, 746–749.
- (78) Walter, A.; Rehage, H.; Leonhard, H. Shear Induced Deformation of Microcapsules: Shape Oscillations and Membrane Folding. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *183–185*, 123–132.
- (79) Walter, a.; Rehage, H.; Leonhard, H. Shear-Induced Deformations of Polyamide Microcapsules. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278* (2), 169–175.
- (80) Serra, C. a.; Chang, Z. Microfluidic-Assisted Synthesis of Polymer Particles. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31* (8), 1099–1115.
- (81) Morgan, P. W. Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods. *Intersci. Publ.* **1965**, *10*.
- (82) Chang, T. M. S. Semipermeable Microcapsules Gene-Enzyme Relations in Histidine Biosynthesis in Yeast. *Science (80-. )*. **1964**, *146*, 1–2.
- (83) Chang, T. M. S. SEMPERMEABLE AQUEOUS MICROCAPSULES (“ARIFICIAL CELLS”): WITH EMPHASIS ON EXPERIMENTS IN AN EXTRACORPOREAL SHUNT SYSTEM. *Am. Soc. Artif. Intern. Organs* **1966**, *12*, 13–19.
- (84) Pieper, G.; Rehage, H.; Barthès-Biesel, D. Deformation of a Capsule in a Spinning Drop Apparatus. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *300* (202), 293–300.
- (85) Pieper, G. Systematische Untersuchung Des Scher- Und Dehnrheologischen Verhaltens Ultradünner Grenzflächenfilme Und Mikrokapseln, Universität Essen, 1996.
- (86) Husmann, M. Polyorganosiloxan-Filme Zwischen Fluiden Phasen: Rheologisches Verhalten von Ultradünnen Membranen, Mikrokapseln Und Kapselsuspensionen, Universität Essen, 2001.
- (87) Koleva, I. Untersuchungen Der Mechanischen Eigenschaften von Polysiloxan-

- Membranen Und Der Deformations- Und Orientierungsdynamik von Polysiloxan-Mikrokapseln Im Scherfeld, Universität Dortmund, 2011.
- (88) Walter, A. Rheologische Methoden Zur Bestimmung Der Mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln, Universität Essen, 1999.
- (89) Chen, Z. Synthese von Mikrokapseln Und Deren Deformationsverhalten Unter Äußeren Stimulationen, Universität Dortmund, 2012.
- (90) Drusch, S.; Serfert, Y.; Scampicchio, M.; Schmidt-Hansberg, B.; Schwarz, K. Impact of Physicochemical Characteristics on the Oxidative Stability of Fish Oil Microencapsulated by Spray-Drying. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (26), 11044–11051.
- (91) Schmitte, E. A. Herstellung Unilamellarer Vesikel Durch Phasentransferprozesse, Universität Dortmund, 2011.
- (92) Strötges, C. Untersuchungen Zum Phasenverhalten Dendritischer Moleküle an Flüssigen Grenzflächen, Universität Dortmund, 2010.
- (93) Jeppsson, R. Effects of Barbituric Acids Using an Emulsion Form Intraperitoneally and Subcutaneously. *Acta Pharm. Suec.* **1972**, *9* (3), 199–206.
- (94) Jeppsson, R. Intraarterial Administration of Emulsion Formulations Containing Cyclandelate and Nitroglycerin. *Acta Pharm. Suec.* **1973**, *10* (2), 129–140.
- (95) Singh, M.; Ravin, L. J. Parenteral Emulsions as Drug Carrier Systems. *J. Parenter. Sci. Technol. a Publ. Parenter. Drug Assoc.* **1985**, *40* (1), 34–41.
- (96) Davis, S. S.; Washington, C.; Liversidge, G.; Sternson, L.; Kline, S.; Laboratories, F. Lipid Emulsions as Drug Delivery Systems. *Ann. New York Acad. Sci.* **1987**, *507*, 75–88.
- (97) Vonnegut, B. Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions. *Rev. Sci. Instrum.* **1942**, *13* (1), 6.
- (98) Silberberg, A. Interfacial Tension and Phase Separation in Two Polymer-Solvent Systems, Universität Basel, 1952.
- (99) Princen, H. M.; Zia, I. Y. Z.; Mason, S. G. Measurement of Interfacial Tension from the Shape of a. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *107*, 99–107.
- (100) Cayias, J. L.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. The Measurement of Low Interfacial Tension via the Spinning Drop Technique. *Adsorpt. Interfaces* **1975**, *8*, 234–247.
- (101) Viades-Trejo, J.; Gracia-Fadrique, J. Spinning Drop Method. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *302* (1–3), 549–552.
- (102) Taylor, G. I. The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, *146* (858), 501–523.
- (103) Taylor, G. I. The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid. *Proc. R. Soc. London* **1932**, *138* (834), 41–48.
- (104) Barthés-Biesel, D. Role of Interfacial Properties on the Motion and Deformation of Capsules in Shear Flow. *Physica A* **1991**, *172* (1–2), 103–124.

- (105) Cox, R. G. The Deformation of a Drop in a General Time-Dependent Fluid Flow. *J. Fluid Mech.* **1969**, 37 (3), 601–623.
- (106) Leonhard, H. Video-Kontrastverstärkungs-Mikroskopie Und Rheoskopie Zur Untersuchung Dynamischer Phänomene von Tensid-Und Kolloidsystemen, Universität Essen, 1999.
- (107) Wolf, B. Untersuchungen Formverhalten Mikroskopisch Kleiner Fluidtropfen Und Instationären Scherströmungen, Universität Zürich, 1995.
- (108) Rumscheidt, F. D.; Mason, S. G. Break-Up of Stationary Liquid Threads. *J. Colloid Sci.* **1962**, 269 (17), 260–269.
- (109) Rallison, J. M. The Deformation of Small Viscous Drops and Bubbles in Shear Flows. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1984**, 16, 45–66.
- (110) Stone, H. A.; Leal, L. G. The Effects of Surfactants on Drop Deformation and Breakup. *J. Fluid Mech.* **1990**, 220, 161–186.
- (111) Barthès-Biesel, D.; Acrivos, A. Deformation and Burst of a Liquid Droplet Freely Suspended in a Linear Shear Field. *J. Fluid Mech.* **1973**, 61, 1–21.
- (112) Husmann, M.; Rehage, H.; Dhenin, E.; Barthès-Biesel, D. Deformation and Bursting of Nonspherical Polysiloxane Microcapsules in a Spinning-Drop Apparatus. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 282 (1), 109–119.
- (113) Chang, K. S.; Olbricht, W. L. 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.
- (114) Bredimas, M.; Veyssie, M.; Barthes-Biesel, D.; Chhim, V. Model Suspension of Spherical Capsules: Physical and Rheological Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 93 (2), 513–520.
- (115) Bentley, B. J.; Leal, L. G. An Experimental Investigation of Drop Deformation and Breakup in Steady, Two-Dimensional Linear Flows. *J. Fluid Mech.* **1986**, 167, 241.
- (116) Sui, Y.; Low, H. T.; Chew, Y. T.; Roy, P. Tank-Treading, Swinging, and Tumbling of Liquid-Filled Elastic Capsules in Shear Flow. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2008**, 77 (1), 16310.
- (117) Skotheim, J. M.; Secomb, T. W. Red Blood Cells and Other Nonspherical Capsules in Shear Flow: Oscillatory Dynamics and the Tank-Treading-to-Tumbling Transition. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98 (7), 3–6.
- (118) Keller, S. R.; Skalak, R. Motion of a Tank-Treading Ellipsoidal Particle in a Shear Flow. *J. Fluid Mech.* **1982**, 120, 27.
- (119) Leick, S. Bildungskinetik , Rheologische Eigenschaften Und Induzierter Struktureller Abbau von Biofunktionalen Hüllschichten Und Mikrokapseln, Universität Dortmund, 2011.

- (120) Barthès-Biesel, D.; Rallison, J. M. The Time-Dependent Deformation of a Capsule Freely Suspended in a Linear Shear Flow. *J. Fluid Mech.* **1981**, *113* (1), 251.
- (121) Barthès-Biesel, D. Mechanics of Encapsulated Droplets. *Progr Colloid Polym Sci* **1998**, *111*, 58–64.
- (122) Barthès-Biesel, D. Modeling the Motion of Capsules in Flow. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16* (1), 3–12.
- (123) Barthès-Biesel, D.; Sgaier, H. Role of Membrane Viscosity in the Orientation and Deformation of a Spherical Capsule Suspended in Shear Flow. *J. Fluid Mech.* **1985**, *160*.
- (124) Bitbol, M.; Mills, P. Physique - Lettres. *J. Phys. Chem. Lett.* **1984**, *45* (16), 775–780.
- (125) Abkarian, M.; Faivre, M.; Viallat, A. Swinging of Red Blood Cells under Shear Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (18), 2–5.
- (126) Barthès-Biesel, D. Motion of a Spherical Microcapsule Freely Suspended in a Linear Shear Flow. *J. Fluid Mech.* **1980**, *100*, 831–853.
- (127) Lac, E.; Barthès-Biesel, D. Deformation of a Capsule in Simple Shear Flow: Effect of Membrane Prestress. *Phys. Fluids* **2005**, *17* (7), 72105.
- (128) Bagchi, P.; Kalluri, R. M. Dynamics of Nonspherical Capsules in Shear Flow. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2009**, *80* (1), 16307.
- (129) Ramanujan, S.; Pozrikidis, C. Deformation of Liquid Capsules Enclosed by Elastic Membranes in Simple Shear Flow: Large Deformations and the Effect of Fluid Viscosities. *J. Fluid Mech.* **1998**, *361* (1998), 117–143.
- (130) Keller, S. R., Skalak, R. Motion of a Tank-Treading Ellipsoidal Particle in a Shear Flow. *J. Fluid Mech.* **1982**, *120*, 27–47.
- (131) Misbah, C. Vacillating Breathing and Tumbling of Vesicles under Shear Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (2), 2–5.
- (132) Noguchi, H.; Gompper, G. Fluid Vesicles with Viscous Membranes in Shear Flow. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (25), 0–3.
- (133) Skalak, R.; Tozeren, A.; Zarda, R. P.; Chien, S. Strain Energy Function of Red Blood Cell Membranes. *Biophys. J.* **1973**, *13* (3), 245–264.
- (134) Fischer, T. M. Shape Memory of Human Red Blood Cells. *Biophys. J.* **2004**, *86* (5), 3304–3313.
- (135) Unverfehrt, A.; Rehage, H. Deformation, Orientation and Bursting of Microcapsules in Simple Shear Flow: Wrinkling Processes, Tumbling and Swinging Motions. *Procedia IUTAM* **2015**, *16*, 12–21.
- (136) Rehage, H.; Hoffmann, H. Viscoelastic Surfactant Solutions: Model Systems for Rheological Research. *Mol. Phys.* **1991**, *74* (5), 933–973.
- (137) Fuchs, R. Quantitative Beschreibung Der Nicht Linear-Viskoelastischen Eigenschaften Viskoelastischer Tensidsysteme, Universität Dortmund, 2013.

- (138) Cox, W. P.; Merz, E. H. Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities of Food Materials. *J. Polym. Sci.* **1958**, *208* (118), 622–622.
- (139) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295.
- (140) Pockels, A. On the Relative Contamination of the Water-Surface by Equal Quantities of Different Substances. *Nature* **1892**, *46* (1192), 418–419.
- (141) Brewster, D. Experiments on the Depolarisation of Light as Exhibited by Various Mineral, Animal, and Vegetable Bodies, with a Reference of the Phenomena to the General Principles of Polarisation. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1815**, *105*, 29–53.
- (142) Achenbach, B. Untersuchung Ultradünner Filme Mit Hilfe Der Brewster-Winkel-Mikroskopie, Universität Essen, 2002.
- (143) Degen, P. Ultradünne Filme: Molekulare Rezeptoren Und Magnetisch Schaltbare Polymere an Flüssigen Und Festen Grenzflächen, Universität Dortmund, 2008.
- (144) Frømyr, T.; Hansen, F. K.; Kotzev, A.; Laschewsky, A. Adsorption and Surface Elastic Properties of Corresponding Fluorinated and Nonfluorinated Cationic Polymer Films Measured by Drop Shape Analysis. *Langmuir* **2001**, *17* (17), 5256–5264.
- (145) Jiang, Q.; Valentini, J. E.; Chiew, Y. C. Theoretical Models for Dynamic Dilational Surface Properties of Binary Surfactant Mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1995, pp 268–271.
- (146) Mondy, L. A.; Yaklin, M. A.; Cote, R. O.; Moffat, H. K.; Grillet, A. M.; Walker, L.; Koehler, T. P.; Reichert, M. D.; Castaneda, J. N.; Brooks, Carlton, F. Surface Rheology and Interface Stability. *Sandia Rep.* **2010**, No. September 2014.
- (147) Dataphysics <http://www.dataphysics.de/2/start/products/oca-accessory-range/special-accessories/> (accessed Mar 13, 2017).
- (148) Dataphysics [http://www.dataphysics.de/fileadmin/user\\_upload/pdf/Datasheet/SVT/SVT20N\\_EN.pdf](http://www.dataphysics.de/fileadmin/user_upload/pdf/Datasheet/SVT/SVT20N_EN.pdf) (accessed Mar 13, 2017).
- (149) Kahner, R. Untersuchung Der Scher-Induzierten Faltenbildung Viskoelastischer Biopolymer-Membranen, Universität Dortmund, 2010.
- (150) Michor, E. L.; Berg, J. C. Temperature Effects on Micelle Formation and Particle Charging with Span Surfactants in Apolar Media. *Langmuir* **2015**, *31* (35), 9602–9607.
- (151) Eucken, A.; Herzberg, G. The Salting-out Effect and Ion Hydration. *Z. Phys. Chem* **1950**, *195*, 1–23.
- (152) Collins, K. D.; Washabaugh, M. W. The Hofmeister Effect and the Behaviour of Water at Interfaces. *Q. Rev. Biophys.* **1985**, *18* (4), 323–422.
- (153) Rehage, H.; Achenbach, B.; Geest, M.; Wilhelm Siesler, H. Ultrathin Dynamic Networks Formed by the Surfactant SPAN 65 at the Air-Water and Oil-Water Interface. *Colloid*

- Polym. Sci.* **2001**, 279 (6), 597–606.
- (154) Rehage, H.; Achenbach, B.; Kaplan, A. Synthesis, Structure and Properties of Coagulated Ultrathin Membranes. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, 101 (Bam 2), 1683–1685.
- (155) Smoluchowski. Versuch Einer Mathematischen Theorie Der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen. *Zeitung Phys. Chemie* **1917**, 92 (129), 129–168.
- (156) Haase, R. Hydratationszahlen von Ionen. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1958**, 62 (3), 279–281.
- (157) Hollemann, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, 102nd ed.; Walter de Gruyter & Co., 2007.
- (158) Riedel, E.; Janiak, C. *Anorganische Chemie*, 7th ed.; Walter de Gruyter & Co., 2007.
- (159) Strähle, J.; Schweda, E. *Lehrbuch Der Analytischen Und Präparativen Anorganischen Chemie*, 16th ed.; S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2006.
- (160) Behroozi, F. Theory of Elasticity in Two Dimensions and Its Application to Langmuir–Blodgett Films. *Langmuir* **1996**, 12 (9), 2289–2291.
- (161) Zhang, Y.; Cremer, P. S. Interactions between Macromolecules and Ions: The Hofmeister Series. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, 10 (6), 658–663.
- (162) Hofmeister, F. Zur Lehre von Der Wirkung Der Salze. *Arch. für Exp. Pathol. und Pharmakologie* **1888**, 24 (4–5), 247–260.
- (163) Aroti, A.; Leontidis, E.; Maltseva, E.; Brezesinski, G. Effects of Hofmeister Anions on DPPC Langmuir Monolayers at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15238–15245.
- (164) Gale, L. E.; Scott, P. M. A Pharmacological Study of a Homologous Series of Sodium Alkyl Sulfates. *J. Am. Pharm. Assoc. (Scientific ed.)* **1953**, 42 (5), 283–287.
- (165) Kosswig, K. *Die Tenside*; Carl Hanser Verlag München Wien, 1993.
- (166) Chiu, Y. C.; Kuo, C. Y.; Wang, C. W. Using Electrophoresis To Determine Zeta Potential of Micelles and Critical Micelle Concentration. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2000**, 21 (3), 327–343.
- (167) García, P. F. Extraktion Mit Inversen Mizellen an Flüssig / Flüssig Phasengrenzen, Universität München, 2010.
- (168) Day, R. A.; Robinson, B. H.; Clarke, J. H. R.; Doherty, J. V. Characterisation of Water-Containing Reversed Micelles by Viscosity and Dynamic Light Scattering Methods. *J. Chem. Soc.* **1978**, 75, 132–139.
- (169) Kam, Z.; Shore, H. B.; Feher, G. On the Crystallization of Proteins. *J. Mol. Biol.* **1978**, 123 (4), 539–555.
- (170) Szyszkowski, B. von. Experimentelle Studien Über Kapillare Eigenschaften Der Wässrigen Lösungen von Fettsäuren. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1908**, 64 (1), 385–414.

- (171) Lin, S.-Y.; McKeigue, K.; Maldarelli, C. Diffusion Controlled Surfactant Adsorption Studied by Pendant Drop Digitization. *AIChE J.* **1990**, *36* (12), 1785–1795.
- (172) Rillaerts, E.; Joos, P. Rate of Demicellization from the Dynamic Surface Tensions of Micellar Solutions. *J. Phys. Chem.* **1982**, *311* (7), 3471–3478.
- (173) Blijdenstein, T. B. J.; de Groot, P. W. N.; Stoyanov, S. D. On the Link between Foam Coarsening and Surface Rheology: Why Hydrophobins Are so Different. *Soft Matter* **2010**, *6* (8), 1799–1808.
- (174) Basheva, E. S.; Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Stoyanov, S. D.; Blijdenstein, T. B. J.; Pelan, E. G.; Lips, A. Self-Assembled Bilayers from the Protein HFBII Hydrophobin: Nature of the Adhesion Energy. *Langmuir* **2011**, *27* (8), 4481–4488.
- (175) Xu, H.; Melle, S.; Golemanov, K.; Fuller, G.; Fi, F. D. C. Shape and Buckling Transitions in Solid-Stabilized Drops. *Langmuir* **2005**, No. 12, 10016–10020.
- (176) Knoche, S.; Vella, D.; Aumaitre, E.; Degen, P.; Rehage, H.; Cicuta, P.; Kierfeld, J. Elastometry of Deflated Capsules: Elastic Moduli from Shape and Wrinkle Analysis. *Langmuir* **2013**, *29* (40), 12463–12471.
- (177) Windhab, E. J.; Dressler, M.; Feigl, K.; Fischer, P.; Megias-Alguacil, D. Emulsion Processing - From Single-Drop Deformation to Design of Complex Processes and Products. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 2101–2113.
- (178) Koleva, I.; Rehage, H. Deformation and Orientation Dynamics of Polysiloxane Microcapsules in Linear Shear Flow. *Soft Matter* **2012**, *8*, 3681–3693.
- (179) Stanimirova, K.; Marinova, K.; Tcholakova, S.; Denkov, N. D.; Stoyanov, S.; Pelan, E. Surface Rheology of Saponin Adsorption Layers. *Langmuir* **2011**, *27* (SEPTEMBER), 12486.
- (180) Sharma, V.; Jaishankar, A.; Wang, Y.; Mckinley, G. H. Rheology of Globular Proteins: Apparent Yield Stress, High Shear Rate Viscosity and Interfacial Viscoelasticity of Bovine Serum Albumin Solutions. *Soft Matter* **2011**, *7* (11), 5150–5160.
- (181) Murray, B. S. Rheological Properties of Protein Films. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16* (1), 27–35.
- (182) Wright, A. K.; Thompson, M. R. Hydrodynamic Structure of Bovine Serum Albumin Determined by Transient Electric Birefringence. *Biophys. J.* **1975**, *15* (2 Pt 1), 137–141.
- (183) Demand, S. Herstellung Und Untersuchung Der Rheologischen Eigenschaften von Proteinmikrokapseln, Universität Dortmund, 2011.
- (184) Ge, S.; Kojio, K.; Takahara, a; Kajiyama, T. Bovine Serum Albumin Adsorption onto Immobilized Organotrichlorosilane Surface: Influence of the Phase Separation on Protein Adsorption Patterns. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1998**, *9* (2), 131–150.
- (185) Demand, S. Synthese Und Untersuchung Der Deformation von Polyacrylamid-Kapseln in Externen Feldern, Universität Dortmund, 2013.

- (186) Habeeb, A. F. Determination of Free Amino Groups in Proteins by Trinitrobenzenesulfonic Acid. *Anal Biochem.* **1966**, *14* (3), 328-336.
- (187) Drechsler, C. Rheologische Untersuchungen von Proteinkapseln, Universität Dortmund, 2017.

## 9 Abkürzungsverzeichnis

$a$	Radius des Tropfens
$\alpha$	dimensionslose Größe für die Tropfenform
$A$	Fläche
$b$	allgemeiner Parameter
$B$	Länge der Nebenachse eines Ellipsoids
$BAM$	Brewsterwinkel-Mikroskopie
$BSA$	Rinderserumalbumin (Bovine Serum Albumin)
$Bspw.$	beispielsweise
$Bzw.$	beziehungsweise
$\beta$	Konstante
$c$	Konzentration
$Ca$	Kapillarzahl
$CMC$	kritische Mizellkonzentration
$d$	Membrandicke
$D$	Deformation
$DLS$	Dynamische Lichtstreuung
$2D, 3D$	zweidimensional, dreidimensional
$\delta$	Phasenverschiebungswinkel
$\Delta$	Differenz
$\varepsilon$	Dehnung
$E$	Elastizitätsmodul (Young-Modul)
$E^H$	Elastizitätsmodul nach Hooke
$E^{MR}$	Elastizitätsmodul nach Mooney-Rivlin
$E^{SK}$	Elastizitätsmodul nach Skalak
$et al.$	und andere (et alii)
$f$	Frequenz
$F$	Kraft
$G$	Gibbs-Energie, dreidimensionaler Schermodul
$G'$	dreidimensionaler Speichermodul
$G''$	dreidimensionaler Verlustmodul
$G^*$	dreidimensionaler komplexer Schermodul
$G(t)$	dreidimensionaler Schubmodul
$GA$	Glutaraldehyd
$Gew-\%$	Gewichtsprozent
$\gamma$	Deformation
$\gamma_e$	Deformation des elastischen Teils
$\gamma_v$	Deformation des viskosen Teils
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$h$	Abstand
$\eta, \eta_i, \eta_a$	Viskosität (allgemeine, innere, äußere)
$\eta^*$	komplexe Viskosität
$IFT$	Grenzflächenspannung
$k$	Konstante
$K$	Kompressionsmodul
$L$	Länge
$LVE$	linear-viskoelastischer Bereich
$\Gamma$	Grenzflächenkonzentration
$\Gamma_\infty$	Sättigungs-Grenzflächenkonzentration

$\lambda$	Viskositätsverhältnis
$\lambda_1, \lambda_2$	Dehnungsverhältnis
$M$	Molmasse
$\mu$	zweidimensionaler Schermodul
$\mu'$	zweidimensionaler Speichermodul
$\mu''$	zweidimensionaler Verlustmodul
$m, n$	Stöchiometrische Koeffizienten
$N_A$	Avogadro-Konstante
$\nu$	Poissonzahl
$p, p_i, p_a$	Druck (allgemeiner, innerer, äußerer)
$P$	Packungsparameter
$\pi$	Kreiszahl
$\Pi$	Oberflächendruck
$q$	Belastung
$\phi, \theta$	Anstellwinkel der Kapsel/ des Tropfens
$r, r_i, r_a$	Radius
$rpm$	Umdrehungen pro Minute (revolutions per minute)
$R$	Universelle Gaskonstante, Radius eines Zylinders
$Re$	Reynolds-Zahl
$REM$	Rasterelektronenmikroskopie
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Grenzflächenspannung
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_{11}, T_{22}$	Spannungen
$TCB$	(1,2,4)-Trichlorbenzol
$\tau$	Schubspannung
$\tau_e$	Schubspannung des elastischen Teils
$\tau_v$	Schubspannung des viskosen Teils
$\dot{\tau}$	zeitliche Ableitung der Schubspannung
$t_R$	Relaxationszeit
$v$	Geschwindigkeit
$V$	Volumen
<i>Vgl.</i>	Vergleich, vergleichbar
<i>Vol-%</i>	Volumenprozent
$w$	Arbeit
$\omega$	Kreisfrequenz
$x, X$	allgemeiner Parameter, Strecke
$XRR$	Röntgenreflektivitätsmessungen (X-Ray Reflectivity)
$y$	allgemeiner Parameter, Abstand
$\Psi, \Psi'$	Koeffizienten im <i>Mooney-Rivlin</i> -Gesetz
$Z$	Länge eines Ellipsoids in z-Richtung
<i>z.B.</i>	zum Beispiel
<i>z.T.</i>	zum Teil

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellungen der relevanten Span-Tenside.....	8
Abbildung 2: Schematische Darstellungen der Vernetzungsreaktionen zur Bildung von BSA-Membranen. ....	9
Abbildung 3: Aldolkondensation von Glutaraldehyd.....	10
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells.....	11
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Feder- und Dämpfer-Modells beim KELVIN-VOIGT-Modell.....	13
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Feder- und Dämpfer-Modells beim Maxwell-Modell.....	13
Abbildung 7 Schematische Darstellung von Mikroverkapselungstechniken (angelehnt an SLIWKA <sup>2</sup> ).....	14
Abbildung 8 Schematische Darstellung der Grenzflächenvernetzung an der Öl/Wasser-Grenzfläche.....	15
Abbildung 9: Deformation eines Emulsionstropfens im Zentrifugalfeld.....	16
Abbildung 10: Bruchmechanismen in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses. Skizze nach Leonard. <sup>106,108</sup> .....	19
Abbildung 11: Deformation eines Membranelements.....	21
Abbildung 12: Deformation einer Kapsel im Zentrifugalfeld.....	22
Abbildung 13 Schematische Darstellung einer Kapsel im laminaren Scherfeld.....	24
Abbildung 14: Dynamik und Orientierungsverhalten nicht-sphärischer Kapseln. (a) Taumeln (b) Schwingen (c) Tank-Treading.....	27
Abbildung 15: Schematische Darstellung des DHR mit Ringgeometrie.....	33
Abbildung 16: Schematische Zeichnung einer Druck-Flächen-Isotherme.....	34
Abbildung 17: Schematische Skizze des verwendeten Langmuir-Trogs.....	35
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Brewster-Winkel-Mikroskopie.....	36
Abbildung 19: Schematische Darstellung des Mikrofluidik-Verfahrens zur Mikrokapselfertigung.....	37
Abbildung 20: Schematische Darstellung eines hängenden Tropfens bei der Pendant Drop-Methode.....	39
Abbildung 21: Schematischer Aufbau des Pendant Drop Tensiometers.....	40
Abbildung 22: Schematischer Aufbau des Spinning Drop Tensiometers.....	41
Abbildung 23: Messergebnisfenster einer Oscillating Pendant Drop-Messung.....	43
Abbildung 24: Messergebnisfenster einer Oscillating Spinning Drop-Messung.....	44
Abbildung 25: Schematischer Aufbau der optischen Strömungszelle.....	45

Abbildung 26: Oszillationszeittests von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\omega = 10$ rad/s, $\gamma = 0,1\%$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ).....	48
Abbildung 27: Oszillationsfrequenztest eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\gamma = 0,1\%$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ) mit entsprechenden Fitfunktionen des 3- und 4-Moden-Modells. ....	49
Abbildung 28: Cox-Merz-Plot eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $T = 20^\circ\text{C}$ ).....	50
Abbildung 29: Oszillationsamplitudentest eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\omega = 10$ rad/s, $20^\circ\text{C}$ ). ....	51
Abbildung 30: Oszillationszeittest (links) und Regenerations-Zeittest (rechts) von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche nach der Zerstörung des Membranfilms durch Scherung (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\omega = 10$ rad/s, $\gamma = 0,1\%$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ).....	52
Abbildung 31: Oszillationsamplitudentest von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche für verschiedene Frequenzen oberhalb der Cross-Over-Frequency (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $T = 20^\circ\text{C}$ ). ....	52
Abbildung 32: Relaxationstest eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche mit Deformationsvorgaben von 0,05 bis 50% (links) und den daraus ermittelten Verlauf der Deformation als Funktion der Schubspannung (rechts) (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $T = 20^\circ\text{C}$ ).....	53
Abbildung 33: Verlauf des Speichermoduls der Span 65 Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche als Funktion der Konzentration ( $\omega = 10$ rad/s, $\gamma = 0,1\%$ , $20^\circ\text{C}$ ). ....	54
Abbildung 34: Oszillationsamplitudentest eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\omega = 10$ rad/s, $20^\circ\text{C}$ ). ....	55
Abbildung 35: Span 65 Film an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei einer Konzentration von 10 Molekülen/nm <sup>2</sup> . ....	55
Abbildung 36: Oszillationszeittests von Span 65 an der Wasser/Luft-Grenzfläche für unterschiedliche Temperaturen (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\omega = 10$ rad/s, $\gamma = 0,1\%$ ). ....	57
Abbildung 37: Relaxationszeiten und Speichermoduln von Span 65 Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche als Funktion der Temperatur, erhalten aus Oszillationsfrequenztests (20 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\gamma = 0,1\%$ ). ....	58
Abbildung 38: Oszillationszeittest von Span 65 an der Grenzfläche 0,1 M Salzlösung/Luft (274 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\omega = 10$ rad/s, $\gamma = 0,1\%$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , Fehlerbalken für jeden 20. Messwert). ....	59
Abbildung 39: Oszillationsfrequenztests für Span 65 Filme mit verschiedenen Salzen (274 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\gamma = 0,1\%$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ) .....	61
Abbildung 40: Oszillationsamplitudentests für Span 65 Filme mit verschiedenen Salzen (274 Moleküle/nm <sup>2</sup> , $\omega = 10$ rad/s, $T = 20^\circ\text{C}$ ).....	62
Abbildung 41: Oszillationsfrequenz- und Amplitudentests für verschiedene Tenside ( $\gamma = 0,1\%$ , $\omega = 10$ rad/s, $T = 20^\circ\text{C}$ ). ....	63

Abbildung 42: Oszillationszeittests von Span 65 an der Wasser/Öl-Grenzfläche für verschiedene Ölphasen ( $270 \text{ Moleküle/nm}^2$ , $\gamma = 0,1\%$ , $\omega = 10 \text{ rad/s}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ). .....	64
Abbildung 43: Plateau-Speichermodul und Relaxationszeit von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ). .....	67
Abbildung 44: Verlauf des linear-viskoelastischen Bereichs als Funktion der Konzentration,, ermittelt aus dem Oszillationsamplitudentest ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ). .....	68
Abbildung 45: $\Pi$ -A-Isotherme von Span 65 (Kompressionsrate $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ). .....	69
Abbildung 46: Hysterese messung des Oberflächendrucks von Span 65 bei Raumtemperatur. ....	70
Abbildung 47: Hysterese kurven eines Span 65 Films bei unterschiedlichen Kompressionsraten.....	71
Abbildung 48: Verlauf des statischen Kompressionsmoduls, berechnet aus der $\Pi$ -A-Isotherme, von Span 65 als Funktion der Fläche.....	72
Abbildung 49: Verlauf des Oberflächendrucks von Span 65 bei verschiedenen Temperaturen. ....	73
Abbildung 50: Verlauf des Oberflächendrucks von Span 85 bei unterschiedlichen Temperaturen. ....	74
Abbildung 51: Verlauf des Oberflächendrucks von Span 65 unter Zugabe verschiedener Salze. ....	75
Abbildung 52: Schematische Darstellung eines Span 65 Films unter Zugabe von (mit dem Tensid wechselwirkenden) Metallsalzen.....	77
Abbildung 53: Verlauf des Oberflächenpotenzials von Span 65 unter Zugabe verschiedener Salze.....	77
Abbildung 54: Hysterese messungen des Oberflächendrucks von Span 65 unter Zugabe verschiedener Salze.....	78
Abbildung 55: Stufenrelaxationstest eines Span 65 Films bei einer Fläche von $0,6$ bis $0,7 \text{ nm}^2$ pro Molekül. ....	79
Abbildung 56: Stufenrelaxationstest eines Span 65 Films bei einer Fläche von $0,75$ bis $0,8 \text{ nm}^2$ pro Molekül. ....	80
Abbildung 57: Verlauf des Oberflächendrucks verschiedener Span-Tenside und von Stearinsäure.....	81
Abbildung 58: Verlauf des Oberflächenpotenzials für verschiedene Span-Tenside als Funktion der Fläche.....	82
Abbildung 59: Statische Kompressionsmoduln für verschiedene Span-Tenside und Stearinsäure als Funktion der Fläche. ....	83
Abbildung 60: Ausgewählte BAM-Aufnahmen eines Span 65 Films an zwei Punkten der Druck-Flächen-Isotherme. ....	84

Abbildung 61: BAM-Aufnahmen eines Span 65 Films während der Kompression bei $\Pi = 10$ mN/m.....	85
Abbildung 62: BAM-Aufnahmen eines Span 65 Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei definierten Grenzflächenkonzentrationen.....	86
Abbildung 63: BAM-Aufnahmen eines Span 65 Films an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche nach Entfernen des Lösungsmittels bei definierten Grenzflächenkonzentrationen.....	87
Abbildung 64: BAM-Aufnahmen eines Span 60-Films an der Wasser/Luft-Grenzfläche.....	88
Abbildung 65: BAM-Aufnahmen von Span 80- und Span 85-Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei einem Oberflächendruck von $\Pi = 30$ mN/m.....	89
Abbildung 66: REM-Aufnahmen von Span 65 Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei Konzentrationen von 2 und 40 Molekülen/nm <sup>2</sup> .....	90
Abbildung 67: REM-Aufnahmen von Span 65 Filmen an der Wasser/n-Dodecan-Grenzfläche bei Konzentrationen von 2 und 40 Molekülen/nm <sup>2</sup> .....	91
Abbildung 68: Konzentrationsabhängige Grenzflächenspannung von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche.....	92
Abbildung 69: Schematische Darstellung inverser Mizellen (links) und teilkristalliner Aggregate (rechts) aus Span 65.....	93
Abbildung 70: Verlauf der Viskosität von Span 65 in Dodecan als Funktion der Konzentration.....	95
Abbildung 71: Logarithmische Auftragung der konzentrationsabhängigen Grenzflächenspannung von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche.....	96
Abbildung 72: Lineare Anpassung der Gibbs-Gleichung zur Bestimmung der Sättigungskonzentration $\Gamma_\infty$ .....	97
Abbildung 73: Diffusionskoeffizienten von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche als Funktion der Konzentration.....	98
Abbildung 74: Konzentrationsabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung für Span 65 an der Grenzfläche Wasser/Öl mit einer Öl-Zusammensetzung von Dodecan:Trichlorbenzol=70:30.....	99
Abbildung 75: Aufnahmen der Faltenbildung einer Span 65 Kapsel ( $c = 5$ mmol/L).....	100
Abbildung 76: Volumenentzug (rechts) eines Span 65 Tropfens an der Dodecan/Luft-Grenzfläche.....	100
Abbildung 77: Aufnahmen hängender Span 65 Kapseln mit unterschiedlicher Konzentration.....	101
Abbildung 78: Darstellung eines hängenden Tropfens im Verlauf der Deformations- und Faltenanalyse (Span 65 an Wasser/Dodecan, 1 mmol/L).....	103

Abbildung 79: Verlauf von Kompressionsmodul, Elastizitätsmodul und Poissonzahl von Span 65 Kapseln an der Dodecan/Wasser-Grenzfläche als Funktion der Deformation (1 mmol/L). .....	104
Abbildung 80: Deformation einer Span 65 Kapsel in Dodecan/Wasser als Funktion der Zentrifugalkraft bei verschiedenen Konzentrationen. ....	105
Abbildung 81: Elastizitätsmoduln von Span 65 Kapseln in Dodecan/Wasser als Funktion der Konzentration. ....	106
Abbildung 82: Verlauf des Elastizitätsmoduls von Span 65 Filmen als Funktion der Konzentration für verschiedene Poissonzahlen. ....	108
Abbildung 83: Relaxationsstufen-Experiment von Span 65 an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche. ....	109
Abbildung 84: Deformation einer Span 65 Kapsel (120 Moleküle/nm <sup>2</sup> ) an Dodecan/Wasser als Funktion der Zentrifugalkraft im Temperaturbereich von 15 bis 60°C. ....	110
Abbildung 85: Elastizitätsmoduln von Span 65 Kapseln (120 Moleküle/nm <sup>2</sup> ) an Dodecan/Wasser als Funktion der Temperatur. ....	111
Abbildung 86: Deformationsverhalten von Span 65 Kapseln (10 Moleküle/nm <sup>2</sup> ) mit und ohne Zugabe von Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> im Vergleich mit einem Emulsionstropfen an Dodecan/Wasser (T = 20°C). ....	112
Abbildung 87: Vergleich der Deformation als Funktion der Zentrifugalkraft und des Elastizitätsmoduls als Funktion der Konzentration für Span 60, 65, 80 und 85 (T = 20°C). ....	113
Abbildung 88: Stufenrelaxationsversuche von Span 60 (links) und Span 80 (rechts) an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche (20°C). ....	114
Abbildung 89: Deformation von Dodecan- und p-Xylol-Tropfen als Funktion der Scherrate. ....	115
Abbildung 90: Deformation von Emulsionstropfen im Scherfeld bei unterschiedlichen Scherraten. Oben: Grenzfläche p-Xylol/TCB-Wasser. Unten: n-Dodecan/TCB-Wasser. ....	116
Abbildung 91: Verlauf des Anstellwinkels von Dodecan- und p-Xylol-Öltropfen als Funktion der Scherrate. ....	117
Abbildung 92: Vergleich des scherratenabhängigen Deformationsverhaltens für eine Span 65 Kapsel (40 Moleküle/nm <sup>2</sup> ) und einen entsprechenden Emulsionstropfen ohne Tensid. ....	118
Abbildung 93: Wiederholte Messung jeweils einer Span 65 Kapsel für unterschiedliche Konzentrationen. ....	119
Abbildung 94: Verlauf der Deformation einer Span 65 Kapsel im Vergleich zum Emulsionstropfen als Funktion der Scherrate (40 Moleküle/nm <sup>2</sup> ). ....	121
Abbildung 95: Verlauf des Anstellwinkels einer Span 65 Mikrokapsel (0,7 µmol/L) und des korrespondierenden Referenztropfens (Dodecan/TCB) als Funktion der Scherrate. ....	122

Abbildung 96: Deformation von Span 65 Kapseln bei unterschiedlichen Konzentrationen als Funktion der Scherrate. ....	123
Abbildung 97: Aufnahmen der Kapseldeformation von Mikrokapseln unterschiedlicher Konzentration bei einer Scherrate 80 1/s. ....	123
Abbildung 98: Elastizitätsmodul von Span 65 Kapseln als Funktion der Konzentration. ....	124
Abbildung 99: Nach TAYLOR berechnete und experimentell bestimmte Grenzflächenspannungen von Span 65 Kapseln als Funktion der Konzentration. Links: linearer Bereich, rechts: nicht-linearer Bereich. ....	126
Abbildung 100: Verlauf des Anstellwinkels der Span 65 Kapseln im Scherfeld als Funktion der Scherrate. ....	127
Abbildung 101: Zeitliche Auflösung des Deformationsverhaltens von Span 65 Kapseln unterschiedlicher Konzentration. ....	128
Abbildung 102: Übergangsbereich der zwei unterschiedlichen Schwingungsmodi einer Span 65 Kapsel mit einer Konzentration von 10 $\mu\text{mol/L}$ in einem Scherratenbereich von 47-49 1/s. ....	129
Abbildung 103: Verfolgung eines Tracer-Partikels auf der Kapseloberfläche einer Span 65 Kapsel bei einer Scherrate von 13 1/s (10 Moleküle/ $\text{nm}^2$ ). ....	130
Abbildung 104: Relaxationsstufenexperiment eines Span 65 Films mit 40 Molekülen/ $\text{nm}^2$ bei einer Scherrate von 15 bis 20 1/s. ....	131
Abbildung 105: Deformationsverhalten von Tropfen im Scherfeld als Funktion der Scherrate (40 Moleküle/ $\text{nm}^2$ ). ....	133
Abbildung 106: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Span 65 Tropfens an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche als Funktion der Frequenz (40 Moleküle/ $\text{nm}^2$ , 1 mmol/L, T = 20°C). ....	134
Abbildung 107: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Span 65 Tropfens an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche als Funktion der Frequenz (10 Moleküle/ $\text{nm}^2$ , 0,05 mmol/L, T = 20°C). ....	136
Abbildung 108: Oszillationsfrequenztest von BSA an der Wasser/Luft-Grenzfläche (2 Gew-%, $\gamma = 0,1\%$ , T = 20°C) mit entsprechenden Fitfunktionen des 3- und 4-Moden-Modells. ....	137
Abbildung 109: Oszillationszeittests von BSA an der Wasser/Luft-Grenzfläche ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ , $\gamma = 0,1\%$ , T = 20°C). ....	138
Abbildung 110: Speichermodul der BSA-Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche als Funktion der Konzentration ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ , $\gamma = 0,1\%$ , T = 20°C). ....	139
Abbildung 111: Oszillationsamplitudentests von BSA an der Wasser/Luft-Grenzfläche ( $\omega = 10 \text{ rad/s}$ , T = 20°C). ....	140
Abbildung 112: Oszillationszeittest von BSA an der Wasser/Luft- und Glycerin/Luft-Grenzfläche (2 Gew-%, $\omega = 10 \text{ rad/s}$ , $\gamma = 0,1\%$ , T = 20°C). ....	141

Abbildung 113: Oszillationszeittests für BSA-Filme an der Wasser/Öl-Grenzfläche für verschiedene Ölphasen (2 Gew-%, $\omega = 5 \text{ rad/s}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ).....	142
Abbildung 114: Verlauf des Speichermoduls im Oszillationsfrequenztest von BSA bei hohen Frequenzen für die Dodecan- und Trichlorbenzol-Grenzfläche (2 Gew-%, $\gamma = 0,1\%$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ). .....	143
Abbildung 115: Vergleich der Oszillationszeittests für die verschiedenen Vernetzer an der Wasser/p-Xylol-Grenzfläche (2 Gew-%, $\omega = 5 \text{ rad/s}$ , $\gamma = 1\%$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ).....	145
Abbildung 116: Oszillationsfrequenztest ( $\gamma = 1\%$ ) und von 2 Gew-% BSA an der Wasser/p-Xylol-Grenzfläche mit verschiedenen Vernetzern ( $c = 2,5 \text{ mM}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ). ....	146
Abbildung 117: Oszillationsamplitudentest ( $\omega = 5 \text{ rad/s}$ ) von 2 Gew-% BSA an der Wasser/p-Xylol-Grenzfläche mit verschiedenen Vernetzern ( $c = 2,5 \text{ mM}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ). ....	147
Abbildung 118: Speichermodul und LVE-Bereich der BSA-Membran an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche als Funktion der Vernetzer-Konzentration (2 Gew-%, $\omega = 5 \text{ rad/s}$ , $\gamma = 1\%$ , $T = 20^\circ\text{C}$ ).....	148
Abbildung 119: Deformationsverhalten von BSA-Emulsionstropfen als Funktion der Zentrifugalkraft. ....	149
Abbildung 120: Deformation von BSA-Emulsionstropfen bei kleine Deformationen als Funktion der Zentrifugalkraft. ....	150
Abbildung 121: Elastizitätsmodul von BSA-Emulsionstropfen als Funktion der Konzentration. .....	151
Abbildung 122: Verlauf des Elastizitätsmoduls von BSA-Kapseln als Funktion der Konzentration für verschiedene feste Poissonzahlen. ....	152
Abbildung 123: Relaxationskurve einer BSA-Kapsel ( $800 \text{ Moleküle/nm}^2$ ).....	153
Abbildung 124: Elastizitätsmodul und Poissonzahl von BSA-Kapseln (2 Gew-%) mit Glutaraldehyd als Funktion der Vernetzerkonzentration. ....	155
Abbildung 125: Elastizitätsmodul von BSA-Kapseln (2 Gew-%) als Funktion der Glutaraldehyd-Konzentration für verschiedene Poissonzahlen. ....	155
Abbildung 126: Deformationsverhalten einer BSA-Mikrokapsel mit Kapselbruch (2 Gew-%, $100 \text{ mM}$ Glutaraldehyd).....	156
Abbildung 127: Deformationsverhalten von BSA-Tropfen bei unterschiedlichen Konzentrationen. ....	157
Abbildung 128: Tropfenbruch eines BSA-Tropfens in Dodecan/TCB bei einer Scherrate von etwa $14 \text{ 1/s}$ ( $400 \text{ Moleküle/nm}^2$ ). ....	158
Abbildung 129: Tropfenbruch eines BSA-Tropfens in Dodecan/TCB bei einer Scherrate von etwa $27 \text{ 1/s}$ (2 Gew-%, $800 \text{ Moleküle/nm}^2$ ). ....	159
Abbildung 130: Deformationsverhalten von BSA-Tropfen vor und nach dem Tropfenbruch ( $800 \text{ Moleküle/nm}^2$ ). ....	160

Abbildung 131: Verlauf des Anstellwinkels als Funktion der Scherrate für einen BSA-Tropfen in Dodecan/TCB (800 Moleküle/nm <sup>2</sup> ).....	161
Abbildung 132: Deformation von BSA-Kapseln (2 Gew-%) als Funktion der Scherrate bei verschiedenen Glutaraldehyd-Konzentrationen.....	162
Abbildung 133: Aufnahmen einer BSA-Kapsel (2 Gew-%) mit 10 und 100 mM Glutaraldehyd bei einer Scherrate von 70 bzw. 96 1/s. ....	163
Abbildung 134: Elastizitätsmodul von BSA-Kapseln (2 Gew-%) als Funktion der Vernetzer-Konzentration. ....	164
Abbildung 135: Deformation von BSA-Kapseln (2 Gew-%) mit Markierung des Kapselbruchs bei verschiedenen Glutaraldehyd-Konzentrationen.....	165
Abbildung 136: Verlauf des Anstellwinkels als Funktion der Scherrate für einen BSA-Tropfen (2 Gew-%) für verschiedene Konzentrationen an Glutaraldehyd.....	166
Abbildung 137: Zeitliche Auflösung des Deformations- und Orientierungsverhaltens einer BSA-Kapsel (2 Gew-%) mit 600 mM Glutaraldehyd.....	167
Abbildung 138: Zeitliche Auflösung des Deformations- und Orientierungsverhaltens einer BSA-Kapsel (2 Gew-%) mit 600 mM Glutaraldehyd.....	167
Abbildung 139: Aufnahmen der Tank-Treading-Bewegung einer BSA-Kapsel anhand der Verfolgung eines Tracer-Partikels (1 Gew-%, 2,5 mM Glutaraldehyd). ....	168
Abbildung 140: Oszillationsfrequenztests der drei verwendeten Systeme ( $\omega = 10$ rad/s, $\gamma = 0,1\%$ für BSA unvernetzt und Span 65, $\omega = 5$ rad/s, $\gamma = 1\%$ für BSA vernetzt). Konzentrationen: 2 Gew-% BSA unvernetzt, 2 Gew-% BSA vernetzt + 100 mM Glutaraldehyd, 20 Moleküle/nm <sup>2</sup> Span 65. ....	171
Abbildung 141: Vergleich des Deformationsverhaltens der drei verwendeten Systeme im Zentrifugalfeld (links) und Scherfeld (rechts). Konzentrationen: 2 Gew-% BSA unvernetzt, 2 Gew-% BSA vernetzt + 100 mM Glutaraldehyd, 20 Moleküle/nm <sup>2</sup> Span 65. ....	171
Abbildung 142: Verlauf des Anstellwinkels für verschiedene Tensid-Kapseln als Funktion der Scherrate. ....	174
Abbildung 143: Deformationsverhalten von Tensid-Kapseln im Scherfeld als Funktion der Scherrate (40 Moleküle/nm <sup>2</sup> ).....	174
Abbildung 144: Regenerationsverhalten einer Span 80 Kapsel im Scherfeld (40 Moleküle/nm <sup>2</sup> ). ....	174
Abbildung 145: Deformation von BSA-Filmen als Funktion der Schubspannung (2 Gew-%, T = 20°C).....	174
Abbildung 146: Speichermodul der BSA-Membranen an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche ( $\omega = 5$ rad/s, $\gamma = 1\%$ ).      Abbildung 147: Elastizitätsmodul und Poissonzahl für BSA-Kapseln als Funktion der Konzentration. ....	174

## 11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zuordnung der Aggregatform anhand des Packungsparameters.....	7
Tabelle 2: Übersicht einiger charakteristischer Eigenschaften der verwendeten Tenside. ....	8
Tabelle 3: Übersicht über vorgegebene und gemessene Größen bei rheologischen Oszillationsmessungen.....	31
Tabelle 4: Übersicht der für die jeweiligen Stoffsysteme verwendeten Messmethoden. ....	33
Tabelle 5: Verwendete Messparameter. ....	33
Tabelle 6: Übersicht der Ionenradien, Hydratationsenthalpien und Elektronegativitäten der untersuchten Metallkationen. <sup>157,158</sup> .....	60
Tabelle 7: Übersicht der verwendeten Ölphasen. ....	66
Tabelle 8: Übersicht der mittels Elastometrie ermittelten Parameter für Span 65 Kapseln an der Wasser/Dodecan-Grenzfläche (1 mmol/L). ....	102
Tabelle 9: Vergleich der ermittelten Grenzflächenspannungen $\gamma$ der verwendeten Öl/TCB-Mischungen an Glycerin (Strömungszelle) bzw. Wasser/Glycerin=50:50 (Pendant Drop). ....	116
Tabelle 10: Vergleich der berechneten Grenzflächenspannungen mit den tensiometrisch bestimmten Grenzflächenspannungen für Span 65 (linear und nicht-linear) und Span 85 Kapseln.....	132
Tabelle 11: Gemessene und berechnete Grenzflächenspannungen und Elastizitätsmoduln von BSA-Tropfen unterschiedlicher Konzentration.....	157
Tabelle 12: Vergleich der erhaltenen Ergebnisse für die Span 65 Filme der verschiedenen Messmethoden.....	170
Tabelle 13: Charakteristische Größen des Frequenztests für Span 65 Filme mit verschiedenen Salzen. ....	173
Tabelle 14: Elastizitätsmoduln nach Barthès-Biesel und Grenzflächenspannungen im Bereich kleiner Deformationen für verschiedene Tenside.....	173