

Deformations- und Orientierungsverhalten von Mikrokapseln im linearen Scherfeld

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie

der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Anja Unverfehrt

Dortmund 2018

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom November 2011 bis April 2018 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. Claus Czeslik

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Ermöglichung dieser Arbeit, für die gute Betreuung sowie die wertvollen Anregungen und Gespräche während meiner Promotion.

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

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, RE 681/24-1) möchte ich für die dreijährige Förderung dieses Projekts danken.

Melanie Leurs, Dr. Sarah Demand, Lena Knauer sowie Andre Kemna danke ich für die gemeinsame Bearbeitung einiger Aspekte dieser Arbeit.

Bei Frau Monika Meuris bedanke ich mich für die Durchführungen der REM- und TEM-Aufnahmen und bei Herrn Jonas Hegemann für die Analyse der Elastometrie-Experimente. Weiterhin möchte ich Herrn Holger Konopka von der Mechanik- und Herrn Ali Fent von der Elektronik-Werkstatt für die Wartung und Reparatur der Strömungszelle danken.

Malika Seghaoui, Dr. Regina Stöber, Björn Holzapfel, Simon Egger, Annika Burkowitz, William Briggs sowie meiner Mutter Ursula Unverfehrt und meinem Freund Norbert Olivier möchte ich herzlichst für ihre Hilfe beim Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Meinen Arbeitskollegen danke ich vielmals für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, die stete Hilfsbereitschaft und die zahlreichen, anregenden Diskussionen. Mein ausdrücklicher Dank gilt meinem Bürokollegen Björn Holzapfel, der mir immer hilfsbereit zur Seite stand.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meinen Eltern Ursula und Hans-Joachim sowie meinen Brüdern Dr. jur. Andreas und Dr. jur. Volker Unverfehrt für ihre bedingungslose Unterstützung während des gesamten Studiums aussprechen.

„Die Neugier steht immer an erster Stelle des Problems, das gelöst werden will.“

Galileo Galilei

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Grenzflächenchemie [35; 36]	5
2.1.1	Phasen und Grenzflächen	5
2.1.2	Grenzflächenspannung	5
2.1.3	Grenzflächenspannung an gekrümmten Flächen	6
2.1.3.1	Pendant-Drop-Methode.....	7
2.1.3.2	Spinning-Drop-Methode	8
2.1.4	Tenside	9
2.1.5	Grenzflächenpolymerisation	10
2.2	Rheologie [53].....	12
2.2.1	Grundbegriffe der Rheologie	12
2.2.2	Modelle im linear-viskoelastischen Bereich	14
2.2.3	Plastisches Fließverhalten und Fließgrenze	16
2.2.4	Funktionsprinzip von Rheometern und verwendete Messgeometrien	17
2.2.5	Rotationsversuche	18
2.2.6	Relaxationsversuche.....	18
2.2.7	Oszillationsversuche.....	19
2.2.7.1	Grundlagen.....	20
2.2.7.2	Zeittest.....	22
2.2.7.3	Frequenztest	23
2.2.7.4	Amplitudentest.....	24
2.2.8	Dehnrheologische Größen und Poisson-Zahl.....	25
2.2.9	Zweidimensionale Größen	26
2.3	Deformations- und Orientierungsverhalten von Kapseln im Scherfeld	28
2.3.1	Sphärische Kapseln – Theorie kleiner Deformationen	28
2.3.2	Nicht-sphärische Kapseln.....	33
2.3.3	Falteninstabilitäten	36
2.3.4	Emulsionstropfen im Scherfeld.....	37
2.4	Kapseldeformation im Zentrifugalfeld.....	39
2.5	Modellsysteme	42
2.5.1	Polysiloxane	42
2.5.1.1	Die Siloxan-Bindung [119]	42
2.5.1.2	Mechanismus der Polymerisation	43

2.5.1.3	Mechanismus der basischen Hydrolyse	44
2.5.1.4	Mechanismus der basischen Kondensation	45
2.5.1.5	Monoschichten aus <i>n</i> -Octadecyltrichlorsilan (OTS).....	46
2.5.2	Chitosan.....	49
2.5.2.1	Mechanismus der Vernetzung.....	51
2.5.3	Polyacrylamid.....	53
2.5.3.1	Mechanismus der Vernetzung.....	54
3	Experimentelles	55
3.1	Herstellen der Lösungen.....	55
3.1.1	Polysiloxan-Netzwerke	55
3.1.1.1	Berechnung der Monomerkonzentration	55
3.1.1.2	Ebene Membranen – 2D-Scherrheologie	56
3.1.1.3	Gekrümmte Membranen - Kapseln.....	56
3.1.2	Chitosan-Netzwerke	57
3.1.2.1	Präparation der Stammlösungen	57
3.1.2.2	Ebene Membranen – 2D-Scherrheologie	58
3.1.2.3	Gekrümmte Membranen - Kapseln.....	58
3.1.3	Polyacrylamid-Netzwerke	59
3.1.3.1	Synthese von Polyacrylamid.....	59
3.1.3.2	Ebene Membranen – 2D-Scherrheologie	60
3.1.3.3	Gekrümmte Membranen – Kapseln	60
3.2	2D-Rheologie	60
3.3	Mikrofluidik-Apparatur.....	63
3.4	Die Strömungszelle	65
3.5	Spinning-Drop Tensiometer	67
3.6	Pendant-Drop Tensiometer	68
3.7	Ergänzende Messungen.....	70
3.7.1	Dichtemessungen	70
3.7.2	Viskositätsmessungen	70
3.7.3	Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie.....	70
3.7.4	Mikroskopie	70
4	Ergebnisse und Diskussion.....	71
4.1	Polysiloxan	71
4.1.1	Charakterisierung der ebenen Membranen	71
4.1.1.1	Wahl der Parameter und Vorkenntnisse	71

4.1.1.2	2D-Scherrheologie	72
4.1.1.3	Struktur der Filme	75
4.1.2	Kapselsynthese	79
4.1.3	Deformation im Scherfeld	82
4.1.3.1	Überprüfung der Rahmenbedingungen	82
4.1.3.2	Verwendete Formeln	83
4.1.3.3	Quasi-sphärische Kapseln und Emulsionstropfen bei $\lambda = 0,001$	84
4.1.3.4	Nicht-sphärische Kapseln	90
4.1.3.4.1	Deformationsverhalten	91
4.1.3.4.2	Orientierungsverhalten	96
4.1.3.5	Faltenanalyse	115
4.1.4	Exkurs: Modifikation mit <i>n</i> -Octadecylmethyldichlorsilan (OMDS)	120
4.2	Chitosan	121
4.2.1	Charakterisierung der ebenen Membran	121
4.2.1.1	Wahl der Parameter und Vorkenntnisse	121
4.2.1.2	2D-Scherrheologie	122
4.2.1.3	Farbigkeit der Chitosan-Membranen	128
4.2.1.4	Mechanismus der Reaktion mit Glutaraldehyd	129
4.2.2	Kapselherstellung	133
4.2.3	Deformation im Scherfeld	134
4.2.3.1	Quasi-sphärische Kapseln bei $\lambda = 0,001$	134
4.2.3.2	Quasi-sphärische Kapseln bei $\lambda = 0,09-0,12$ und $\lambda = 0,8-1,2$	140
4.2.3.3	Nicht-sphärische Kapseln	141
4.2.4	Deformation im Zentrifugalfeld	146
4.3	Polyacrylamid	151
4.3.1	Charakterisierung der ebenen Membran	151
4.3.1.1	Wahl der Parameter und Vorkenntnisse	151
4.3.1.2	Charakterisierung des linearen Polyacrylamids	152
4.3.1.3	2D-Scherrheologie	153
4.3.1.3.1	Referenzsystem für die Kapselsynthese	153
4.3.1.3.2	Einfluss der Polymerkonzentration	159
4.3.1.3.3	Einfluss des pH-Werts	160
4.3.1.3.4	Einfluss von SHS	163
4.3.1.3.5	Einfluss von Glycerin und 1,2,4-Trichlorbenzol	164
4.3.2	Kapselsynthese	166
4.3.2.1	Membrandicke	168

4.3.3	Deformation im Scherfeld	170
4.3.3.1	Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid	170
4.3.3.1.1	Tank-treading Frequenz.....	173
4.3.3.1.2	Relaxationsverhalten	174
4.3.3.1.3	Membranviskosität	178
4.3.3.2	Vernetzung mit Glutaraldehyd.....	180
4.4	Vergleich des Deformations- und Orientierungsverhaltens der Mikrokapseln.....	185
5	Zusammenfassung und Ausblick	188
6	Anhang	192
7	Verzeichnisse	200
7.1	Abbildungsverzeichnis	200
7.2	Tabellenverzeichnis.....	207
7.3	Abkürzungsverzeichnis	209
7.4	Variablenverzeichnis	210
7.4.1	Lateinisch	210
7.4.2	Griechisch.....	211
8	Literaturverzeichnis.....	212

1 Einleitung

Partikel in Strömungsfeldern zeigen je nach Art des Objekts individuelle Deformations- und Orientierungsverhalten, aus denen Rückschlüsse auf die Eigenschaften der zugrundeliegenden Hüllmaterialien gezogen werden können. Zu den untersuchten Objekten gehören Emulsionstropfen, Mikrokapseln, Vesikel und biologische Zellen. In vielen alltäglichen und industriellen Prozessen werden diese Partikel einer großen mechanischen Belastung ausgesetzt. So werden beispielsweise bei Rühr- und Mischvorgängen von Emulsionen oder mehrphasigen Systemen hohe Scherkräfte bis 1000 s^{-1} erreicht [1; 2]. Um diese Verfahren zu kontrollieren und zu optimieren ist die Kenntnis des Deformations- und Bruchverhaltens sowie der Grenzflächeneigenschaften der Tropfen notwendig. Auch Mikrokapseln müssen deformierenden Scherkräften standhalten, denen sie beim Schlucken, Sprühen oder Verreiben ausgesetzt sind [3]. Die Ansprüche an die Materialeigenschaften und Stabilitätskriterien von Mikrokapseln sind daher immens. Sie finden breite Anwendung im Lebensmittelbereich [4] [5], in der Pharmazie [6], in der Kosmetikindustrie [7] und in der Landwirtschaft [8]. Sie dienen als Wirkstoffträger, als Reservoir, schützen sensible Substanzen vor Umwelteinflüssen oder erleichtern den Umgang mit schwer handhabbaren Stoffen. Mikrokapseln haben eine Größe von $1 \mu\text{m}$ bis 5 mm [9] und bestehen aus einer meist sphärischen Hülle, die einen festen, flüssigen oder gasförmigen Kern umschließt. Das Wandmaterial ist je nach gewünschter Funktionalität permeabel, semipermeabel oder undurchlässig. Bei der Wahl des Materials wird immer mehr Wert auf biokompatible Stoffe wie Proteine und Polysaccharide gelegt, um toxische Nebenwirkungen für Mensch und Umwelt zu minimieren. Die Freisetzung des Inhalts kann durch Diffusion, aber auch durch Zerstörung des Hüllmaterials durch Schmelzen (Backpulver) [10], Auflösen [11] (Waschpulver) oder Zerdrücken (Durchschreibepapier) [12] [13] erfolgen. Ein scherinduzierter Bruch der Kapsel ist unerwünscht, wenn nicht der Inhalt auf einmal freigesetzt werden soll. So sollen Kapseln z. B. die mechanische Belastung beim Schlucken überstehen, um den Wirkstoff erst allmählich im Magen oder Darmtrakt freizugeben. Folglich sind Messungen im Scherfeld nicht nur wichtig, um die rheologischen Eigenschaften der Kapselmembran zu bestimmen, sondern auch um die kritische Scherrate für einen möglichen Bruch zu ermitteln.

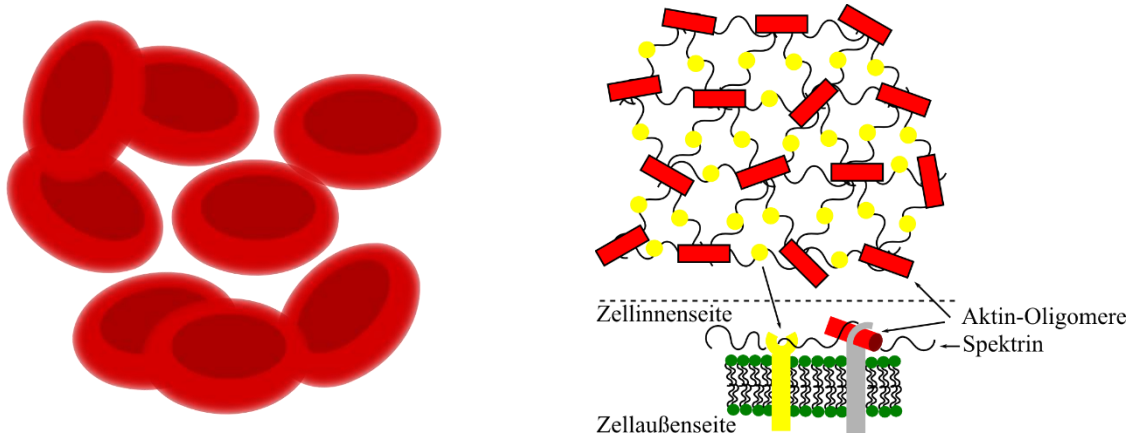


Abbildung 1: Links: Erythrozyten haben im Ruhezustand eine bikonkave Form. Rechts: Ansicht der Erythrozytenmembran von der Zellinnenseite aus (oben) und von der Seite (unten). Skizze nach Sackmann [14].

Die Untersuchung von biologischen Zellen im Scherfeld ermöglicht die Simulation des Fließverhaltens dieser Teilchen im Blutkreislauf. Sie haben maßgeblich Einfluss auf die Fließeigenschaften von Blut, das mit Scherraten von $1-1000 \text{ s}^{-1}$ [2] durch den Körper gepumpt wird. Neben Leukozyten stehen insbesondere Erythrozyten im Fokus der Forschung. Die roten Blutkörperchen sind ca. $8 \mu\text{m}$ groß und $1-2 \mu\text{m}$ dick und im Gegensatz zu Leukozyten kernlos. Ihre Form ähnelt einer Sphäre, die von beiden Seiten eingedellt ist (Abbildung 1 links). Sie zeigen die herausragende Eigenschaft, unter extremer Verformung durch kleinste Äderchen zu fließen und anschließend ihre ursprüngliche Form wieder einzunehmen. Diese Eigenheit verdanken sie der Struktur ihrer Membran, die aus einer Lipiddoppelschicht und einem stützenden Zytoskelett aus Spektrin- und Aktinfilamenten aufgebaut ist [14; 15]. Dieses Proteinnetzwerk, das die Form eines „Dreiecksgitters“ [14] aufweist, ist auf der Zellinnenseite durch Transmembranproteine mit der Lipiddoppelschicht verankert (Abbildung 1, rechts). Durch die Mobilität der Transmembranproteine können sich die Lipidschicht und das „fischernetzartige Stützkorsett“ [14] gegeneinander bewegen [16]. Die Eigenschaften der beiden Komponenten ergänzen sich dabei. Die fluide Lipiddoppelschicht ist inkompressibel und besitzt einen kleinen Biegemodul, verfügt aber über keine Scherelastizität [14]. Letztere ist alleine durch das Proteinnetzwerk gegeben. Diese einzigartige Kombination erlaubt es den Erythrozyten, 120 Tage im Blutkreislauf zu überstehen und ihre Funktion auszuüben [14]. Erst im Alter lässt die Deformierbarkeit nach und die Blutkörperchen schaffen es nicht mehr durch die in der Milz vorhandenen $0,5 \mu\text{m}$ dünnen Schlitzte zwischen den Endothelzellen zu fließen und werden schließlich dort abgebaut [17; 18]. Auch Krankheiten wie Sichelzellenanämie, Diabetes mellitus und Malaria verringern die Deformierbarkeit und ändern das Aggregationsverhalten [19; 20]. So ist bekannt, dass sich Erythrozyten bei niedrigen Scherraten

zu Geldrollen, sogenannten *rouleaux*, stapeln können [21], die sich aber bei ausreichend hoher Scherrate bzw. im Blutfluss von gesunden Menschen wieder auflösen. Eine durch Krankheiten verursachte verstärkte Aggregationsbildung kann jedoch unter Umständen zu Gefäßverschlüssen und Infarkten führen [19]. Darüber hinaus hat die innere Phase der Zellen – das Zytosol – entscheidenden Einfluss auf das Verhalten von roten Blutkörperchen [17; 22; 23]. Das Zytosol ist eine Newton'sche Flüssigkeit (die Viskosität einer Newton'schen Flüssigkeit ist unabhängig von der Scherrate), deren Hauptbestandteil Hämoglobin ist und eine 5-10-mal so große Viskosität wie Wasser aufweist [17]. Blut als Ganzes hingegen zeigt nicht nur thixotropes¹, sondern auch scherverdünnendes Verhalten² [22; 24], das durch die mit der Scherrate zunehmende Deformation und Orientierung der roten Blutkörperchen im Blutstrom erreicht wird.

Um all die dahinterstehenden Mechanismen in Gesundheit und Krankheit zu verstehen, ist die Kenntnis der Membraneigenschaften und des Fließverhaltens der Blutzellen in Strömung unabdingbar. Wie vielschichtig und verflochten die Deformations- und Bewegungsdynamik der Erythrozyten ist, zeigten schon Schmid-Schönbein und Wells 1969 [23] in Scherversuchen. Bei kleinen Scherraten rotierten die Blutkörperchen um ihre eigene Achse, während sich bei hohen Scherraten die Membran – analog wie die Kette eines Panzers um ein Rad – um das Innere der Zelle drehte.

Neben Messungen im Scherfeld gehören die Aspiration mit einer Mikropipette [15; 25] sowie die Deformation in Mikrokanälen [26; 27; 28; 29; 30], im elektrischen Feld [31; 32] und im oszillierenden Scherfeld [33; 34] zu den gängigen Charakterisierungsmethoden von roten Blutkörperchen. Wegen der Komplexität der Thematik werden in dieser Forschungsarbeit allerdings keine Erythrozyten, sondern Mikrokapseln im Scherfeld untersucht. Sie dienen als Modellsystem und zeichnen sich durch eine wesentlich einfachere Handhabung aus. Die Hülle dieser ca. 300 µm großen Objekte besteht aus einem chemisch verknüpften, sehr dünnen Polymernetzwerk, das das Proteingerüst der roten Blutkörperchen simuliert. Durch Variation der Polymere und deren Vernetzungsdichte lassen sich gewünschte Membraneigenschaften maßgeschneidert einstellen. Das Kapselinnere besteht aus einer Flüssigkeit, deren Viskosität geändert werden kann. Der große Vorteil dieser Modellsysteme ist das Erforschen von Einflüssen einzelner Parameter auf das Deformations- und Orientierungsverhalten im Scherfeld. Sie erlauben die getrennte Beobachtung des Proteinnetzwerks und der Lipiddoppelschicht, die durch Vesikel repräsentiert wird. Dadurch kann ermittelt werden,

¹ Als Thixotropie wird die zeitliche Abnahme der Viskosität bei konstanter Scherrate bezeichnet.

² Die Viskosität nimmt mit zunehmender Scherrate ab.

welcher Bestandteil für bestimmte Eigenschaften verantwortlich ist. Natürlich dienen die Experimente auch der Grundlagenforschung neuer Hüllmaterialien für industrielle Anwendungen.

Die Herstellung der Mikrokapseln erfolgt durch Grenzflächenpolymerisation mittels einer Mikrofluidik-Apparatur. Begleitend zu den Messungen im Scherfeld werden zweidimensionale scherrheologische Untersuchungen und Experimente im Zentrifugal- und Gravitationsfeld durchgeführt. Die Kombination der Methoden ermöglicht eine umfangreiche Charakterisierung der Kapsel- und Membraneigenschaften. Die Ergebnisse werden schließlich mit anderen experimentellen Befunden sowie mit bestehenden theoretischen und numerischen Modellen verglichen.

2 Theorie

2.1 Grenzflächenchemie [35; 36]

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Reaktionen finden fast ausnahmslos an der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Phasen statt. Da sich die Eigenschaften von Grenzflächen von denen in der Volumenphase unterscheiden, ist es erforderlich, die ablaufenden Vorgänge und Prozesse an Grenzflächen zu verstehen. Es werden dementsprechend Grundbegriffe und Definitionen eingeführt sowie die Funktionsweise grenzflächenaktiver Substanzen erläutert. Besonderer Fokus liegt auf der Grenzflächenpolymerisation, die zur Herstellung der Kapselhüllen verwendet wird.

2.1.1 Phasen und Grenzflächen

Als Grenzfläche wird diejenige Fläche bezeichnet, die mit zwei nicht mischbaren Phasen in Kontakt steht. Eine Phase ist dabei durch eine homogene chemische Zusammensetzung der Materie und konstante physikalische Parameter (wie z. B. Dichte, Brechungsindex, etc.) gekennzeichnet. Der Aggregatzustand einer Phase kann fest, flüssig oder gasförmig sein, wodurch mehrere Grenzflächenkombinationen möglich sind. Steht eine feste oder flüssige Phase mit einem Gas in Kontakt, wird in der Praxis von Oberfläche gesprochen.³

Da in dieser Forschungsarbeit ausschließlich an Grenzflächen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Wasser/Öl) und an Wasser/Luft gemessen wird, wird im Weiteren nur auf diese Systeme eingegangen.

2.1.2 Grenzflächenspannung

Grenz- bzw. Oberflächenspannungen zeigen sich in dem Bestreben einer Flüssigkeit eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen. Die Spannung wirkt dabei wie eine elastische Membran über der Flüssigkeit. Bekannt ist dieser Effekt vor allem durch den Wasserläufer, der die Oberflächenspannung des Wassers nutzt, um sich auf Teichen und Seen fortzubewegen. Dieses Phänomen beruht auf besonderen Eigenschaften der Oberfläche. Moleküle in der Oberfläche befinden sich in einem höheren energetischen Zustand als die in der Volumenphase, da sie im Gegensatz zu den Molekülen in der Volumenphase nicht in alle Raumrichtungen

³ Genau genommen wird von Oberfläche gesprochen, wenn eine Phase ans Vakuum angrenzt. Da dies in Experimenten aber selten der Fall ist und häufig nicht zu bewerkstelligen ist, ist in der Regel der Kontakt zur Gasphase gemeint [35 S. 11].

wechselwirken können. Hier gibt es nach außen keine (im Vakuum) oder zumindest keine gleichwertigen Nachbarmoleküle. Auf die Moleküle in der Oberfläche wirkt daher eine nach Innen gerichtete Kraft. Um Teilchen aus der energetisch günstigeren Volumenphase an die Grenzfläche zu bringen, muss Energie bzw. Arbeit aufgebracht werden. Die Ober- und Grenzflächenspannung σ ist demnach diejenige Arbeit W , die verrichtet werden muss, um die Grenzfläche A_o um einen Betrag dA_o zu vergrößern (Gleichung (2.1)) [35 S. 38 ff.].

$$dW = \sigma \cdot dA_o \quad (2.1)$$

Die Arbeit, die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche zu vergrößern, kann mit der Zunahme der Freien Energie A gleichgesetzt werden, wenn Temperatur und Volumen konstant bleiben (Gleichung (2.2)) [36 S. 710].

$$dA = \sigma \cdot dA_o \quad (2.2)$$

Im Gegenzug nimmt die Freie Energie ab, wenn Moleküle zur Verkleinerung der Oberfläche in die Volumenphase eintreten. Die Minimierung der Freien Energie ist somit die Triebkraft des Systems, eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen. Flüssigkeiten streben daher immer eine Kugelform an, weil diese im Verhältnis zum Volumen die kleinste Oberfläche aufweist. Ebenso kann die Freie Enthalpie G zur Definition der Oberflächenspannung herangezogen werden (2.3).

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_o} \right)_{p,T} \quad (2.3)$$

2.1.3 Grenzflächenspannung an gekrümmten Flächen

An gekrümmten Grenzflächen herrscht aufgrund der Grenzflächenspannung eine Druckdifferenz zwischen den beiden fluiden Phasen. Der Druck auf der konkaven Seite (p'') ist dabei stets größer als auf der konvexen Seite (p') (Abbildung 2) [36 S. 711].

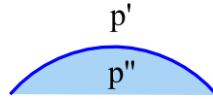


Abbildung 2: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Druckverhältnisse an einer gekrümmten Oberfläche.

Die Druckdifferenz ($p'' - p'$) bzw. der Überdruck Δp einer beliebig gekrümmten Oberfläche mit den Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 wird mit der Young-Laplace Gleichung beschrieben.

$$\Delta p = p'' - p' = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.4)$$

Für eine sphärische Oberfläche ist $R_1 = R_2 = R$, wodurch sich die Formel vereinfacht.

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.5)$$

Im Innern eines Tropfens oder einer Luftblase in einer Flüssigkeit herrscht also aufgrund der Oberflächenspannung ein Überdruck, der umgekehrt proportional zum Kugelradius ist.

2.1.3.1 Pendant-Drop-Methode

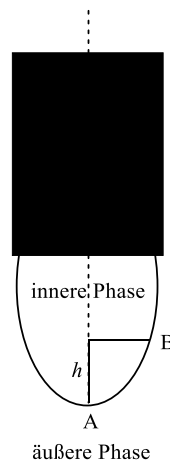


Abbildung 3: Skizze eines hängenden Tropfens an einer Kapillare.

Um die Ober- bzw. Grenzflächenspannung eines hängenden Tropfens (*pendant drop*) an einer Kapillare zu bestimmen (Abbildung 3), muss die geometrische Form des Tropfens berücksichtigt werden. Sie wird durch die Grenzflächenspannung, die Schwerkraft und die Benetzungseigenschaften der Flüssigkeit bestimmt. Die Schwerkraft zieht den Tropfen in die Länge, während die Oberflächenspannung dieser Kraft entgegenwirkt und eine kugelförmige

Gestalt anstrebt. Werden unterschiedliche Punkte an der Oberfläche des Tropfens betrachtet, wird eine Druckdifferenz beobachtet. Sie beträgt zwischen den Punkten A und B

$$\Delta p = \Delta \rho g h, \quad (2.6)$$

wobei $\Delta \rho$ der Dichteunterschied zwischen innerer und äußerer Phase, g die Erdbeschleunigung und h die Höhe bezüglich der Tropfenspritze ist. Analog zu Gleichung (2.4) kann die Druckdifferenz mittels der Krümmungsradien an den Punkten A und B ermittelt werden.

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_{1,B}} + \frac{1}{R_{2,B}} - \frac{1}{R_{1,A}} - \frac{1}{R_{2,A}} \right) \quad (2.7)$$

Am Punkt A sind die beiden Hauptkrümmungsradien gleich groß, da der Punkt genau auf der Symmetrieachse des Tropfens liegt. Somit vereinfacht sich die Formel zu Gleichung (2.9).

$$R_A = R_{1,A} = R_{2,A} \quad (2.8)$$

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_{1,B}} + \frac{1}{R_{2,B}} - \frac{2}{R_A} \right) \quad (2.9)$$

2.1.3.2 Spinning-Drop-Methode

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten kann auch anhand eines rotierenden Tropfens (*spinning drop*) im Zentrifugalfeld erfolgen. Mit dieser Methode können extrem kleine Grenzflächenspannungen von weniger als 10^{-2} mN/m gemessen werden [37]. Hierbei wird ein Tropfen in eine rotierende Glaskapillare mit einer nicht mischbaren Flüssigkeit höherer Dichte gegeben. Durch Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit der Kapillare wird ein immer stärker werdendes Zentrifugalfeld erzeugt. Wie beim hängenden Tropfen wird die Grenzflächenspannung durch Konturanalyse ermittelt. Die Tropfenform ist dabei ein Resultat aus dem Gleichgewicht der angreifenden Zentrifugalkraft und der rückstellenden Grenzflächenspannung. Die Schwerkraft wird in den Theorien gewöhnlich vernachlässigt. Bereits 1942 stellte Vonnegut [38] eine Gleichung (2.10) zur Berechnung der Grenzflächenspannung σ auf, die allerdings nur gültig ist, wenn die Länge des deformierten Tropfens viel größer als sein Radius ist. Die Form des Tropfens könne als ein Zylinder mit zwei Halbkugeln an den Enden betrachtet werden.

$$\sigma = \frac{\Delta\rho\omega^2 R^3}{4} \quad (2.10)$$

In Formel (2.10) beschreibt $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz zwischen äußerer und innerer Phase, ω die Winkelgeschwindigkeit der Kapillare und R den Radius des Zylinders. Um die von Vonnegut beschriebene zylindrische Form zu erreichen, sind hohe Rotationsgeschwindigkeiten bzw. niedrige Grenzflächenspannungen Voraussetzung. Die auf Vonnegut folgenden Theorien von Rosenthal [39] und Princen et al. [40; 41], die auch elliptische Konturen berücksichtigten, ermöglichten schließlich auch die Messung höherer Grenzflächenspannungen. Viades-Trejo und Gracia-Fadrique [37] beschreiben das Kräftegleichgewicht mit der Young-Laplace Gleichung, die üblicherweise zur Auswertung herangezogen wird (Gleichung (2.11)). R_0 ist der Radius des sphärischen Tropfens und R_1 und R_2 sind die Radien der Ellipse (Abbildung 4). Bei hohen Winkelgeschwindigkeiten nähert sich die Tropfenform wieder einer zylindrischen Form mit Radius R an ($R_2 \rightarrow R$ und $R_1 \rightarrow \infty$ für $\omega \gg 0$).

$$\frac{1}{R} = \frac{2}{R_0} - \frac{\Delta\rho\omega^2}{\sigma} (R_0 - R)^2 \quad (2.11)$$

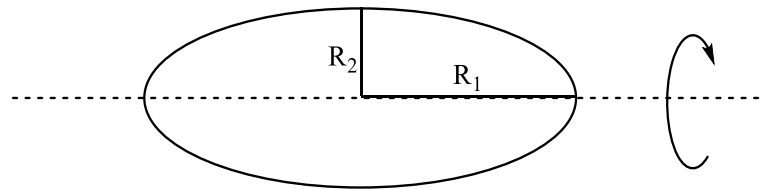


Abbildung 4: Skizze eines rotierenden Tropfens im Zentrifugalfeld. Skizze nach [37].

2.1.4 Tenside

Tenside sind amphiphile, grenzflächenaktive Moleküle, welche die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit herabsetzen. Sie bestehen einerseits aus einem hydrophoben Schwanz, der aus einer Kohlenwasserstoffkette aufgebaut ist und einer hydrophilen Kopfgruppe. Nach der Art der Kopfgruppe werden die Tenside in ionische und nicht-ionische Tenside eingeteilt. Zu den nicht-ionischen Kopfgruppen gehören z. B. Alkohole oder Ether, die polar sind, aber keine Ladung tragen. Die ionischen Tenside werden nochmals in kationische und anionische unterteilt. Hierzu gehören einerseits quartäre Ammoniumhalogenide und andererseits Sulfat- und Carboxylat-Gruppen. Bei amphoteren Tensiden trägt die Kopfgruppe sowohl eine positive als auch eine negative Ladung [35 S. 329 ff.].

Werden Tenside in Wasser gelöst, lagern sie sich aufgrund ihres amphiphilen Charakters vorzugsweise an der Wasser-Luft bzw. Wasser-Öl Grenzfläche an, da dort die für sie optimalen Bedingungen herrschen. Die Adsorptionsschicht steht dabei im Gleichgewicht mit einzelnen Molekülen in der Volumenphase und setzt die Grenzflächenspannung herab. Der Zusammenhang zwischen der Anreicherung der Moleküle an der Grenzfläche, der Tensidkonzentration und der Grenzflächenspannung wird durch die Gibbs-Gleichung ausgedrückt (Gleichung (2.12)).

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d\ln c} \quad (2.12)$$

Γ bezeichnet hier die Grenzflächenkonzentration und c die Tensidkonzentration in der Volumenphase.

Mit zunehmender Tensidkonzentration wird die Grenzfläche immer stärker belegt (die Grenzflächenspannung sinkt weiter) bis sie schließlich vollständig bedeckt ist. Alle weiter hinzukommenden Moleküle können sich nur noch in der Volumenphase aufhalten, wo sie sich aufgrund des hydrophoben Effekts zu sogenannten Mizellen zusammenschließen. Die Konzentration, bei der dieser Prozess stattfindet, wird kritische Mizellbildungskonzentration (*cmc*: critical micelle concentration) genannt und ist für jedes Tensid eine charakteristische Größe.

2.1.5 Grenzflächenpolymerisation

Die Grenzflächenpolymerisation stellt ein probates Mittel zur Erzeugung ultradünner Membranen dar. Als Beispiele dienen u.a. die von Rehage et al. [42; 43] synthetisierten Netzwerke aus (Diacrylat-)Diestern, Polysiloxanen [44; 45], Polyacrylamiden [46] und Polyamiden [3]. Zu den bekannten Polyamiden zählt dabei sicherlich Nylon, das 1935 von Wallace Hume Carothers entwickelt wurde [47; 48].

Die Grenzflächenpolymerisation, die auch Polykondensationen und -additionen umfasst, ist eine chemische Methode, bei der kovalente und folglich permanente Bindungen geknüpft werden. Im Gegensatz hierzu zeichnen sich temporäre Netzwerke durch physikalische Wechselwirkungen wie Van-der-Waals, Coulomb oder Wasserstoffbrückenbindungen aus. Sie werden z. B. durch grenzflächenaktive Substanzen wie Span 65 oder durch ionische Tenside in Verbindung mit gegengeladenen Salzen gebildet [49; 50; 51].

Das Prinzip der Grenzflächenpolymerisation ist einfach. Bei dieser Technik werden die unterschiedlichen Löslichkeiten von Vernetzern und Monomeren ausgenutzt. Um ein chemisch

verknüpftes Netzwerk zu erhalten, müssen Vernetzer und Monomere multifunktional sein. Auch lineare Polymere mit funktionellen Gruppen können an der Grenzfläche quervernetzt werden. Abbildung 5 zeigt das Prinzip dieser Methode. Eine wässrige und eine organische Phase stehen miteinander in Kontakt. Der Vernetzer ist in diesem Fall öllöslich, das lineare Polymer wasserlöslich. Aufgrund der Unlöslichkeit der Reaktanden in dem jeweils anderen Medium, kann die Polymerisation nicht in der Volumenphase stattfinden, sondern lediglich an der Grenzfläche der beiden Phasen. Dort treffen sie durch Diffusion aufeinander oder lagern sich aufgrund grenzflächenspezifischer Eigenschaften bevorzugt dort an und reagieren zu einer dünnen Polymerschicht. Liegt eine Emulsion vor, in der eine der beiden Phasen als Tröpfchen fein verteilt ist, entstehen Kapseln mit flüssigem Kern. Die Kapselherstellung kann auch sehr einfach über eine Mikrofluidik-Apparatur erfolgen (s. Kapitel 3.3).

Neben der Grenzflächenpolymerisation sind physikalisch-chemische Verfahren wie Koazervation und Phasentrennung sowie physikalisch-mechanische Methoden (z. B. Sprühtrocknung) gängige Techniken zur Mikroverkapselung [52].

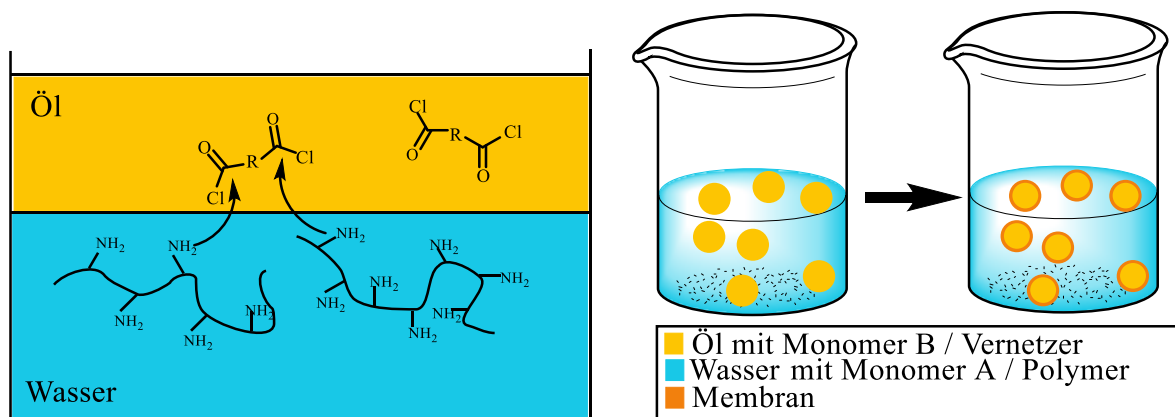


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Grenzflächenpolymerisation. Links: Netzwerkbildung an der ebenen Grenzfläche durch ein funktionalisiertes, lineares Polymer mit einem öllöslichen Vernetzer. Rechts: Die Synthese von Kapseln kann durch Grenzflächenreaktion von zwei Monomeren A und B oder durch Vernetzung eines linearen Polymers erfolgen.

2.2 Rheologie [53]

Die Rheologie ist die Lehre der Fließeigenschaften von Stoffen. Der Begriff leitet sich aus dem Griechischen *rheos* - *der Fluss* her. Sie beschäftigt sich sowohl mit dem Fließverhalten von Flüssigkeiten als auch mit dem Deformationsverhalten von Festkörpern, da auch Festkörper unter Einwirkung von hinreichend großen Kräften oder nach Betrachtung eines sehr langen Zeitraumes „fließen“ können [53]. In der Rheologie muss zwischen scher- und dehnrheologischen Untersuchungen unterschieden werden, weil sie unterschiedliche Deformationsarten sind. Bei Scherung erfolgt die Deformation der Flüssigkeit oder des Festkörpers durch Schubspannungen, die tangential zur Fläche wirken. Während die Größe der Grundfläche hier erhalten bleibt, ändert sich deren Gestalt (Abbildung 6a) [54]. Bei Dehnung wirken Zugspannungen, Kräfte senkrecht zur Fläche, die eine Vergrößerung der Grundfläche erzeugen, deren Gestalt aber nicht verändern (Abbildung 6b) [54]. Kompression wird durch Druckspannungen hervorgerufen, die die Fläche verkleinern.

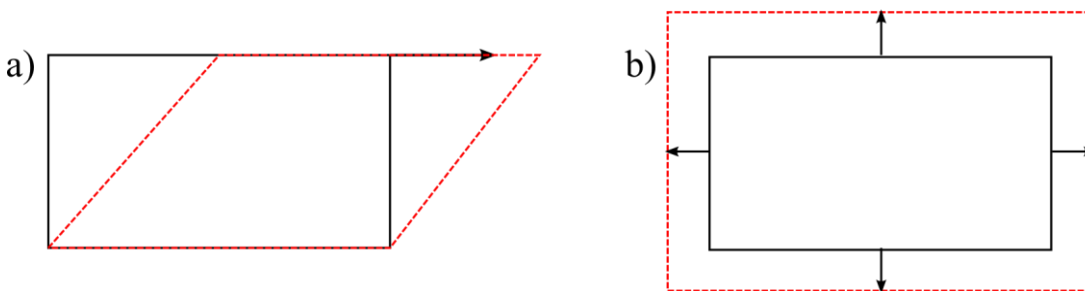


Abbildung 6: Unterschied zwischen Scherung (a) und Dehnung (b). Skizze nach [54].

Die Scherrheologie stellt den größten Anteil und somit die fundamentale Grundlage dieser Arbeit dar. Sie findet Anwendung an ebenen Membranen zur Charakterisierung der Polymernetzwerke. Dehnrheologische Messungen werden an Mikrokapseln im Zentrifugalfeld durchgeführt (Kapitel 2.4). Im Strömungsfeld zur Deformation von Kapseln finden beide Deformationsarten statt. Im Folgenden werden rheologische Grundbegriffe, Gesetze und die angewandten Messmethoden erklärt.

2.2.1 Grundbegriffe der Rheologie

Zur Definition der grundlegenden Größen, die aus Scherversuchen erhalten werden, wird das Zwei-Platten-Modell herangezogen (Abbildung 7). Zwischen zwei parallelen Platten mit dem Querschnitt A_0 und dem Abstand h zueinander, befindet sich die zu scherende Messsubstanz. Die obere Platte wird durch eine tangential angreifende Kraft F gezogen und bewegt sich dadurch mit der Geschwindigkeit v parallel zur unteren Platte. Die untere Platte selbst ist

unbeweglich ($v = 0$). Die Messsubstanz haftet an den Wänden der Platte und kann nicht an ihnen entlangrutschen. Diese Bedingungen gewährleisten eine laminare Scherströmung, also eine Strömung in gleichmäßigen Schichten.

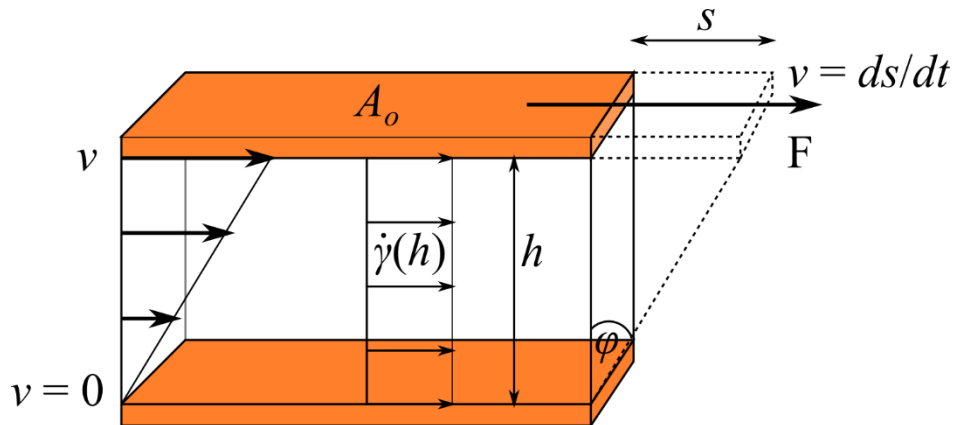


Abbildung 7: Zwei-Platten-Modell für Scherversuche. Skizze nach [53 S. 26].

Die Schubspannung τ [Pa] ist als Kraft F definiert, die auf die Fläche A_o einwirkt (Gleichung (2.13)). F greift dabei senkrecht zur Flächennormalen an.

$$\tau = \frac{F}{A_o} \quad (2.13)$$

Die Deformation γ [1] ist die auf den Plattenabstand h normierte relative Verschiebung der Platten zueinander (Gleichung (2.14)).

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad (2.14)$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ [1/s] ist die zeitliche Ableitung der Deformation und ist die auf den Plattenabstand h normierte relative Geschwindigkeit der beiden Platten zueinander (Gleichung (2.15)).

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad (2.15)$$

Bei kleinen Abständen der Platten ist die Scherrate im gesamten Scherspalt konstant. Daher erhält sie als Geschwindigkeitsmaß den Vorzug gegenüber der Geschwindigkeit v (siehe Abbildung 7, vgl. [53 S. 26]).

Neben Schubspannungen (oder auch Scherspannungen) kennzeichnen Normalspannungen den Deformationszustand eines Körpers. Normalspannungen stehen senkrecht auf der zu Grunde liegenden Fläche.

2.2.2 Modelle im linear-viskoelastischen Bereich

Beim Fließverhalten von Flüssigkeiten und Festkörpern wird zwischen zwei Extremen unterschieden. Für ideal-viskoses Verhalten gilt das Newton'sche und für ideal-elastische das Hooke'sche Gesetz. Das Newton'sche Gesetz beschreibt bei idealviskosen Flüssigkeiten die Proportionalität zwischen der einwirkenden Scherkraft und der Fließgeschwindigkeit. (Gleichung (2.16)).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.16)$$

Der Proportionalitätsfaktor η [Pa s] ist die Scher- oder auch dynamische Viskosität. Sie ist umso größer, je stärker die Reibungskräfte innerhalb einer Flüssigkeit sind. Für idealviskose Substanzen ist die Viskosität unabhängig von der Scherrate. Hierzu zählen niedermolekulare Flüssigkeiten wie Wasser, Mineralöle oder Lösemittel [53 S. 31].

Idealviskoses Verhalten wird mit Hilfe eines Dämpfers veranschaulicht, der durch eine Flüssigkeit gezogen wird (Abbildung 8a).

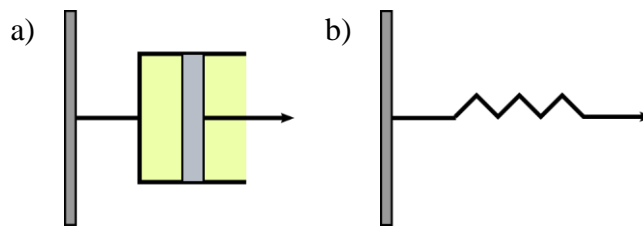


Abbildung 8: a) Dämpfer-Modell, b) Feder-Modell

Bei idealelastischen Festkörpern besteht eine Proportionalität zwischen der einwirkenden Scherkraft und der daraus resultierenden Deformation. Diese Gesetzmäßigkeit wurde nach ihrem Entdecker Hooke genannt (Gleichung (2.17)).

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.17)$$

Der Proportionalitätsfaktor G [Pa] im Hooke'schen Gesetz wird als Schub- oder Schermodul bezeichnet und ist ebenso wie η eine Materialkonstante. Je größer die inneren Kohäsionskräfte im Festkörper sind, desto größer ist der Schubmodul und damit die Steifigkeit des Materials. Idealelastisches Verhalten wird mittels einer Feder beschrieben (Abbildung 8b), deren Federkonstante G ist.

Im Gegensatz zu einer idealviskosen Flüssigkeit wird die aufgebrachte Deformationsenergie in einem idealelastischen Festkörper vollständig gespeichert und steht für die Rückdeformation wieder zur Verfügung (nach Auslenken der Feder geht diese wieder in den Grundzustand

zurück). Bei der idealviskosen Flüssigkeit wird die zugeführte Energie vollständig für die Deformation verbraucht und/oder dissipiert (der Dämpferkolben geht nicht wieder in den Grundzustand zurück, sondern bleibt in seiner ausgelenkten Position). Idealelastische Festkörper zeigen somit reversibles und idealviskose Flüssigkeiten irreversibles Deformationsverhalten.

Idealviskoses und idealelastisches Verhalten sind zwei Extreme, die in der Natur nur selten bzw. näherungsweise vorkommen. Es wird vielmehr eine Kombination von beidem, also viskoelastisches Verhalten beobachtet. Hier kann wieder zwischen viskoelastischen Flüssigkeiten und viskoelastischen Festkörpern unterschieden werden.

Viskoelastische Flüssigkeiten werden mit dem Maxwell-Modell beschrieben (Gleichung (2.18)), das aus einer Reihenschaltung der eben beschriebenen Dämpfer- und Feder-Modelle aufgebaut ist (Abbildung 9a). Die Gesamtdeformation setzt sich aus der Summe der Einzeldeformationen der elastischen γ_e und der viskosen γ_v Komponente zusammen ($\gamma = \gamma_e + \gamma_v$). Das gilt ebenfalls für die Scherrate ($\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v$). Auf beide Komponenten wirkt dieselbe Schubspannung ($\tau = \tau_e = \tau_v$). Da Dämpfer und Feder unabhängig voneinander auslenken können, bleiben viskoelastische Flüssigkeiten aufgrund des viskosen Anteils nach Krafteinwirkung teilweise deformiert.

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \cdot \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (2.18)$$

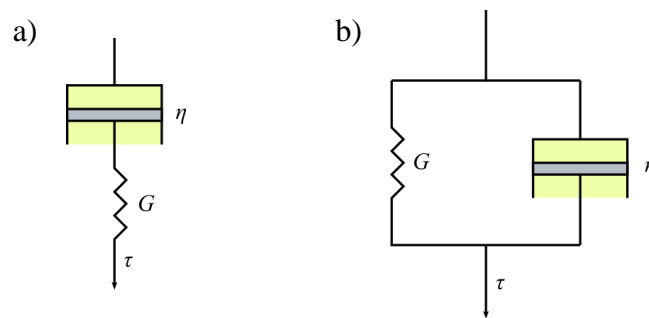


Abbildung 9: a) Maxwell-Modell, b) Kelvin-Voigt-Modell

Viskoelastische Festkörper werden mit dem Kelvin-Voigt-Modell beschrieben (Gleichung (2.19)), das aus einer Parallelschaltung von Feder und Dämpfer aufgebaut ist (Abbildung 9b). Hier verteilt sich die Schubspannung auf beide Komponenten ($\tau = \tau_e + \tau_v$) und die Deformation und die Scherrate der Einzelkomponenten sind gleich groß ($\gamma = \gamma_e + \gamma_v$ und $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e = \dot{\gamma}_v$). Beide Komponenten können nur gemeinsam und in demselben Ausmaß deformieren. Viskoelastische

Festkörper nach Kelvin-Voigt zeigen somit, wenn auch zeitlich verzögert, reversibles Deformationsverhalten.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma \quad (2.19)$$

Darüber hinaus gibt es weitere Modelle, die durch Hinzufügen und Kombinieren von Dämpfer und Feder gekennzeichnet sind. Das Burgers-Modell ist z. B. eine Kombination aus einem Maxwell- und einem Kelvin-Voigt-Element.

Die aufgezählten Modelle gelten nur im sogenannten „linear-viskoelastischen Bereich“ (LVE-Bereich), wenn linear-viskoses Verhalten nach Newton und linear-elastisches Verhalten nach Hooke herrscht. Bei hohen Deformationen bzw. entsprechend hohen Scherraten wird nichtlineares Fließverhalten beobachtet, das durch andere Modelle (z. B. Giesekus) beschrieben werden muss.

2.2.3 Plastisches Fließverhalten und Fließgrenze

Neben den eben aufgezählten Fließeigenschaften können Stoffe eine Fließgrenze oder plastisches Fließverhalten aufweisen. „Substanzen mit einer Fließgrenze beginnen erst dann zu fließen, wenn die von außen wirkenden (externen) Kräfte [...] größer sind als die internen Strukturkräfte [...]“ [53 S. 54]. Unterhalb der Fließgrenze und somit bei geringer Belastung verhält sich die Substanz wie ein elastischer Festkörper. Bei großer Krafteinwirkung oberhalb der Fließgrenze, beginnt der Stoff zu fließen. Ein wohl bekanntes Beispiel für eine Substanz mit Fließgrenze ist Zahnpasta. Die Paste läuft beim Öffnen nicht selbstständig, sondern nur durch Druck aus der Tube.

Plastisches Fließverhalten ist nicht exakt definiert. Darunter wird jedoch in der Regel ein Stoff mit einer Fließgrenze verstanden, der oberhalb der Fließgrenze „plastisch deformierbar“ ist. Der Stoff lässt sich in diesem Bereich verformen und behält diese Verformung bei, ohne wieder in den Ausgangszustand zurückzukehren (irreversible Deformation) wie es unterhalb der Fließgrenze im elastischen Bereich der Fall ist (reversible Deformation).

2.2.4 Funktionsprinzip von Rheometern und verwendete Messgeometrien

Die Versuche werden an Rheometern mit unterschiedlichen Geometrien durchgeführt. Es werden nur die in dieser Arbeit verwendeten Kegel-Platte- und zweidimensionale (2D) Geometrien erläutert und kurz die Funktionsweise der Rheometer erklärt.

Bei der Kegel-Platte Geometrie ist der Messkörper ein Kegel, der auf einer Platte steht (Abbildung 10, links). Ein großer Vorteil dieses Messsystems gegenüber anderen ist, dass die Scherrate im gesamten Spalt konstant ist. In der Praxis sind die Kegel abgestumpft, um Reibung und Abnutzung zu vermeiden. Diese Messgeometrie wird eingesetzt, um die Fließeigenschaften der verwendeten Fluide zu überprüfen.

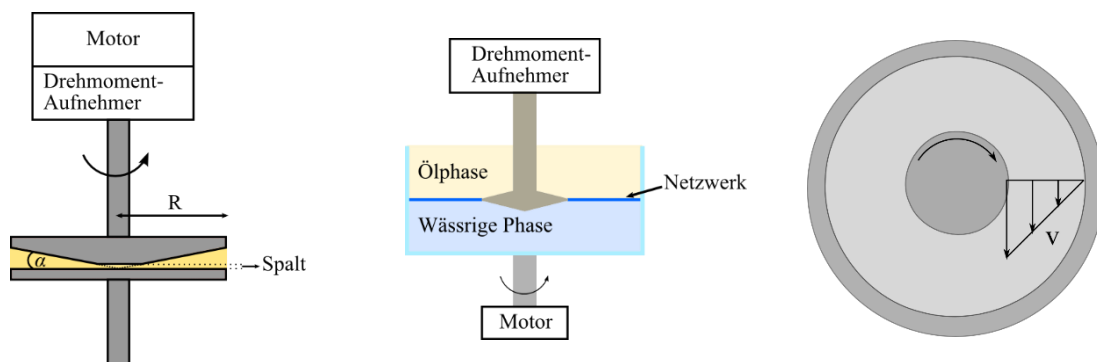


Abbildung 10: Links: Kegel-Platte Messgeometrie mit Kegelradius R und Kegelwinkel α . Mitte: 2D-Geometrie zur Charakterisierung der ebenen Netzwerke. Rechts: Strömungsprofil der 2D-Geometrie von oben.

Die 2D-Geometrie besteht aus einem Becher und einem bikonischen oder ringförmigen Messkörper, der an der Grenze zwischen der Wasser- und Ölphase platziert wird (Abbildung 10, Mitte). Wenn beide Phasen reaktive Komponenten enthalten, bildet sich an der Grenzfläche - wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben - ein Netzwerk aus, das zwischen Stempel und Wand geschert wird (Abbildung 10, rechts). Die 2D-Geometrie ist somit ein optimales Werkzeug um die Eigenschaften der ebenen Membranen zu untersuchen.

Sämtliche hier verwendete Rheometer werden über Vorgabe der Scherrate $\dot{\gamma}$ oder der Deformation γ gesteuert (im Gegensatz zu schubspannungsgesteuerten Tests). Als Rohdaten werden vom Betriebssystem die Drehzahl n oder der Auslenkwinkel φ vorgegeben, die über die Apparate-Konstante C des entsprechenden Systems mit den Messgrößen verknüpft sind (Gleichungen (2.20) und (2.21)). In die Konstanten gehen z. B. der Kegelradius (C) und der Kegelwinkel (C^*) ein.

$$\dot{\gamma} = C \cdot n \quad (2.20)$$

$$\gamma = C \cdot \varphi \quad (2.21)$$

Die Probe setzt der Scherung oder Deformation einen Widerstand entgegen, der in Form eines Drehmoments M vom Betriebssystem erfasst und in die Schubspannung τ umgerechnet wird.

$$\tau = C^* \cdot M \quad (2.22)$$

Aus diesen Messgrößen werden dann die anderen Parameter wie die Viskosität η oder der Schubmodul G berechnet. Die Berechnungen werden von der Rheometer-Software automatisch durchgeführt, so dass der Anwender direkt die gewünschten Größen erhält.

Zudem wird zwischen Couette- und Searle-Messantrieb unterschieden. Bei einem Searle-Antrieb dreht sich der Messkörper und die untere Platte bzw. der Becher stehen still, bei Couette-Systemen ist es genau umgekehrt. Auf eine Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile der Messantriebe wird an dieser Stelle verzichtet.

2.2.5 Rotationsversuche

Rotationsversuche werden mit dem Kegel-Platte Messsystem durchgeführt, um die Fließeigenschaften der eingesetzten Flüssigkeiten auf ihr Newton'sches Verhalten zu untersuchen. Dabei wird in sogenannten „Fließtests“ die Scherrate $\dot{\gamma}$ stufenförmig erhöht, wobei die Scherrate in jedem Messpunkt konstant ist. Aus den erhaltenen Schubspannungswerten τ wird die Viskosität η berechnet.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.23)$$

Newton'sches Verhalten herrscht, wenn η unabhängig von der Höhe der Scherrate ist. Nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherrate ab oder zu, handelt es sich um strukturviskoses bzw. dilatantes Fließverhalten.

Im Gegensatz zu den folgenden Relaxations- und Oszillationsversuchen spielen die Rotationsversuche eine untergeordnete Rolle.

2.2.6 Relaxationsversuche

In Relaxationsversuchen wird untersucht, wie sich eine Substanz von einer Deformation erholt. Dabei wird das zu untersuchende Material sprunghaft einer hohen Deformation γ_0 im linear-viskoelastischen Bereich (s. auch Kapitel 2.2.7.4) ausgesetzt, die während der gesamten

Versuchsdauer aufrechterhalten wird. Als Resultat wird eine Schubspannungsrelaxationskurve $\tau(t)$ erhalten, die charakteristisch für die entsprechende Substanz ist. Eine idealviskose Flüssigkeit relaxiert unmittelbar und vollständig, während ein idealelastischer Festkörper seine Spannungen nicht abbauen kann und damit keine Relaxation zeigt. Die Schubspannungsrelaxationskurve verläuft in diesem Fall auf konstant hohem Niveau. Viskoelastische Substanzen relaxieren zeitlich verzögert in den Grundzustand (viskoelastische Flüssigkeit) oder nur teilweise (viskoelastischer Festkörper). Die $\tau(t)$ -Kurve fällt dabei exponentiell ab.

Für die Auswertung der Relaxationsversuche wird in der Regel der Relaxationsmodul $G(t)$ herangezogen, der durch Normierung der Schubspannungsrelaxationskurve auf γ_0 erhalten wird (2.24).

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (2.24)$$

Somit zeigt die $G(t)$ -Kurve im linear-viskoelastischen Bereich stets einen identischen Verlauf. Für gewöhnlich wird für die graphische Auftragung ein logarithmischer Maßstab verwendet, um die Auflösung bei niedrigen Zeiten zu verbessern. Der Plateaubereich zu Beginn kennzeichnet den Ruheschermodul G_0 . Aus der Kurve lässt sich zudem die Relaxationszeit λ_R bestimmen (Gleichung (2.25)). Sie gibt an, wie schnell sich eine Substanz von der aufgezwungenen Deformation erholt.

$$\lambda_R = \frac{\eta}{G} \quad (2.25)$$

Für gewöhnlich wird nicht nur eine einzige Relaxationszeit beobachtet, sondern ein Relaxationszeitspektrum, weil die Moleküle in einer Probe nicht alle gleich groß sind und unterschiedlich relaxieren.

2.2.7 Oszillationsversuche

Die Oszillationsversuche stellen den größten Anteil der an Rheometern durchgeführten scherrheologischen Experimente. Sie sind der Grundbaustein dieser Arbeit, da sie wichtige Informationen über die Hüllmaterialien der Kapseln liefern. Im Folgenden werden die Grundlagen und die angewandten Tests näher erläutert.

2.2.7.1 Grundlagen

Oszillationsversuche gehören zu den dynamischen Tests und lassen sich wiederum mithilfe des Zwei-Platten-Modells erläutern (Abbildung 11). An der oberen Platte ist ein Rad befestigt, das die Platte zum Schwingen anregt. Bei 0° und 180° ist die Platte genau parallel zur unteren ausgerichtet. Hier sind $\gamma = 0$ und $\tau = 0$, $\dot{\gamma}$ ist aber am größten. Bei 90° und 270° ist die Platte maximal ausgelenkt, hier sind γ und τ am größten (bzw. haben den größten negativen Wert), $\dot{\gamma}$ ist hingegen 0, da sich die Platte gerade am Umkehrpunkt befindet.

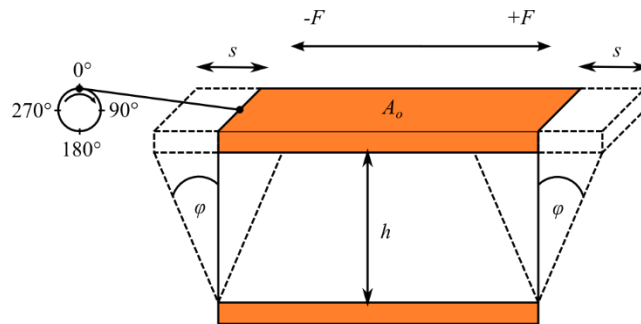


Abbildung 11: Zwei Platten-Modell für Oszillationsversuche: Die obere Platte wird mit der Scherkraft $\pm F$ um die Strecke $\pm s$ und um den Winkel $\pm \varphi$ ausgelenkt. Die Deformation ist $\gamma = \pm s/h = \pm \tan \varphi$ und die Schubspannung $\pm \tau = \pm F/A$. Bei 0° und 180° ist die obere Platte nicht, bei 90° und 270° maximal ausgelenkt [53 S. 150].

Eine komplette Schwingung ist nach 360° vollendet. Im Gegensatz zu Rotationsversuchen, in denen in jedem Messpunkt eine konstante Scherrate (und γ) vorliegt und somit stationäre Bedingungen herrschen, ändern sich diese Größen im Oszillationstest periodisch. Als Funktion wird hier also keine konstante, sondern eine sinusförmige $\gamma(t)$ -Kurve vorgegeben (Gleichung (2.26)).

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin \omega t \quad (2.26)$$

Die Deformationsamplitude γ_A [%] und die Schwingungsfrequenz, in der Regel als Kreisfrequenz ω [rad s^{-1}] angegeben, können variiert werden. Die Oszillationstests müssen allerdings im LVE-Bereich durchgeführt werden, so dass eine obere Grenze für γ existiert. Als Antwort der Probe wird eine $\tau(t)$ -Kurve erhalten, die abhängig von der Art der Substanz ist und um den Phasenverschiebungswinkel δ zur Vorgabekurve verschoben sein kann (2.27).

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (2.27)$$

τ_A kennzeichnet die Schubspannungsamplitude.

Bei idealelastischen Substanzen gilt das Hooke'sche Gesetz (2.28).

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \text{const.} \quad (2.28)$$

Daher verläuft die $\tau(t)$ -Kurve in Phase mit der $\gamma(t)$ -Kurve und der Phasenverschiebungswinkel δ beträgt 0° . Die $\dot{\gamma}(t)$ -Kurve hingegen, als zeitliche Ableitung von $\gamma(t)$, verläuft als Cosinus-Kurve und ist um 90° verschoben.

Der Schubmodul aus den Oszillationsversuchen wird mit einem Stern (*) gekennzeichnet und wird „komplexer Schubmodul“ genannt, um ihn von dem Schubmodul abzugrenzen, der aus stationären Versuchsbedingungen erhalten wird. Dies gilt auch im Folgenden für die komplexe Viskosität η^* .

Idealviskose Flüssigkeiten verhalten sich im LVE-Bereich nach dem Newton'schen Gesetz (2.29).

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \text{const.} \quad (2.29)$$

In diesem Fall ist die $\tau(t)$ -Kurve in Phase mit der $\dot{\gamma}(t)$ -Kurve, aber um $\delta = 90^\circ$ zur $\gamma(t)$ -Kurve verschoben. Wenn $\gamma(t)$ als Sinusfunktion vorgegeben ist, verlaufen $\tau(t)$ und $\dot{\gamma}(t)$ also als Cosinus-Funktion.

Bei viskoelastischen Substanzen liegt der Phasenverschiebungswinkel δ der $\gamma(t)$ - und $\tau(t)$ -Kurve zwischen den beiden Extremen $\delta = 0^\circ$ für idealelastisches und $\delta = 90^\circ$ für idealviskoses Verhalten.

Als Ergebnis werden von der Rheometer-Software Parameter wie $\tan \delta$, η^* oder G^* ausgegeben. G^* als komplexe Größe wird allerdings als dessen Real- und Imaginärteil G' und G'' dargestellt.

G' bezeichnet den Speichermodul (Gleichung (2.30)) und repräsentiert das elastische und damit reversible Deformationsverhalten der Probe. „Er gilt als Maß für die während des Scherprozesses in der Substanz gespeicherte Deformationsenergie“ [53 S. 154].

$$G' = \left(\frac{\tau_A}{\gamma_A} \right) \cdot \cos \delta \quad (2.30)$$

Der Verlustmodul G'' (Gleichung (2.31)) repräsentiert das viskose und somit das irreversible Deformationsverhalten der Probe und gilt als „Maß für die während des Scherprozesses im Probenmaterial verbrauchte“ und damit „verlorene Deformationsenergie“ [53 S. 154].

$$G'' = \left(\frac{\tau_A}{\gamma_A}\right) \cdot \sin \delta \quad (2.31)$$

Der komplexe Schubmodul G^* (2.32) beinhaltet somit die gesamten viskoelastischen Eigenschaften der Probe.

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2.32)$$

Der Parameter $\tan \delta$ wird auch Verlustfaktor genannt und ist nach Gleichung (2.33) definiert.

$$\tan \delta = G''/G' \quad (2.33)$$

Der Real- und Imaginärteil der komplexen Viskosität haben wesentlich weniger Bedeutung in der Praxis. Hier repräsentiert η' das viskose und η'' das elastische Verhalten. Üblicherweise wird der Betrag von η^* angegeben, der nach Formel (2.34) mit dem komplexen Schubmodul G^* verknüpft ist.

$$|G^*| = \omega \cdot |\eta^*| \quad (2.34)$$

2.2.7.2 Zeittest

Bei einem Zeittest werden die (Deformations-)Amplitude, die Kreisfrequenz und die Temperatur konstant gehalten. Veranschaulicht mit dem Zwei-Platten-Modell bedeutet dies, dass die Platte immer um denselben Winkel φ ausgelenkt wird und für eine Schwingung immer dieselbe Zeit benötigt.

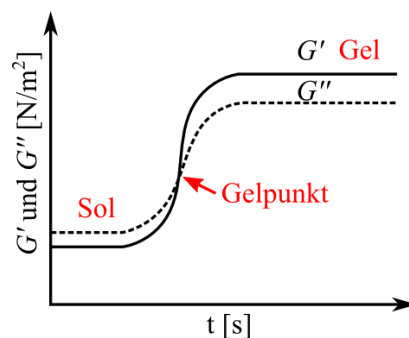


Abbildung 12: Skizze eines exemplarischen Zeittests, bei dem Strukturen aufgebaut werden.

Der Zeittest wird verwendet, um den zeitlichen Ab- oder Aufbau von Strukturen zu beobachten. Konkret in dieser Arbeit wird der Test durchgeführt, um den Aufbau des Polymernetzwerkes zu verfolgen. Als Ergebnis werden G' und G'' oder auch $\tan \delta$ als Funktion der Zeit erhalten (Abbildung 12). Zu Beginn dominiert in der Regel das viskose Verhalten mit $G'' > G'$, weil sich noch kein Netzwerk gebildet hat, sondern nur vereinzelte, nicht zusammenhängende

Oligomere. Hier wird von einem „Sol“ gesprochen. Mit zunehmender (Polymerisations-)Zeit jedoch nimmt der Wert des Speichermoduls G' zu und übersteigt schließlich den Verlustmodul G'' . Dieser Zustand ($G' > G''$) wird als „Gel“ bezeichnet. Ein Gel „ist ein kohärentes System aus mindestens zwei Komponenten, das charakteristische mechanische Eigenschaften eines Festkörpers aufweist und in dem sich sowohl die dispergierte Komponente als auch das Dispersionsmittel kontinuierlich über das gesamte System erstrecken“ [55]. Die Vernetzung ist hier so weit fortgeschritten, dass sich ein zusammenhängendes Polymergerüst gebildet hat, das sich vom Rand des Rheometerbechers bis zur Messgeometrie erstreckt (vgl. *Perkolationstheorie* [56]). Der Schnittpunkt, an dem $G' = G''$ und $\tan \delta = 1$ ist, wird als Gelpunkt bezeichnet.

2.2.7.3 Frequenztest

Der Frequenztest liefert wichtige Aussagen über die Art des Polymernetzwerkes. Es kann chemische oder physikalische Bindungen aufweisen oder aus „Entanglements“ (Verschlaufungen) bestehen.

Bei einem Frequenztest wird bei konstanter Amplitude γ_A , aber mit zunehmender Kreisfrequenz ω gemessen. Die Platte bzw. der Messkörper werden dabei immer um denselben Winkel φ bzw. dieselbe Strecke s ausgelenkt. Nur die Zeit, mit der die Strecke zurückgelegt wird, wird immer kürzer (die Platte schwingt mit zunehmender Frequenz immer schneller hin und her). Als Ergebnis werden G' und G'' als Funktion von ω erhalten.

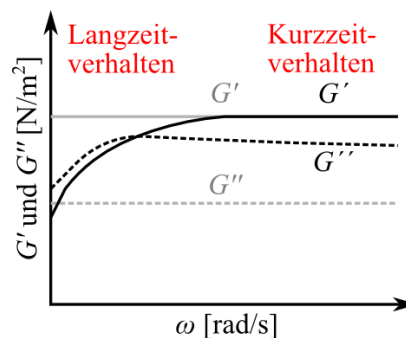


Abbildung 13: Skizze eines Frequenztests. Ein temporäres Netzwerk (schwarz) unterscheidet sich von einem permanent verknüpften Netzwerk (grau) im Langzeitverhalten ($\omega \rightarrow 0$). Für hohe Winkelgeschwindigkeiten (Kurzzeitverhalten) läuft der Speichermodul G' einem Plateauwert entgegen. Ein permanentes Netzwerk zeigt einen frequenzunabhängigen Verlauf der Moduln.

Anhand der Kurvenverläufe von G' und G'' kann zwischen einem unvernetzten, temporären oder permanent vernetzten Netzwerk unterschieden werden. Sowohl bei einem unvernetzten als auch bei einem temporär vernetzten Polymer nimmt der Speichermodul G' zu kleinen Frequenzen hin ab. Der Abfall erfolgt bei unvernetzten Polymeren aber wesentlich stärker. Die

Ursache liegt darin, dass mit kleiner werdender Frequenz die Beobachtungszeit länger wird (die Dauer des Messpunktes verlängert sich, da die Frequenz die reziproke Zeit ist). Das System hat Zeit auf die auferlegte Deformation zu reagieren, indem physikalische Bindungen oder Verschlaufungen gelöst und spannungsfrei an anderer Stelle wieder aufgebaut werden. So werden Spannungen innerhalb der Struktur abgebaut und der Modul sinkt. Der Verlustmodul G'' sinkt in der Regel nicht so stark ab und übersteigt schließlich den Speichermodul G' . Aus dem Schnittpunkt lässt sich die Relaxationszeit λ_R bestimmen. Bei großen Frequenzen ist $G' > G''$. Hier dominieren die elastischen Eigenschaften. Da die Beobachtungszeit sehr kurz ist, hat das System keine Zeit durch Lösen von Bindungen Spannungen abzubauen.

Permanent verknüpfte Netzwerke zeigen frequenzunabhängige Moduln. Bei einem chemisch vernetzten Polymer können sich keine Bindungen lösen und zum Spannungsabbau beitragen. Daher verlaufen beide Moduln über den gesamten Frequenzbereich konstant.

2.2.7.4 Amplitudentest

Der Amplitudentest ist einer der wichtigsten rheologischen Tests, weil er die Bestimmung der Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs (LVE-Bereich) ermöglicht. Sämtliche Oszillations- und Relaxationstests werden im LVE-Bereich durchgeführt, da nur hier die Gesetze nach Newton, Hooke und deren abgeleitete Modelle gelten. Außerhalb dieses Bereichs werden die Grundgesetze der Rheologie verlassen. Die Struktur der Probe kann irreversibel deformiert oder gar vollständig zerstört werden. Für den nicht-linearen Bereich stehen andere, mathematisch komplexere Gesetze und Modelle zur Verfügung, die für diese Arbeit aber nicht relevant sind.

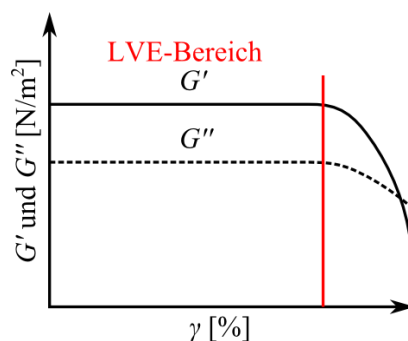


Abbildung 14: Skizze eines Amplitudentests. Der rote Strich markiert die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs.

Bei einem Amplitudentest wird bei konstanter Kreisfrequenz ω die Amplitude γ_A variiert. Die Strecke s und der Auslenkwinkel φ werden von Messpunkt zu Messpunkt immer größer, nur die Zeit, mit der die Strecke zurückgelegt wird, bleibt gleich. Als Ergebnis werden G' und G''

als Funktion von γ erhalten. Sowohl der Speicher- als auch der Verlustmodul laufen zu Beginn konstant. Der Punkt, an dem die Moduln sinken, wird als Grenze des LVE-Bereichs bezeichnet. Ab hier kommt es zu irreversiblen Deformationen und Netzwerkzerstörung. Es genügt, wenn einer der beiden Moduln von der Gerade abweicht. Die Größe des LVE-Bereichs ist charakteristisch für das untersuchte Material. Ein steifer, spröder Festkörper lässt sich nur in einem sehr kleinen Bereich reversibel deformieren ($\gamma_L \leq 1\%$), während die Grenze bei einigen Gummi-Proben über 1000 % reichen kann.

Amplitudentests sind frequenzabhängig. Mit höherer Frequenz werden die Werte für G' und G'' größer und der LVE-Bereich kleiner, da das Polymergerüst unflexibler und somit steifer und spröder wird.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wird daher immer eine Kreisfrequenz von $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ gewählt. Dies gilt auch für den Zeittest. Es ist zu beachten, dass Messungen bei dieser Frequenz nicht dem Ruilverhalten der Probe entsprechen. Um dieses zu untersuchen, sind Frequenzen von $\omega \leq 0,01 \text{ rad s}^{-1}$ erforderlich.

2.2.8 Dehnrheologische Größen und Poisson-Zahl

Neben der Scherrheologie spielt die Dehnrheologie eine große Rolle. Sie kommt in Experimenten im Zentrifugalfeld (Spinning Drop), aber auch im linearen Scherfeld (Strömungszelle) zum Tragen. Wichtige materialcharakteristische Größen sind der Dehn- bzw. Elastizitätsmodul E und die Poisson-Zahl ν , die im Folgenden näher erläutert werden.

Der Elastizitätsmodul oder auch Young-Modul⁴ E ist eine Materialkonstante und wird aus Zugversuchen ermittelt. Dabei wird das Material einer Zugspannung σ_{Zug} [Pa] ausgesetzt und die resultierende Dehnung ε_D [%] gemessen. E wird aus der konstanten Steigung des Spannungs-/Dehnungs-Diagramms im LVE-Bereich erhalten (2.35).

$$\sigma_{Zug} = E \cdot \varepsilon_D \quad (2.35)$$

Der E-Modul ist ein Maß für die Kraft, die zur Deformation einer Substanz benötigt wird. Je höher der Modul ist, desto mehr Widerstand setzt die Probe der Verformung entgegen. Naturgummi lässt sich vergleichsweise leicht deformieren und besitzt daher nur einen geringen E-Modul von 0,1-1 MPa. Diamant mit einem Elastizitätsmodul von 1200 GPa hingegen, lässt sich nur mit größtem Kraftaufwand verformen [53 S. 99f.].

⁴ Nach Thomas Young, im englischen Young's modulus.

Der Elastizitätsmodul ist über die Poisson-Zahl ν nach Gleichung (2.36) mit dem Schubmodul G verknüpft.

$$E = 2 \cdot G(1 + \nu) \quad (2.36)$$

Die Dehn- und Schermoduln können somit ineinander umgerechnet werden, wenn die Poisson-Zahl bekannt ist.

Die Poisson-Zahl oder Querkontraktionszahl ν ist ebenfalls eine materialspezifische Größe und gibt das Verhältnis der Querdehnung zur Längsdehnung an (2.37).

$$\nu = -\frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (2.37)$$

Hierbei bezeichnen d und l die ursprüngliche Dicke und Länge und Δd und Δl die Änderung nach Krafteinwirkung, wobei positive Δ -Werte eine Zu- und negative Werte eine Abnahme kennzeichnen. Als dimensionslose Größe kann die Poisson-Zahl Werte zwischen 0 und 0,5 annehmen. Stoffe mit diesen Poisson-Zahlen weisen bei Längsdehnung eine Querkontraktion auf, wobei niedrige Werte bei spröden und hohe Werte bei dehnbaren Materialien vorkommen [53 S. 101]. Poisson-Zahlen von $\nu = 0,5$ werden für volumeninkompressible Stoffe erhalten. Die Volumenzunahme durch Dehnung der Länge, wird hier durch Stauchung der Breite ausgeglichen. Unterhalb dieses Wertes kann es zu Volumenänderung kommen, wobei bei einem Wert von $\nu = 0$ die Längsdehnung keinen Einfluss auf die Änderungen in den anderen Richtungen hat. Negative Poisson-Zahlen kommen eher selten vor. Diese Materialien werden als auxetisch bezeichnet und zeigen bei Längsdehnung eine Querdehnung.

Im zweidimensionalen Bereich kann die Poisson-Zahl Werte zwischen -1 und +1 annehmen [57]. Hier entspricht ein Wert von +1 einem oberflächeninkompressiblen Material. Negative Poisson-Zahlen werden bei gefalteten Membranen beobachtet [58]. Durch das Dehnen in der Länge, werden die Falten geglättet und tragen somit zu einer Dehnung in der Breite bei.

2.2.9 Zweidimensionale Größen

Da sämtliche Relaxations- und Oszillationsversuche mit der 2D-Geometrie durchgeführt werden, ist das Einführen von zweidimensionalen Größen notwendig. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die zwischen der Wasser- und der Ölphase entstehende Membran in der Realität nicht ideal zweidimensional ist. Es handelt sich hier um eine sehr dünne Polymerschicht.

Der zweidimensionale komplexe Schub- sowie der Speicher- und Verlustmodul werden als μ^* , μ' und μ'' bezeichnet, um sie von den dreidimensionalen Größen zu unterscheiden. Die Einheit beträgt nun nicht mehr [Pa] oder $[\text{N m}^{-2}]$, sondern $[\text{N m}^{-1}]$. Das Gleiche gilt für den Relaxationsmodul, der fortan mit $\mu(t)$ gekennzeichnet ist.

Die anderen Größen, wie der zweidimensionale Elastizitätsmodul E_s , die (Membran-)Viskosität η_s und die Poisson-Zahl ν_s , werden mit einem tiefgestellten „s“ für „surface“ gekennzeichnet.

2.3 Deformations- und Orientierungsverhalten von Kapseln im Scherfeld

Das Verhalten von Mikrokapseln im linearen Scherfeld ist höchst komplex und nichtlinear, denn die Bewegung des Fluids und die mechanischen Eigenschaften des Partikels werden durch unterschiedliche Referenzsysteme repräsentiert. Barthès-Biesel [59; 60; 61; 62] sowie Barthès-Biesel und Rallison [63] und Barthès-Biesel und Sgaier [64] entwickelten jedoch ein einfaches Modell, mit dem sich ursprünglich sphärische Kapseln beschreiben lassen. Mit Hilfe einer Störungstheorie wird im Fall sehr kleiner Deformationen eine analytische Lösung erzielt. Der Bereich großer Deformationen kann nur numerisch gelöst werden. Ellipsoide Partikel unterscheiden sich signifikant von sphärischen Kapseln und werden deshalb getrennt betrachtet.

2.3.1 Sphärische Kapseln – Theorie kleiner Deformationen

Im Modell von Barthès-Biesel wird eine sphärische Kapsel mit sehr dünner Membran betrachtet, die eine inkompressible, Newton'sche Flüssigkeit der Viskosität η_i umschließt und in einer inkompressiblen, Newton'schen Flüssigkeit der Viskosität η_a suspendiert ist. Die Membran besteht aus einem isotropen, inkompressiblen Material vernachlässigbarer Biegesteifigkeit, das durch den Elastizitätsmodul E_s charakterisiert wird. Wird die Kapsel einem linearen Scherfeld der Scherrate $\dot{\gamma}$ ausgesetzt, deformiert sie sich zu einem Ellipsoid mit der Längsachse L und der Querachse B und orientiert sich in einem Winkel θ zu den Strömungslinien (Abbildung 15), während die Membran um das Innere der Kapsel rotiert. Die viskosen Kräfte des äußeren Fluids und die elastischen (Rückstell-)Kräfte der Kapselmembran stehen dabei im Gleichgewicht. Die Reynoldszahl wird in Bezug auf die Partikelgröße als klein angenommen und Auftriebseffekte werden vernachlässigt. Für die Bewegung der Fluide gelten die Stokes-Gleichungen [59].

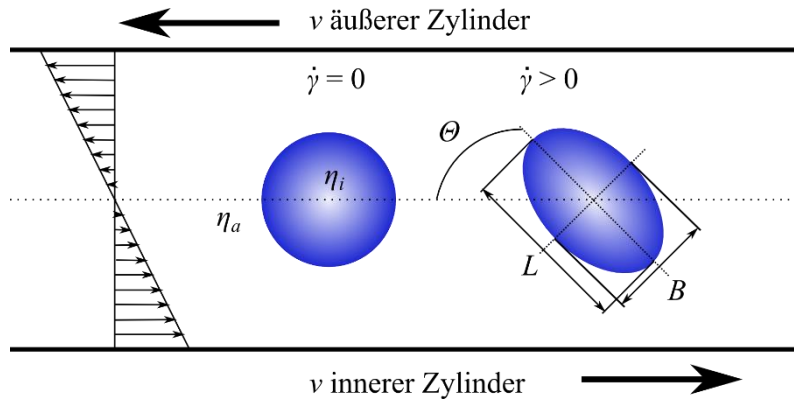


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Mikrokapsel im laminaren Scherfeld. Unter dem Einfluss von Scherkräften deformiert sich eine anfänglich sphärische Kapsel zu einem Ellipsoid mit den Achsen L und B und orientiert sich in einem Winkel Θ zum Strömungsfeld. Die Dichten ρ der inneren und äußeren Phase sind gleich. Das Scherfeld wird durch die entgegengesetzte Rotation zweier Zylinder unterschiedlicher Radien erzeugt.

Die Deformation der Kapseln wird durch den Taylor-Parameter⁵ D ausgedrückt, der das Verhältnis der Längs- und Querachse wiedergibt.

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (2.38)$$

Das Verhältnis aus deformierenden und rückstellenden Kräften ist als dimensionslose Kapillarzahl Ca definiert.

$$Ca = \frac{\eta_a \cdot r \cdot \dot{\gamma}}{E_s} \quad (2.39)$$

Hierbei gibt r den Radius der undeformierten Kapsel bei Scherrate $\dot{\gamma} = 0$ an.

Verschiedene Membranstoffgesetze stehen zur Verfügung, um die rheologischen Eigenschaften der Kapselhülle zu beschreiben. Das Deformations-, Orientierungs- und Bruchverhalten wird maßgeblich davon beeinflusst [57]. Alle Gesetze beruhen auf der Annahme einer quasi-zweidimensionalen Membran, die es erlaubt, die dreidimensionalen Spannungen durch zweidimensionale Spannungen T zu ersetzen, die wiederum in die Hauptspannungen T_{11} und T_{22} aufgeteilt werden. Wird nun ein Membranelement betrachtet (Abbildung 16), deren Längen im Ausgangszustand mit dX_1 und dX_2 bezeichnet werden und mit dem deformierten Zustand nach einer Zeit t verglichen, können die Dehnungsverhältnisse λ_1 und λ_2 nach Gleichung (2.40) definiert werden [60].

⁵ Die Bezeichnung geht auf die Arbeiten von Taylor im Jahre 1934 zurück.

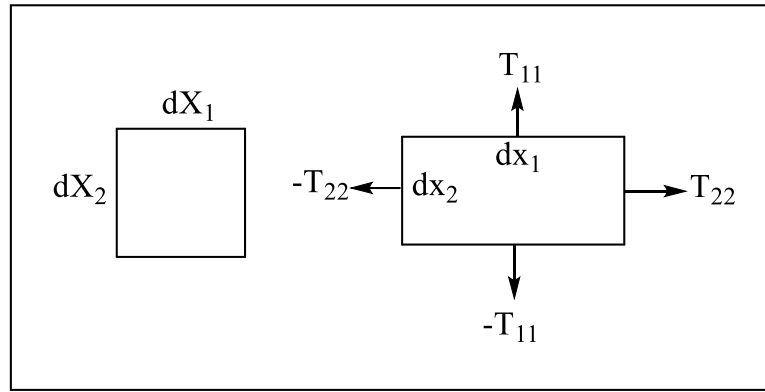


Abbildung 16: Deformation eines Membranelements. Skizze nach [60].

$$\lambda_1 = \frac{dx_1}{dX_1}, \quad \lambda_2 = \frac{dx_2}{dX_2} \quad (2.40)$$

Hierbei bezeichnen dx_i und dX_i die Längen des Membranelements im deformierten Zustand zum Zeitpunkt t . Die Hauptspannungen sind eine Funktion dieser Dehnungsverhältnisse und der Dichte der Formänderungsenergie w [63], die für das entsprechende Gesetz berechnet wird.

$$T_i = \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2} \cdot \lambda_i \frac{\partial w}{\partial \lambda_i}, \quad i = 1, 2 \text{ (keine Summation)} \quad (2.41)$$

- **Hooke**

Zur Beschreibung linear elastischen Verhaltens wird das Hooke'sche Gesetz herangezogen, dass auf den Bereich kleiner Deformationen beschränkt ist.

$$T_{11} = \frac{E_s [\lambda_1^2 - 1 + \nu_s (\lambda_2^2 - 1)]}{2(1 - \nu_s^2)} \quad (2.42)$$

Der Ausdruck für T_{22} kann durch Austauschen der Indices erhalten werden [60]. Aus obiger Funktion wird folgende Gleichung für die Deformation eines Hooke'schen Materials erhalten.

$$D = \frac{5(2 + \nu_s)}{2} \cdot Ca = \frac{5(2 + \nu_s)}{2} \cdot \frac{\eta_a \cdot r \cdot \dot{\gamma}}{E_s} \quad (2.43)$$

Gleichung (2.43) enthält zwei unbekannte Parameter: den Elastizitätsmodul E_s und die Poisson-Zahl ν_s . Die beiden Größen sind über den zweidimensionalen Schermodul miteinander verknüpft.

$$E_s = 2\mu(1 + \nu_s) \quad (2.44)$$

Die Poisson-Zahl nimmt für oberflächeninkompressible Membranen den Wert $\nu_s = 1$ an.

- **Mooney-Rivlin**

Das Mooney-Rivlin-Gesetz [65; 66] wird zur Beschreibung von Elastomeren verwendet [62] ((2.45)). Es beschreibt den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung. Die Membran wird hier als eine dünne, homogene und isotrope Schicht eines dreidimensionalen Elastomers angesehen, das volumeninkompressibel ($\nu_s = 0,5$) ist.

$$T_{11} = \frac{E_s}{3\lambda_1\lambda_2} \left\{ \Psi \left[\lambda_1^2 - \frac{1}{(\lambda_1\lambda_2)^2} \right] + \Psi' \left[(\lambda_1\lambda_2)^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right] \right\} \quad (2.45)$$

Die Koeffizienten Ψ und Ψ' stehen durch $\Psi + \Psi' = 1$ in Zusammenhang, wobei der Koeffizient Ψ' das Maß an Scherentfestigung (*shear softening*) ausdrückt und $\Psi' = 0$ einem neo-Hooke'schen Material entspricht [60; 62]. Der Young-Modul E_s setzt sich aus dem Produkt des dreidimensionalen Elastizitätsmoduls E und der Membrandicke $d_{Membran}$ zusammen.

$$E_s = E \cdot d_{Membran} \quad (2.46)$$

Im Bereich kleiner Deformationen ist das Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung linear, wodurch sich folgender einfacher Zusammenhang zwischen D und E_s ergibt ((2.47)).

$$D = \frac{25}{4} \cdot Ca = \frac{25}{4} \cdot \frac{\eta_a \cdot r \cdot \dot{\gamma}}{E_s} \quad (2.47)$$

- **Skalak**

Das Skalak-Gesetz [67] beschreibt die Elastizität von roten Blutkörperchen ((2.48)). Es berücksichtigt den Widerstand gegen Flächenveränderungen, der durch die Lipiddoppelschicht gegeben ist und durch den Modul A_s repräsentiert wird ($A_s \gg E_s$).

$$T_{11} = E_s \frac{\lambda_1}{4\lambda_2} (\lambda_1^2 - 1) + A_s \lambda_1 \lambda_2 [(\lambda_1 \lambda_2)^2 - 1] \quad (2.48)$$

Der Ausdruck für die Deformation D enthält somit zwei unbekannte Parameter ((2.49)).

$$D = \frac{5 \left(3 \frac{A_s}{E_s} + 2 \right)}{4 \left(\frac{A_s}{E_s} + \frac{1}{2} \right)} \cdot Ca \quad (2.49)$$

Für sehr kleine Deformationen gehen das Mooney-Rivlin- und das Skalak-Gesetz in das lineare Hooke'sche über [57]. Daher wird zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls das Mooney-Rivlin-Gesetz herangezogen. Hier kann E_s direkt aus der Steigung von D nach $\dot{\gamma}$ im linearen Bereich ermittelt werden, ohne die Parameter ν_s und A_s zu kennen.

- **Viskoelastische Membranen**

Wenn eine Membran viskose Eigenschaften aufweist, muss der viskose Beitrag T^v zu dem elastischen addiert werden. Das viskoelastische Verhalten entspricht dem Kelvin-Voigt Modell.

$$T_{11}^v = 2\eta_s \frac{\partial \lambda_1 / \partial t}{\lambda_1} \quad (2.50)$$

Bei signifikanter Membranviskosität η_s strebt D asymptotisch einem Grenzwert D_∞ entgegen.

$$D_\infty = \frac{5Ca}{2\beta} \quad (2.51)$$

Der Parameter β ist dabei wie die Deborah-Zahl für viskoelastische Fluide definiert (Gleichung (2.52)) [64].

$$\beta = \frac{\eta_s \dot{\gamma}}{E_s} \quad (2.52)$$

Neben der Deformation D wird auch der Orientierungswinkel Θ maßgeblich von den Membraneigenschaften beeinflusst. Die Störungstheorie erster Ordnung sagt für Kapseln mit rein elastischen Membranen einen konstanten Winkel von $\Theta = 45^\circ$ zu den Strömungslinien voraus. In zweiter Ordnung und in numerischen Studien von Pozrikidis wird eine Abnahme des Orientierungswinkels mit zunehmender Scherrate postuliert [59; 68]. Für viskoelastische Membranen nimmt der Winkel mit zunehmender Scherrate von 45° auf 0° ab. Bei rein viskosen Membranen oszilliert der Winkel von $+45^\circ$ bis -45° .

Ebenso hat das Viskositätsverhältnis λ zwischen innerer und äußerer Phase ((2.53)) einen Einfluss auf das Deformations- und Orientierungsverhalten einer Mikrokapsel. Mit

zunehmendem Viskositätsverhältnis λ neigt sich die Kapsel immer weiter in Richtung der Strömungslinien.

$$\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_a} \quad (2.53)$$

2.3.2 Nicht-sphärische Kapseln

Das Deformations- und Orientierungsverhalten von sphärischen Kapseln ist nur sehr begrenzt für Erythrozyten anwendbar. Rote Blutkörperchen können eher als ein Ellipsoid betrachtet werden, das in der Mitte eingedellt ist. Ein Modell, das anfänglich nicht-sphärische Kapseln beschreibt, ist daher sinnvoller, um das Verhalten von Erythrozyten zu erklären.

Keller und Skalak [69] entwickelten bereits 1982 eine Theorie über die Bewegungsdynamik eines starren Ellipsoids im Scherfeld unter dem Einfluss des Viskositätsverhältnisses λ und den Abmessungen des Partikels. Für große Viskositätsverhältnisse rotiert die Kapsel wie ein starrer Körper um die eigene Achse. Diese Bewegung wird als *flipping* oder *tumbling* (Taumeln) bezeichnet und ist durch eine wiederkehrende Abnahme des Orientierungswinkels von $+90^\circ$ auf -90° gekennzeichnet (Abbildung 17) [70; 71].

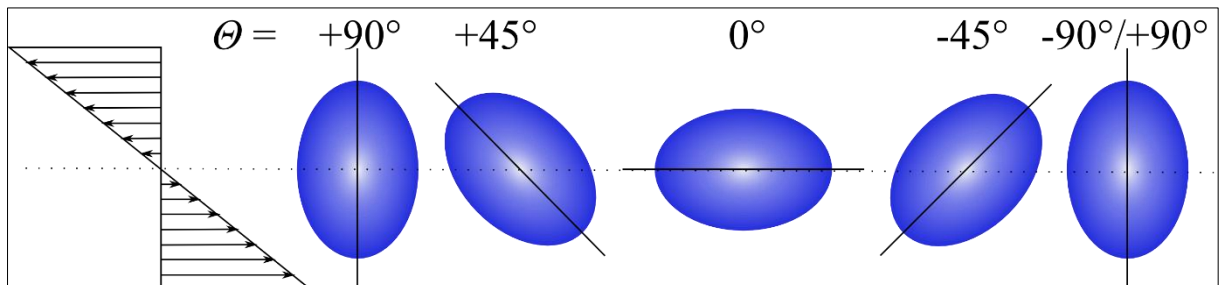


Abbildung 17: Schematische Darstellung einer elliptischen Kapsel während des Taumelns. Der Orientierungswinkel Θ nimmt kontinuierlich von $+90^\circ$ bis -90° ab, was einer halben Rotation der Kapsel um die eigene Achse entspricht.

Für kleine Viskositätsverhältnisse wird eine stationäre Orientierung des Partikels erreicht und die Membran rotiert um das Innere der Kapsel. Die Membranrotation kann bildlich wie die Bewegung einer Panzerkette aufgefasst werden und wird deshalb auch als *tank-treading* [23; 72] (Panzerkettenrotation) bezeichnet. Der Übergang von dem einen in den anderen Zustand wird für eine entsprechende Geometrie des Ellipsoids durch einen kritischen Wert von λ erzielt. Nachteile der Theorie sind die Vernachlässigung der elastischen Eigenschaft der Membran, Energie zu speichern, die Annahme einer starren Kapselhülle und die Unabhängigkeit der Bewegungsmodi von der Scherrate. So umschließt die Theorie nicht die experimentell

beobachteten Oszillationen von nicht-sphärischen Kapseln [43; 71; 73; 74; 75] und Erythrozyten [76; 77] während der *tank-treading* Bewegung, das sogenannte *Schwingen* (swinging) (Abbildung 18). Beim Schwingen oszilliert der Anstellwinkel Θ um positive Werte, während die Membran um den Kapselkern rotiert.

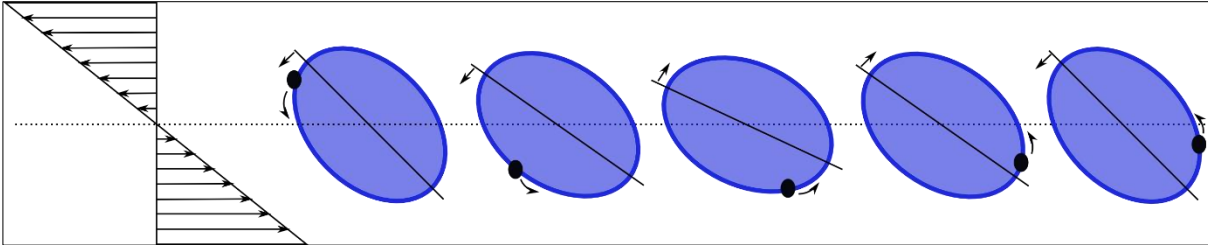


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Kapsel während des Schwingens. Während die Membran um das Innere der Kapsel rotiert, oszilliert sie um einen mittleren Orientierungswinkel. Die *tank-treading*-Bewegung ist durch die Markierung eines Membranelements verdeutlicht (schwarzer Punkt).

Skotheim und Secomb [78] und Abkarian et al. [76] erweiterten die Theorie, indem sie das Formgedächtnis (*shape memory*) der Erythrozyten mit einbezogen. Das von Fischer [79] experimentell gefundene Phänomen beschreibt die Fähigkeit eines roten Blutkörperchens, nach auferlegter Deformation wieder in den Ausgangszustand zurückzukehren. Die Membranelemente, die den Rand oder die Vertiefung bilden, nehmen diese Position auch nach der Deformation (im Ruhezustand) wieder ein. Die Oszillationen können somit durch die periodische Verspannung der Membran während der Panzerkettenrotation erklärt werden. Es wird angenommen, dass die Membran im Ruhezustand nicht vorgespannt ist. Ein Membranelement bewegt sich dann durch die Membranrotation aus seiner energetisch günstigen Grundposition weg (z. B. vom Rand zur Mitte). Dabei wird es gespannt und speichert Energie. Aufgrund der Symmetrie des Partikels erreicht es nach einer halben und einer vollständigen Rotation wieder den Grundzustand und damit ein Energieminimum. Dieses periodische Durchlaufen eines Membranelements von Energiemaxima und -minima bewirkt eine Oszillation des Orientierungswinkels. Die *tank-treading*-Kreisfrequenz (ω_{TT}) und die Oszillationskreisfrequenz (ω_{osc}) stehen dabei in folgender Beziehung ((2.54)) [74; 76; 80].

$$\omega_{TT} = \frac{\omega_{osc}}{2} \quad (2.54)$$

Während einer Membranrotation oszilliert der Partikel somit zweimal um einen mittleren Anstellwinkel. Für sphärische Kapseln wird während der Membranrotation keine Oszillation beobachtet, weil die einzelnen Membranelemente äquivalent sind (*steady tank-treading*).

An dieser Stelle muss betont werden, dass auch Vesikel Schwingungen ausführen [81; 82; 83], die aber von den eben erwähnten abzugrenzen sind. Hier schwingt das Vesikel um den mittleren Winkel $\Theta = 0^\circ$, folglich nimmt Θ auch negative Werte an. Diese Schwingungen, auch *vacillating breathing* [82; 84] oder *trembling* [81] genannt, haben einen anderen Hintergrund. Aufgrund der fehlenden Scherelastizität kann nicht das Formgedächtnis für die Oszillationen verantwortlich sein. Sie werden stattdessen durch das ständige Auf- und Abblähen („breathing“) des Vesikels hervorgerufen, das durch eine periodische Zu- und Abnahme der Längs- und Querachse gekennzeichnet ist.

Die Theorie von Skotheim und Secomb beinhaltet auch den scherinduzierten Übergang vom Taumeln ins Schwingen, was kurz darauf auch durch numerische Simulation von Sui et al. bestätigt wurde [85]. Bei kleinen Scherraten reicht die hydrodynamische Kraft des Scherflusses nicht aus, um eine Membranrotation zu erwirken. Folglich taumelt die Kapsel wie ein Festkörper. Erst bei hohen Scherraten kann die Membran über die Energiebarriere hinweg bewegt werden und das *tank-treading* einleiten. Der Übergang erfolgt über ein *intermittent regime*, bei dem „eine Reihe von Schwingungen periodisch durch eine Taumelbewegung unterbrochen wird“ [78]. Obwohl die Theorie von Skotheim und Secomb viele experimentell beobachtbare Phänomene beschreibt, vernachlässigt sie die Deformierbarkeit des Partikels. Diese wird in den numerischen Studien von Sui et al. [86] und Bagchi und Kalluri [70] berücksichtigt. Letztere stellen den direkten Zusammenhang zwischen den Formoszillationen und den Oszillationen des Orientierungswinkels her, der auch experimentell gefunden wurde [71; 74; 87]. So wird das Taumeln und Schwingen von Oszillationen der Deformation D begleitet, wobei im Übergangsbereich zwischen den beiden Modi die Deformationsamplituden am größten sind. Kessler et al. [88; 89] kombinierten die Abhängigkeit der Bewegungsmodi von der Scherrate und dem Viskositätsverhältnis in einem Phasendiagramm. In ihren numerischen Simulationen verknüpfen sie auch die Bewegung eines Membranelements mit dem Orientierungswinkel. In der Literatur werden darüber hinaus die Einflüsse der Membranviskosität [90; 91], der Biegesteifigkeit [92; 93; 94; 95] und der anfänglichen Form des Partikels (oblat, prolat, bikonkav) [85; 86; 96; 97; 98] auf das Deformations- und Orientierungsverhalten diskutiert. Demnach begrenzt eine erhöhte Biegesteifigkeit die Kapsel-deformation und das Ausbilden von spitzen Enden bei hohen Scherraten, während eine Variation der Membranviskosität, ähnlich wie die des Viskositätsverhältnisses λ , den Übergang vom Taumeln ins Schwingen herbeiführen kann. Ein Vergleich von oblaten und prolaten Partikeln offenbart, dass die kritische Kapillarzahl, bei der dieser Übergang stattfindet, für oblate Kapseln kleiner ist. Dupont et al. [97; 98] untersuchten zusätzlich die Dynamik von

oblaten und prolaten Kapseln, wenn die Rotationsachse des Ellipsoids nicht in der Scherebene liegt. Hier werden dann noch ganz andere Bewegungen wie das *rolling* [99] und *wobbling* gefunden. Diese Bewegungsmodi spielen in dieser Arbeit aber keine Rolle, weil Bewegungen außerhalb der Scherebene nicht einzusehen sind.

2.3.3 Falteninstabilitäten

Das komplexe Verhalten von Mikrokapseln im Scherfeld wird von einem weiteren Phänomen begleitet: der scherinduzierten Faltenbildung. A. Walter [74] beobachtete das Auftreten von Falten erstmalig bei Polyamid- und Polysiloxan-Kapseln. Sie bildeten sich während der Scherung parallel zur geneigten Längsachse der Kapsel. Ähnliche Falten werden in einer numerischen Simulation von Lac et al. [100] bei kleinen Kapillarzahlen unterhalb eines kritischen Wertes, Ca_L , beobachtet ($Ca < Ca_L$). Die Entstehung wird auf negative Spannungen in der Nähe des Kapseläquators zurückgeführt, die zu einer Kompression der Membran führen. Die Membran folgt hierbei dem neo-Hooke'schen Gesetz und die Biegesteifigkeit wird vernachlässigt. Während für mittlere Werte der Kapillarzahl ($Ca_L < Ca < Ca_H$) keine negativen Spannungen und Falteninstabilitäten auftreten, können bei Werten über der kritischen Kapillarzahl Ca_H keine stabilen Kapselformen erhalten werden. Kurz vor Versagen der numerischen Simulation werden Formen mit ausgeprägten Spitzen beobachtet. Negative Spannungen treten genau in diesen Spitzen auf und führen dort zu Falten. Foessel et al. [101] ergänzten, dass die Faltenbildung vom Viskositätsverhältnis abhängt. Sehr viskose Kapseln, über einem kritischen Wert λ_c , zeigen über die gesamte Breite von Ca Falten. Die Faltenbildung kann allerdings verhindert werden, wenn die Kapsel durch einen inneren, z. B. durch Osmose hervorgerufenen Druck vorgespannt wird, der die negativen Spannungen kompensiert [102] [100]. Außerdem ist das Auftreten von Falten stark von der Biegesteifigkeit abhängig. Während eine ausgeprägte Membranviskosität Faltenbildung fördert, vermindert eine zunehmende Biegesteifigkeit die Zahl der Falten bzw. unterbindet das Knittern der Membran vollständig [90; 93]. Eine Abschätzung der Biegesteifigkeit für Polysiloxan-Kapseln gelang Finken und Seifert [103] durch Ermitteln der Wellenzahl und -länge der Falten. Eine relativ neue Methode zur Bestimmung der Biegesteifigkeit wurde von Knoche et al. [104] entwickelt, die Falten einer hängenden, makroskopischen Kapsel analysierten (*näheres hierzu im Ergebnisteil*).

Die Komplexität der scherinduzierten Faltenbildung erschwert die Analyse und Vorhersage dieser Besonderheit. Dies wird ferner durch die Beobachtungen von Koleva und Rehage [71]

deutlich. Die Faltenbildung zeigte bei den von Koleva untersuchten Polysiloxan-Kapseln zusätzlich eine Abhängigkeit vom Wassergehalt der inneren Ölphase.

2.3.4 Emulsionstropfen im Scherfeld

Emulsionstropfen stellen die einfachste Form eines Partikels im Strömungsfeld dar. Anstelle einer viskoelastischen Membran, setzt hier die Grenzflächenspannung der Deformation einen Widerstand entgegen. Die Pionierarbeit auf diesem Gebiet geht auf Taylor [105; 106] zurück, der bereits in den 30er Jahren Tropfen im Scherfeld und in Dehnströmung untersuchte. Da Emulsionstropfen in dieser Arbeit nur als Vergleich zu den verkapselten Systemen herangezogen werden, werden nur die wichtigsten Eckpunkte der Theorie erläutert.

Das Deformations- und Orientierungsverhalten ist, ähnlich wie das der Kapsel, vom Viskositätsverhältnis λ , dem Radius des Tropfens r , der Grenzflächenspannung σ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ abhängig. Die Kapillarzahl wird analog zu Gleichung (2.55) formuliert.

$$Ca_{Tropfen} = \frac{\eta_a \cdot r \cdot \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (2.55)$$

Die Deformation des Tropfens ist durch den Taylor-Parameter D gegeben (2.38) und die Flüssigkeiten der inneren und äußeren Phase sind inkompressible, Newton'sche Fluide. Für den Fall kleiner Deformationen bei geringer Scherrate wird Gleichung (2.56) nach Taylor erhalten und der Tropfen orientiert sich in einem Winkel von 45° zu den Strömungslinien⁶.

$$D = Ca_{Tropfen} \cdot \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \quad (2.56)$$

Der Term auf der rechten Seite variiert dabei nur von 1,0 – 1,187. Für einen sehr viskosen Tropfen (großes λ) sinkt der Orientierungswinkel mit zunehmender Scherrate auf $\theta = 0^\circ$ und die Deformation ist durch $D = 5/4\lambda$ gegeben. Eine erweiterte Theorie wurde von Cox aufgestellt, die zwar ebenfalls nur kleine Deformationen berücksichtigte, aber dafür für einen breiteren Bereich von Ca und λ gültig ist (2.57) [107; 108].

$$D = Ca_{Tropfen} \cdot \frac{19\lambda + 16}{(16\lambda + 16)\sqrt{1 + (19\lambda Ca/20)^2}} \quad (2.57)$$

⁶ Entspricht der Störungstheorie erster Ordnung.

Die Orientierung und das Bruchverhalten von Tropfen wurden von Rumscheidt und Mason [109] experimentell untersucht. Mit zunehmender Deformation neigt sich der Partikel weiter in Richtung der Strömungslinien. Ein Tropfen mit sehr kleinem Viskositätsverhältnis ($1,3 \cdot 10^{-4} < \lambda < 0,19$) [108] nimmt bei sehr großen Kapillarzahlen eine sigmoidale Form an. Ein Bruch kann hier erst bei extrem hohen Scherraten beobachtet werden. Dieses Verhalten wird in der *slender-body* Theorie thematisiert [110]. Die Anwesenheit von grenzflächenaktiven Substanzen kann schon bei geringeren Scherraten zu einem *tip-streaming* [111] führen. Dabei reißen winzige Tropfen an den gebogenen Spitzen ab. Für mittlere λ ($0,03 < \lambda < 2,2$) [108] werden zwei unterschiedliche Bruchmechanismen beobachtet. Der Tropfen deformiert sich entweder zu einem langen Schlauch oder wird durch eine Verjüngung in der Mitte in zwei gleich große Tropfen mit Satellitentropfchen zerrissen. Für sehr große λ ($3,8 < \lambda < 29$) [108] wird kein Bruch erzielt. Der Tropfen legt sich im Winkel von $\Theta = 0^\circ$ in Richtung der Strömung. Die Störungstheorie von Barthès-Biesel und Acrivos [112] zeigte für das Verhalten von viskosen Tropfen eine gute Übereinstimmung mit Rumscheidt und Mason. Für mittlere λ konnte das Brechen der Tropfen mit dem Störungstherm zweiter Ordnung vorausgesagt werden, allerdings stimmte es nicht quantitativ überein. Numerische Studien wurden von Rallison [113] durchgeführt, die er mit Experimenten und theoretischen Modellen verglich. In seinem Review-Artikel betonte er auch, dass für das Bruchverhalten von Tropfen auch der zeitliche Verlauf wichtig sei. Plötzliche Änderungen in der Scherrate können einen Bruch provozieren, der bei moderater Erhöhung nicht auftreten würde [111]. Zahlreiche numerische Studien mit unterschiedlichen Methoden (Boundary-Integral- [1; 114], *Volume-of-Fluid*- [115], Lattice-Boltzmann-Methode [116]) befassen sich bis heute mit diesem Thema und versuchen, das Deformations- und Orientierungsverhalten exakt zu beschreiben.

2.4 Kapseldeformation im Zentrifugalfeld

Die Spinning-Drop-Methode erlaubt es nicht nur die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten, sondern auch den Elastizitätsmodul von Kapselmembranen zu bestimmen. Wird eine Kapsel dem Zentrifugalfeld ausgesetzt, setzt anstelle der Grenzflächenspannung die Membran der Deformation einen Widerstand entgegen. Mit höherer Umdrehungsgeschwindigkeit der Kapillare wird die Membran immer stärker gedehnt und die Kapsel zu einem Ellipsoid deformiert. Für eine dünne, zweidimensionale Membran, die sich nach dem Hooke'schen Gesetz verhält, liefern Pieper, Rehage und Barthès-Biesel [117] eine analytische Lösung, mit der die mechanischen Eigenschaften der Kapselmembran bestimmt werden können.

Hierbei wird die Kapsel in einem Polarkoordinatensystem dargestellt (r, θ, ϕ) , wobei θ der Azimut- und ϕ der Meridian-Winkel sind (Abbildung 19). Der Ursprung liegt auf dem Schwerpunkt der Kapsel, wodurch jeder beliebige Punkt auf der Membran durch den Abstand r und die Winkel ϕ und θ angegeben werden kann. Die Kapsel ist mit einer inkompressiblen Flüssigkeit der Dichte ρ_i gefüllt und von einer ebenfalls inkompressiblen Flüssigkeit der Dichte ρ_a in der Kapillare umgeben ($\rho_a > \rho_i$). Mit ausreichend hoher Winkelgeschwindigkeit ω werden die Zentrifugalkräfte im Vergleich zur Gravitation sehr groß und die Kapsel zentriert sich entlang der Längsachse der Kapillare, so dass Achsensymmetrie vorliegt.

Für kleine Deformationen ist die Belastung q auf die Membran nach Gleichung (2.58) gegeben.

$$q = \left(P + \frac{1}{2} \Delta\rho \omega^2 r_{sph}^2 \sin^2 \phi \right) n \quad (2.58)$$

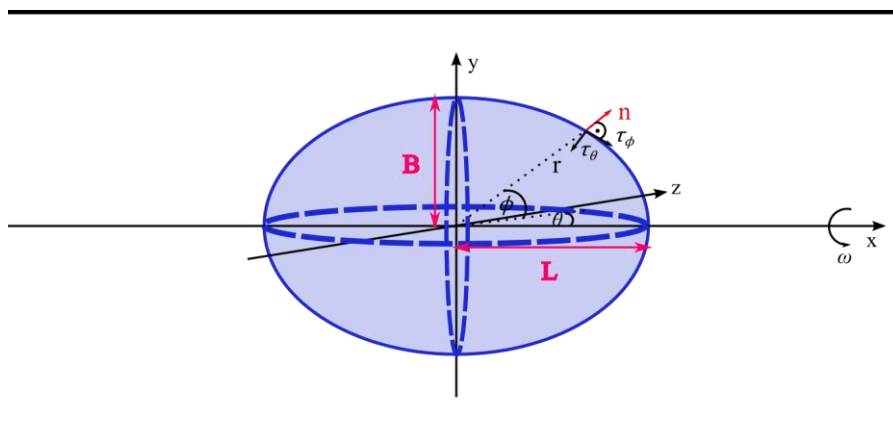


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer rotierenden Kapsel im Zentrifugalfeld. Skizze nach [54].

P repräsentiert den inneren Überdruck an der Rotationsachse, $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz zwischen innerer und äußerer Phase ($\Delta\rho = \rho_i - \rho_a$), ω die Kreisfrequenz der rotierenden Kapsel, r_{sph} den

Radius der sphärischen Kapsel, n den äußeren Einheitsvektor, der senkrecht zur Kapseloberfläche steht und ϕ den Meridianwinkel, der die jeweilige Position an der Grenzfläche beschreibt. q wird hier nur durch den Druckunterschied zwischen innerer und äußerer Phase hervorgerufen. Die (zweidimensionalen) Spannungen können aufgrund der Achsensymmetrie in Hauptspannungen für die Azimutal- (T_θ) und die Meridianrichtung (T_ϕ) aufgeteilt und nach folgenden Gleichungen berechnet werden, wobei im Bereich kleiner Deformationen die Hauptkrümmungsradien mit r_{sph} gleichgesetzt werden können.

$$\frac{d}{d\phi}(r_{sph}\sin\phi T_\phi) - r_{sph}T_\theta\cos\phi = 0 \quad (2.59)$$

$$\frac{T_\phi}{r_{sph}} + \frac{T_\theta}{r_{sph}} = q \cdot n = \left(P + \frac{1}{2}\Delta\rho\omega^2 r_{sph}^2 \sin^2\phi \right) \quad (2.60)$$

Integration liefert Gleichungen (2.61) und (2.62).

$$T_\phi = \frac{r_{sph}P}{2} + \frac{\Delta\rho\omega^2 r_{sph}^3 \sin^2\phi}{8} \quad (2.61)$$

$$T_\theta = \frac{r_{sph}P}{2} + \frac{3\Delta\rho\omega^2 r_{sph}^3 \sin^2\phi}{8} \quad (2.62)$$

Unter der Annahme, dass sich die Membran nach dem Hooke'schen Gesetz verhält, ist die Deformation ε proportional zur Spannung T . Die Faktoren ν_s und E_s stellen wiederum die zweidimensionale Poisson-Zahl und den Young-Modul dar (Gleichungen (2.63) und (2.64)).

$$\varepsilon_\phi = \frac{(T_\phi - \nu_s T_\theta)}{E_s} \quad (2.63)$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{(T_\theta - \nu_s T_\phi)}{E_s} \quad (2.64)$$

Jedem einzelnen Membranpunkt kann nun eine Deformation über einen Verschiebungsvektor zugeordnet und ein Verschiebungsvektorfeld der Kapselmembran erstellt werden (*für Details siehe [117]*).

Unter Berücksichtigung eines konstanten Kapselvolumens, ist der Druck P an der Kapselspitze nach Gleichung (2.65) gegeben.

$$P = \frac{\alpha E_s}{3r_{sph}} \quad (2.65)$$

α beschreibt hier das Verhältnis zwischen den Zentrifugal- und den elastischen Kräften (2.66).

$$\alpha = \frac{-\Delta\rho\omega^2 r_{sph}^3}{E_s} \quad (2.66)$$

Die Deformation D wird nach Gleichung (2.38) über die Langachse L und Kurzachse B des Ellipsoids definiert. In Abbildung 19 entspricht L dem Radius des Punktes bei $\phi = 0$ und B bei $\phi = \pi/2$. [46] Zusammenfassend wird folgender Ausdruck für die Deformation erhalten:

$$D = \frac{r(0) - r(\frac{\pi}{2})}{r(0) + r(\frac{\pi}{2})} = \frac{\alpha(5 + \nu_s)}{16} \quad (2.67)$$

Letztendlich wird für die Berechnung der gesuchten Größen Formel (2.68) herangezogen.

$$D = -\frac{\Delta\rho\omega^2 r_{sph}^3}{16E_s} (5 + \nu_s) \quad (2.68)$$

Wie in Gleichung (2.68) ersichtlich, hängt die Deformation von dem Verhältnis $(5 + \nu_s)/E_s$ ab. Die Poisson-Zahl hat aber keinen großen Einfluss auf D , weil sie nur von -1 bis +1 variiert.

2.5 Modellsysteme

Als Modelle für biologische Zellenmembranen werden verschiedene Polymere herangezogen. Das Kriterium für die Auswahl beruht auf dem Wunsch ein möglichst großes Spektrum an Eigenschaften abzudecken. Polysiloxan-Netzwerke weisen hochgeordnete Strukturen mit hohem Schermoduln und Steifigkeit auf. Im Gegensatz dazu sind Polyacrylamide flexibel und zeigen kautschukähnliches Verhalten. Sie haben sehr niedrige E-Moduln und lassen sich über einen weiten Bereich reversibel deformieren. Dies macht sie besonders für den Vergleich mit Erythrozyten interessant. Chitosan ordnet sich zwischen den beiden Polymeren ein. Trotz zahlreicher Anwendungen in Industrie und Medizin, sind zum jetzigen Zeitpunkt keine Experimente von Chitosan-Kapseln im Scherfeld bekannt.

2.5.1 Polysiloxane

Polysiloxane sind Polymere, die aus sich wiederholenden Si-O – Einheiten aufgebaut sind, den sogenannten *Siloxan*-Bindungen. Sie werden auch unter dem Begriff *Silicone* geführt, der allerdings nicht ganz eindeutig ist und für mehrere Verbindungen verwendet wird. Präziser ist hier die Bezeichnung *Polyorganosiloxan*, wobei der organische Rest (z. B. eine Kohlenwasserstoffkette) über das Silicium gebunden ist [118 S. 1].

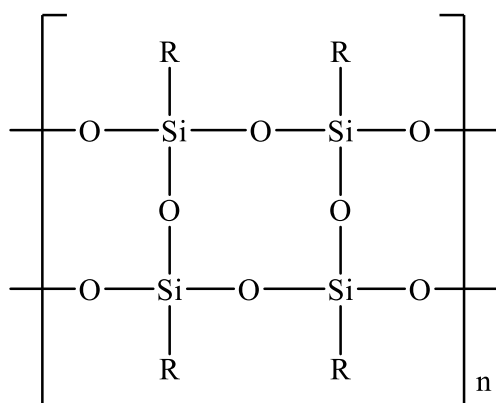


Abbildung 20: Vereinfachte schematische Darstellung einer Polysiloxanverbindung.

2.5.1.1 Die Siloxan-Bindung [119]

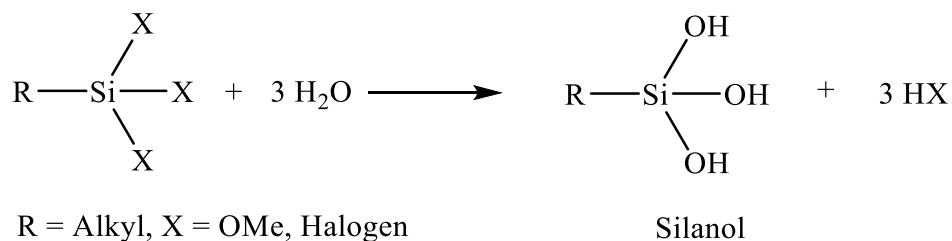
Trotz Verwandtschaft zum Kohlenstoff bildet Silicium mit Sauerstoff bei Raumtemperatur keine stabilen Doppelbindungen aus [118 S. 1] [119 S. 9,15]. Es werden also im Gegensatz zum Kohlenmonoxid keine π -Bindungen über die p-Orbitale gebildet ($p\pi$ - $p\pi$ -Bindungen). Die Neigung zu polymeren $(\text{SiO})_x$ -Verbindungen mit Einzelbindungen zum Sauerstoff kommen

daher bei Silicium bevorzugt vor [118 S. 1]. Die σ -Bindung wird durch Überlappung der hybridisierten 3s- und 3p-Orbitale des Siliciums mit dem p-Orbital des Sauerstoffs erhalten [119 S. 9]. Aufgrund der vorhandenen, freien 3d-Orbitale im Silicium können aber zusätzlich π -Bindungen mit ungebunden p-Elektronen des Sauerstoffs geknüpft werden ($p\pi$ - $d\pi$ -Bindung) [120]. Diese Bindung ist allerdings nicht mit der obengenannten $p\pi$ - $p\pi$ -Bindung gleichzusetzen. Sie verleiht der Si-O-Bindung zwar „Doppel-Bindungs-Charakter“ [121], ermöglicht aber freie Rotation. Die Länge der Si-O-Bindung beträgt in vielen Organosiloxanen 1,64 Å. Dieser Abstand ist weitaus weniger als die Länge der Summe beider Atomradien mit 1,83 Å [119 S. 11]. Dies beruht u.a. auf dem oben erwähnten Doppelbindungs-Charakter und teilweise auf dem ionischen Charakter ($\approx 40\%$) [119 S. 11] der Siloxan-Bindung, der durch die stark unterschiedlichen Elektronegativitäten der Atome und der damit verbundenen hohen Polarität der Bindung erzeugt wird. Die Si-O-Bindungen können also als ein Resonanzbindungssystem aus kovalenten, polaren und Doppelbindungen betrachtet werden [118 S. 267]. Der Si-O-Si-Bindungswinkel kann je nach Substituenten stark variieren und Werte von 105° - 180° für Hexahalosiloxane [122] annehmen.

2.5.1.2 Mechanismus der Polymerisation

Die Bildung von Polyorganosiloxanen kann unter sehr milden Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden [45]. Zunächst findet eine Hydrolyse statt, der eine Kondensation folgt (Abbildung 21). Als Monomer wird ein trifunktionelles Silan eingesetzt, um ein kovalentes und quervernetztes Netzwerk zu erzeugen. Ein Monomer mit zwei funktionellen Gruppen würde lediglich zu einer linearen Kette polymerisieren. Das Silan hydrolysiert in Gegenwart von Wasser zu Silanol, wobei die Hydrolysegeschwindigkeit von der Art der funktionellen Gruppe abhängt. Chlorsilane hydrolysieren aufgrund der höheren Polarität der Si-Cl-Bindung viel schneller als beispielsweise Silane mit Methoxygruppen [118 S. 163,168]. Als Zwischenprodukte werden stets Silanole erhalten, die untereinander oder mit anderen Monomeren zu polymeren Verbindungen kondensieren. Je mehr OH-Gruppen vorhanden sind, desto stärker ist die Tendenz zur Kondensation. Sterisch anspruchsvolle Reste am Silicium können hingegen weitere Kondensation verhindern [118 S. 83].

1. Schritt: Hydrolyse



2. Schritt: Kondensation

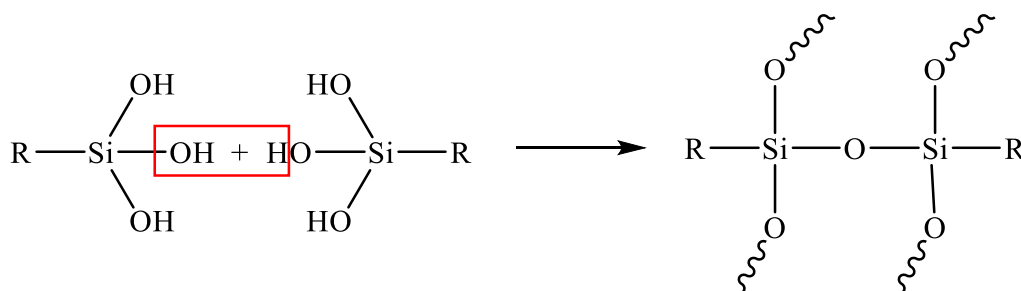


Abbildung 21: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus zu Polysiloxanen.

Die Reaktion kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. In dieser Arbeit wird die Synthese ausschließlich basenkatalytisch durchgeführt.

2.5.1.3 Mechanismus der basischen Hydrolyse

Der Mechanismus der basischen Hydrolyse [123 S. 135ff] wird anhand eines Tetraalkoxysilans dargestellt. Der Angriff des nucleophilen OH⁻-Ions auf das Silicium läuft nach einem S_N2-Mechanismus [124; 125] unter Inversion ab (Abbildung 22). Insbesondere sterische, aber auch induktive Effekte können den Mechanismus beeinflussen.

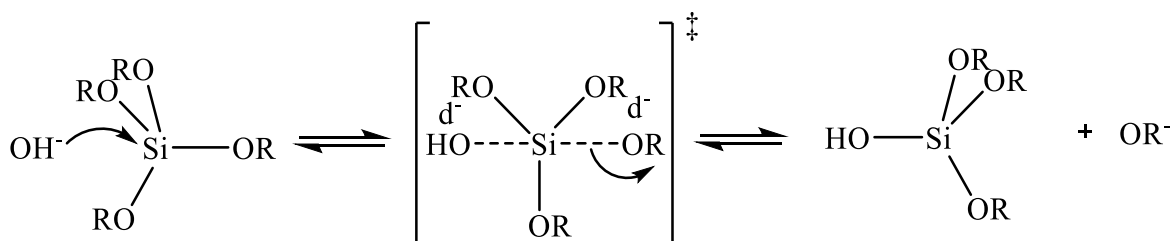


Abbildung 22: Mechanismus der basischen Hydrolyse. Schema nach [123 S. 135].

Alternativ kann die Reaktion über eine stabile pentakoordinierte Zwischenstufe nach einem S_N2^{**} oder S_N2^{*}-Mechanismus laufen. Bei dem von Pohl und Osterholtz [126] vorgeschlagenen Mechanismus tritt ein zweiter Übergangszustand auf, in dem jeder Ligand partiell negativ geladen sein kann (Abbildung 23). Die Abgangsgruppe kann durch das Lösungsmittel und die negative Ladung am Silicium durch elektronenziehende Substituenten

stabilisiert werden und somit die Hydrolyserate erhöhen. Umgekehrt können sperrige Substituenten und Elektronendonoren eine Hydrolyse verhindern.

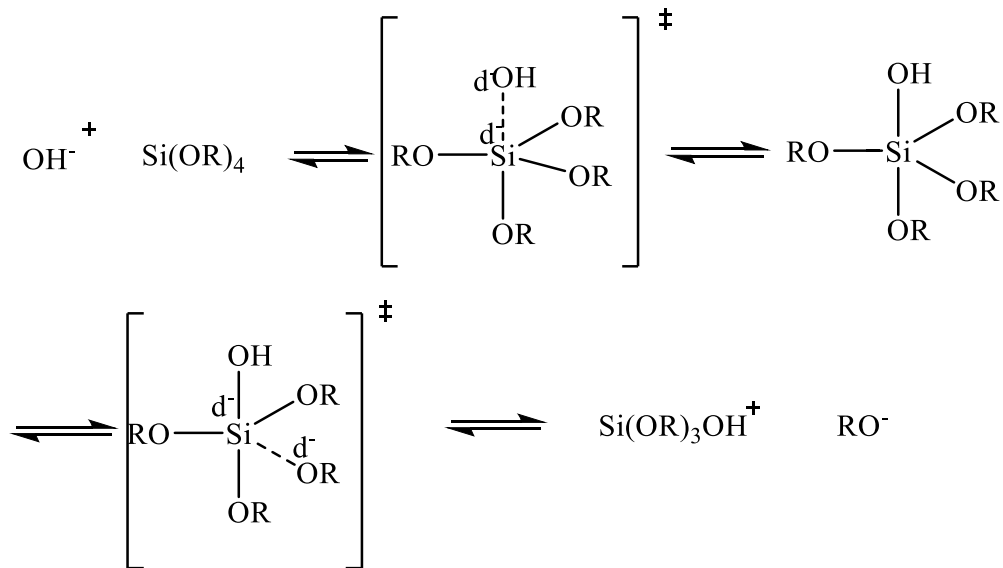


Abbildung 23: Mechanismus der basischen Hydrolyse nach Pohl und Osterholtz [126]. Schema nach [123 S. 135].

2.5.1.4 Mechanismus der basischen Kondensation

Nach Iler [124] verläuft die basenkatalytische Kondensation über die Bildung eines Silanolat-Anions, das als Nucleophil fungiert.

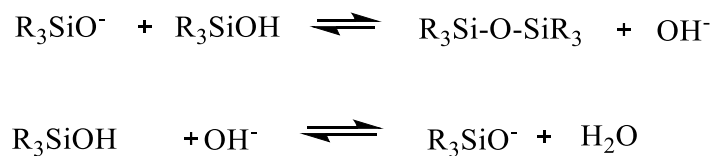


Abbildung 24: Vorgeschlagener Mechanismus der basischen Kondensation.

Ferner wird wie bei dem Mechanismus der basenkatalysierten Kondensation [123 S. 145ff] eine pentakoordinierte Zwischenstufe vorgeschlagen.

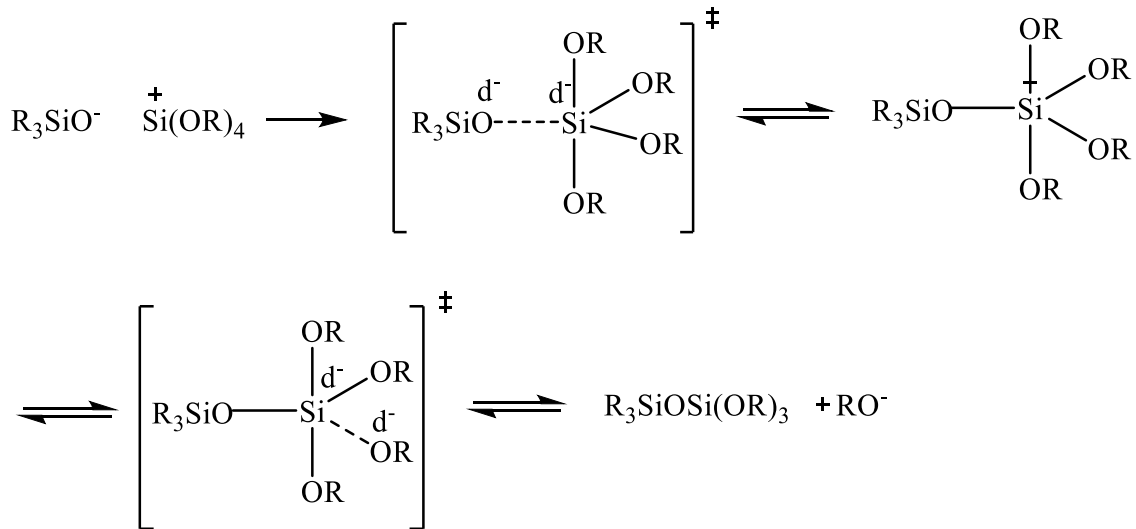


Abbildung 25: Mechanismus der basenkatalysierten Kondensation über eine pentakoordinierte Zwischenstufe. Schema nach [123 S. 147].

2.5.1.5 Monoschichten aus *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS)

Für die Polymerisation an der Grenzfläche und zur Kapselherstellung wird *n*-Octadecyltrichlorsilan als Monomer eingesetzt. Dieses Molekül hat den Vorteil, dass es als Chlorsilan schnell reagiert (s.o.) und aufgrund seiner C18-Kette öllöslich und somit für die Grenzflächenpolymerisation geeignet ist. Zudem ist das Polymerisationsverhalten von OTS an Wasser-Luft- und Wasser-Öl-Grenzflächen bereits intensiv untersucht worden [44; 45].

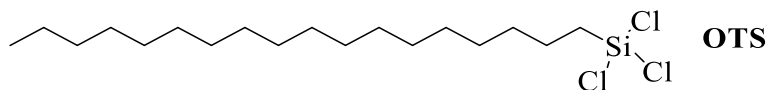


Abbildung 26: Struktur von *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS)

Wie andere Alkyltrichlorsilane bildet OTS sogenannte *self-assembled-monolayers* (SAMs) aus. Dies sind Monoschichten, die spontan adsorbieren und polymerisieren. Triebkräfte sind hier, neben der Ausbildung der starken Siloxanbindung, die van der Waals-Kräfte zwischen den Ketten und die Verringerung der Oberflächenenergie [127]. Über die Struktur und den Mechanismus zur Bildung dieser Schichten wird in der Literatur heftig diskutiert, denn sie finden breite Anwendung in der (Foto-)Elektronik [128], in Mikrosensoren [129], Katalysatoren [130], biologischen Grenzflächen [131] und als Schmierfilme [132]. Zur Strukturanalyse können die SAMs mittels Langmuir-Blodgett Technik hergestellt oder direkt aus der Lösung auf einem festen Substrat polymerisieren (z. B. Si/SiO₂) und mit Hilfe von AFM (*atomic force microscopy*), SAXS (*small-angle X-Ray Scattering*), Ellipsometrie und anderen Techniken charakterisiert werden. Aus dem Bildungsmechanismus und der Struktur dieser

Monoschichten, können Rückschlüsse auf die Polymerisation an der Öl-Wasser-Grenzfläche gezogen werden.

Eine dicht gepackte OTS-Monoschicht ist 25-26 Å [133; 134] dick, wobei die Ketten in einem leichten Winkel von $\leq 15^\circ$ zur Oberfläche geneigt sind [135]. Eine lineare Verknüpfung ist allerdings laut Wang et al. [136] nicht möglich, weil der Van-der-Waals Abstand zwischen den Alkylketten größer als die Siloxan-Bindung ist. Es ist eher davon auszugehen, dass sich kleine Cluster von Di- oder Trimeren bilden. Ulman [135] schlägt eine Anordnung dieser Trimere in einer Sesselkonformation vor, in der die Alkylketten in der axialen Position stehen (Abbildung 27).

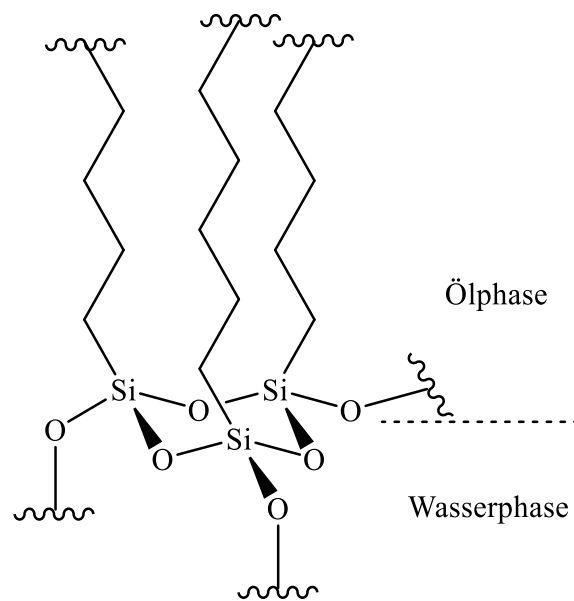


Abbildung 27: Sesselkonformation eines Polysiloxan-Trimers nach Ulman. [135]

Wasserman et al. konnten ferner durch Ellipsometrie- und Röntgenreflektivitätsmessungen (X-Ray) herausfinden, dass die OTS-Schichten sehr dicht gepackt sind und einen quasi-kristallinen Charakter haben [137].

Die Polymerisation einer Alkytrichlorsilan-Monoschicht hängt von vielen Faktoren wie der Temperatur, dem pH-Wert, der Kettenlänge des Moleküls und dem Wassergehalt der organischen Phase ab. Brzoska et al. [138] und später Imura et al. [139] definierten eine mit der Kettenlänge steigende, kritische Temperatur T_c , unterhalb derer die Monoschicht dicht geschlossen ist und die Alkylketten in einer *all-trans* Form stehen. Nach Parikh et al. liege diese für OTS-Filme bei $T_c = 28 \pm 5^\circ\text{C}$ [140]. Oberhalb von T_c sei der Film wesentlich ungeordneter, weil hier vermehrt Rotationen um die C-C-Bindungen der Alkylketten stattfinden und diese mehr Platz benötigen [141]. Zudem erfolge die Chemisorption an das Substrat zu schnell, weshalb kaum laterale Diffusion möglich ist und dadurch weniger Moleküle adsorbieren

können [135]. Der Wachstumsprozess ist folglich von der Temperatur abhängig. Carraro et al. [127] führten zwei kritische Temperaturen ein, die diese unterschiedlichen Wachstumsmechanismen trennten. Unter 16 °C findet das Wachstum über dicht gepackte und geordnete „Inseln“ (*island growth*) statt, deren Zwischenräume mit fortschreitender Zeit aufgefüllt werden. Die Ketten stehen hier nahezu senkrecht in der *all-trans* Konformation. Über 40 °C dominiert „homogenes Wachstum“, bei dem über das ganze Substrat verteilt nach und nach einzelne Moleküle binden, was allerdings -wie oben erläutert- zu weniger dichten und strukturierten Monoschichten führt. Zwischen 16 °C und 40 °C kommen beide Mechanismen vor. Wasserman et al. [133] hingegen postulieren ein gleichmäßiges Wachstum.

Der Einfluss des pH-Wertes [142; 143] konnte an Langmuir-Filmen aus Octadecylmethoxysilan mittels *I/A*-Isothermen gezeigt werden, die für unterschiedliche pH-Werte jeweils andere Kurvenverläufe annahmen und verschiedene Filmzustände durchliefen. Diese Ergebnisse belegten auch den Einfluss der Katalyse im sauren und basischen Bereich, weil nur hier ein direkter Übergang in den kondensierten Bereich – ohne Durchlaufen anderer Phasenübergänge - zu beobachten war, was auf eine Polymerisation der Moleküle hindeutet. Ein weiteres, wichtiges Kriterium für die Polymerisation an der Öl-Wasser-Grenzfläche ist die Art der organischen Phase und der Wassergehalt. Lösemittel aus *n*-Alkanen können in den Film eingebaut werden und die Wechselwirkungen zwischen den Ketten schwächen, was sich in einer Abnahme der Elastizität bemerkbar macht [44; 144].

Da sich in jedem organischen Lösungsmittel Wasser lösen kann – die Menge hängt dabei stark von der Art des Lösungsmittels ab – können Hydrolyse und Kondensation schon in der Ölphase stattfinden. Bereits Spuren von Wasser führen zur Bildung von Oligomeren, die viel schneller als einzelne Moleküle an der Grenzfläche adsorbieren [135; 145; 146]. Mittels AFM-Messungen von OTS-Filmen auf Glimmer belegten Resch et al. [146], dass bei höherem Wassergehalt der OTS-Lösung sehr große Inseln gebildet wurden, die ungeordnet über das Substrat verteilt waren und somit keine reproduzierbaren Monoschichten gebildet werden konnten. Im Gegenzug konnten bei niedrigem Wassergehalt kleine, gleichmäßig verteilte Inseln festgestellt werden. Für eine gute Reproduzierbarkeit sei also die Kontrolle des Wassers und folglich eine Schutzatmosphäre vonnöten. Nach Bunker et al. [147] können sogar inverse Mizellen oder lamellare Phasen in der Lösung entstehen, die die Filmbildung beeinflussen.

Auf der anderen Seite wird es für die Herstellung von SAMs durchaus als positiv betrachtet, wenn die Luftfeuchtigkeit höher ist und sich ein Wasserfilm auf dem festen Substrat befindet, der zu qualitativ besseren Produkten führt [148]. Zudem verlaufe das Wachstum schneller [134]. Auch Peters et al. [149] zeigten, dass die Adsorption von OTS-Monoschichten, die bei

Raumluft hergestellt wurden, schneller verlief als unter Schutzatmosphäre. Außerdem verlief erstere nach dem Insel-Wachstum und war dementsprechend dichter gepackt als der Monolayer mit dem „trockenen“ Lösungsmittel, dessen Bildung nach dem homogenen Wachstum von statten ging.

Das Alter und die Konzentration der Silan-Lösungen wurden von Foisner et al. [150] untersucht. Demnach führen hohe OTS-Konzentration dazu, dass aufgrund zu schneller Adsorption eine ungeordnete Schicht entstehe. Mit höherem Alter der Lösung (hier 10 Min.) haben die Moleküle jedoch Zeit sich zu organisieren und es können auch für hohe Konzentrationen geordnete Filme entstehen.

2.5.2 Chitosan

Chitosan [151; 152; 153; 154; 155] ist ein lineares, heterogenes Polysaccharid, das aus Einheiten von 2-Amino-2-deoxy- β -D-glycopyranose und 2-Acetamido-2-deoxy- β -D-glycopyranose aufgebaut ist. Die Monomere sind über eine β -(1 \rightarrow 4)-glycosidische Verbindung verknüpft. Durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen besitzt Chitosan im festen Zustand teilweise eine kristalline Struktur. In der Natur wurde Chitosan bisher nur in einigen Zellwänden von Pilzen (Mucorales) entdeckt. Es wird daher im großen Maßstab durch Deacetylierung von Chitin gewonnen, das nach Cellulose das meist verbreitete natürliche Polymer der Welt ist [156]. Chitin selbst kommt in Exoskeletten von Insekten und Krebstieren sowie in den Zellwänden einiger Pilze und Hefearten vor. Es wird hauptsächlich aus den Schalen von Krabben, Hummern und Garnelen gewonnen. Chitin ist größtenteils aus β -(1 \rightarrow 4)-N-acetyl-D-glucosamin-Einheiten aufgebaut und unterscheidet sich von Cellulose lediglich am C2 durch eine Acetamido-Gruppe. Die Gemeinsamkeit der beiden Naturstoffe findet sich auch in ihren strukturgebenden und schützenden Eigenschaften. Chitin ist in nahezu allen gängigen Lösemitteln unlöslich [156], was durch zahlreiche und die besonders starken C-O-NH Wasserstoffbrückenbindungen herrührt und dem Chitin eine semi-kristalline Struktur verleiht.

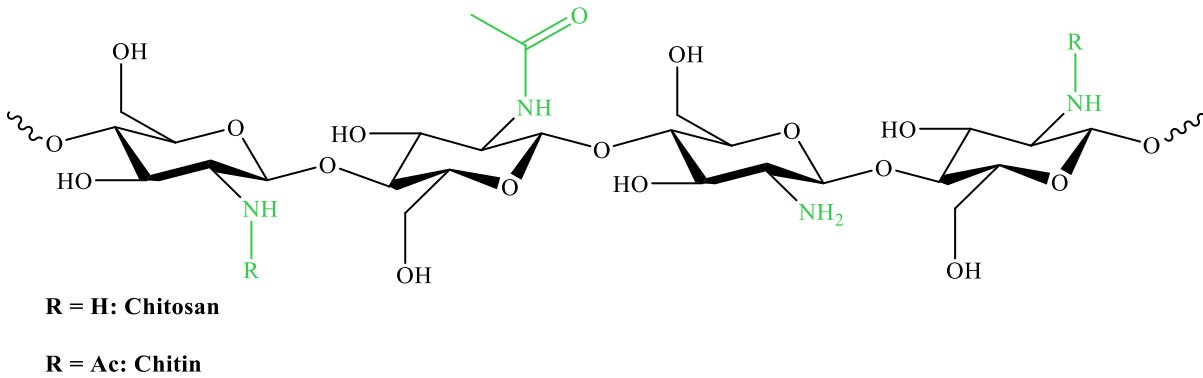


Abbildung 28: Strukturen von Chitosan und Chitin mit R = H oder Ac, je nach Acetylierungsgrad. Ab einem Deacetylierungsgrad von 50 % wird von Chitosan gesprochen. Bild angelehnt an [157].

Die Gewinnung [151] von Chitosan erfolgt im Wesentlichen durch die in der Fischerindustrie anfallenden Krabben-, Shrimps- oder Hummerschalen. In ersten Produktionsschritten wird zunächst das Chitin erhalten. Dafür werden die Schalen zerkleinert und bei ca. 70 °C mit verdünnter Lauge behandelt, um Proteine zu entfernen (Deprotonierung). Bei der anschließenden Demineralisierung mit verdünnter Salzsäure werden vorhandene Mineralien abgetrennt. Optional wird das nun gewonnene Chitin entfärbt. Die Deacetylierung zu Chitosan erfolgt bei höheren Temperaturen zwischen 90-120 °C für 4-5 h mit starker Natronlauge [153]. Ab einem Deacetylierungsgrad der Amingruppen von 50 % wird von Chitosan gesprochen [152].

Im Gegensatz zu Chitin ist Chitosan in verdünnten Säuren unter einem pH-Wert von 6 löslich. Die Löslichkeit basiert auf der Protonierung der primären Amingruppen, wodurch Chitosan zu einem kationischen Polyelektrolyten wird. Gängige Lösungsmittel sind Essigsäure, Milchsäure und Ameisensäure, wobei die Löslichkeit üblicherweise in 1 %iger oder 0,1 molarer Essigsäure geprüft wird. Wieviel Säure zum Lösen benötigt wird, hängt von der Anzahl der beteiligten NH₂-Gruppen ab und somit von der Menge an Chitosan, der Molmasse und dem Acetylierungsgrad. Aber auch die Verteilung der freien Amingruppen spielt eine Rolle. Der Ionisierungsgrad ist vom pH-Wert und dem pK_s-Wert der Säure abhängig. Mit steigendem pH-Wert liegen immer mehr Amingruppen deprotoniert vor, bis das Chitosan schließlich neutral und unlöslich wird. Der Übergang von löslich zu unlöslich findet um den pK_s-Wert 6,3 der Amingruppen zwischen einem pH-Wert von 6 und 6,5 statt [153].

Chitosan ist aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften vielseitig einsetzbar [154]. Es ist u.a. biokompatibel, biologisch abbaubar, nicht toxisch, antibakteriell, antimikrobiell und kann als Gel [158], Film, Faser [155] oder Kapsel [159] eingesetzt werden. Daher findet es vor allem in der Pharmazie und Biomedizin als Wundauflage [160], Wundnähte [155; 161] oder Kapseln [162] zum Wirkstofftransport Anwendung sowie in der Kosmetik [154] in Cremes und

Lotionen. Die positiven Eigenschaften des Chitosans beruhen vor allem auf der Fähigkeit Protonen zu binden und als kationisches Polymer (unter einem pH-Wert von 6) mit anderen negativ geladenen Makromolekülen wie anionischen Polysacchariden, Fettsäuren, Proteinen und Phospholipiden zu wechselwirken [151]. Als guter Chelatbildner von Metallionen wird Chitosan in der Abwasseraufreinigung eingesetzt [163]. Durch seine hervorragenden optischen Eigenschaften, guter Gasdurchlässigkeit und mechanischer Stabilität wird es auch für Kontaktlinsen [154; 159] und aufgrund seiner fettbindenden Eigenschaften in Diäten verwendet [154].

Chitosan ist wegen der freien Amingruppen für Modifikationen bestens geeignet, da Reaktionen spezifisch an der NH_2 -Gruppe erfolgen können. Mit den OH-Gruppen an C3 und C6 stehen noch zwei weitere funktionelle Gruppen zur Verfügung. Es sind zahlreiche Derivate bekannt, die u.a. die Löslichkeit erhöhen (z. B. *Trimethylchitosan ammonium*) [164], amphoterer Charakter haben (z. B. *O- und N-Carboxymethylchitosan*) [165] oder Copolymere sind (z. B. *poly(ethylene glycol)-grafted chitosan*) [152; 166].

Über die Amingruppe findet auch die Vernetzung zu Gelen oder Kapseln statt. Die Vernetzung kann chemischer oder physikalischer Natur sein [167]. Letztere können z. B. über H-Brücken, hydrophobe Wechselwirkungen oder ionische Bindungen über die protonierte NH_3^+ -Gruppe erfolgen. Verschlaufungen treten schon bei konzentrierteren Lösungen auf und können auch zusätzlich zu anderen Bindungen entstehen. Kovalente Bindungen werden über die reaktive NH_2 -Gruppe verknüpft. Typische Vernetzer für Chitosan sind Glutaraldehyd und Genipin [168], aber auch Disäurechloride und Diisocyanate wie Terephthaloylchlorid und Hexamethyldiisocyanat sind erfolgreich eingesetzt worden [169].

2.5.2.1 Mechanismus der Vernetzung

Die Chitosan-Netzwerke in dieser Arbeit werden über kovalente Bindungen mittels Glutaraldehyd hergestellt. Die Vernetzung mit dem Dialdehyd kann unter sehr milden Bedingungen erfolgen, was für die Messungen am Rheometer und die Kapselherstellung in der Mikrofluidik-Apparatur (s. Kapitel 3.3) unabdingbar ist. Jeweils ein Ende von Glutaraldehyd reagiert mit einer primären Amingruppe einer Chitosankette zu einer Schiff'schen Base (Abbildung 29). Das resultierende Imin ist nach Ergebnissen von ^{13}C -NMR, IR und Raman Spektroskopie resonanzstabilisiert [170].

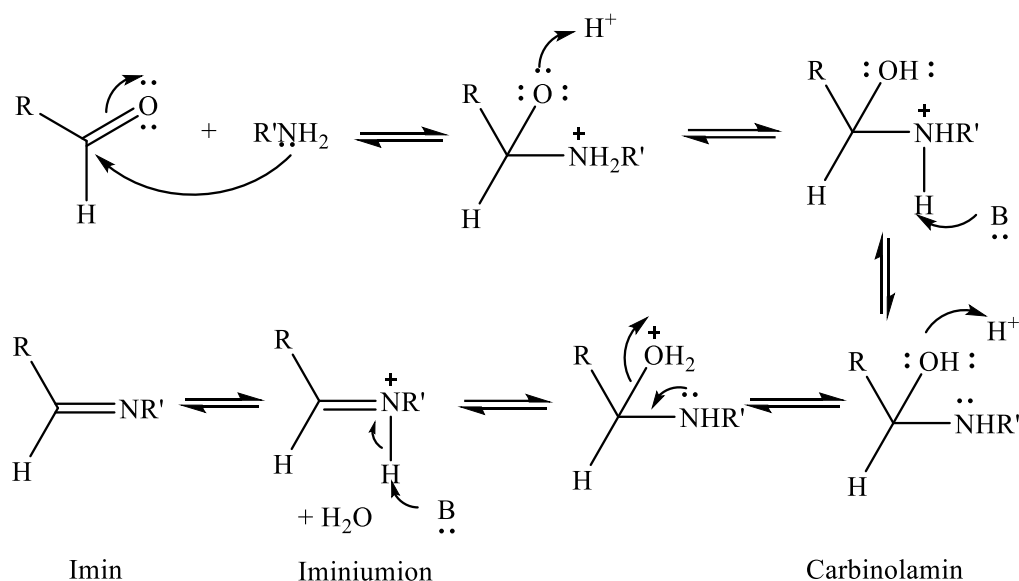


Abbildung 29: Mechanismus der Iminbildung bei der Reaktion von Glutaraldehyd mit den Aminseitengruppen des Chitosans.

Der Mechanismus der Reaktion erfolgt über eine nucleophile Addition mit anschließender säurekatalysierter Eliminierung von Wasser. Der Stickstoff greift mit dem freien Elektronenpaar den Carbonyl-Kohlenstoff des Aldehyds an. Nach Protonentransfer wird ein tetraedisches Intermediat erhalten, das Carbinolamin. Aus diesem Intermediat werden zwei Gruppen eliminiert. Die katalytischen Mengen Säure ermöglichen die Protonierung der OH-Gruppe, wodurch H₂O eliminiert wird, aber auch die Protonierung des (eigentlich stärker basischen) Stickstoffs, die wiederum zu den Edukten zurückführt. Da Wasser allerdings eine bessere Abgangsgruppe ist als ein Amin, wird ersteres bevorzugt eliminiert. Das so erhaltene Iminium-Ion wird durch Abgabe des katalytischen Protons zum gewünschten Imin. [171]

Imine sind allerdings instabil und hydrolysieren leicht wieder zurück. Durch Entfernen des Wassers oder Abtrennen des Imins kann der Hydrolyse entgegengewirkt und das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Imins verschoben werden.

Da der Eliminierungsschritt säurekatalytisch ist, wird die Reaktion im sauren Medium durchgeführt. Ist der pH-Wert allerdings zu niedrig, werden die Amingruppen protoniert und verlieren dadurch ihre Nucleophilie. Die Reaktion sollte daher bei einem pH-Wert von 4-6 erfolgen.

2.5.3 Polyacrylamid

Polyacrylamide sind nicht-ionische, synthetische Polymere, die sehr gut wasserlöslich sind. Diese Polymere und Copolymere werden zahlreich in der tertiären Ölförderung [172] oder als Gel in der Elektrophorese [173] eingesetzt. Sie werden zudem als Fällungsmittel in der Abwasserreinigung [174], als Harze in der Papierherstellung und als Zusätze in Bohrspülflüssigkeiten verwendet [175]. Bei Pumpen von Flüssigkeit (Öl oder Wasser) durch Rohrleitungen werden Polyacrylamide genutzt, um den Reibungsverlust zu mindern [176] [177]. Die Anwendungsmöglichkeiten beruhen hauptsächlich auf den Eigenschaften des Polyacrylamids, sehr leicht stabile Polymere mit hohem Molekulargewicht zu erhalten, in einem breiten Bereich wasserlöslich zu sein, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und von anderen Partikel adsorbiert zu werden [175].

Da Polyacrylamid chemisch nahezu inert ist, muss es für die Grenzflächenpolymerisation modifiziert werden, indem eine reaktive Gruppe in das Molekül eingeführt wird. Durch Copolymerisation von Acrylamid (AAm) mit *N*-(3-aminopropyl)methacrylamid (NAPMAAm) wird eine reaktive, primäre Aminogruppe erhalten (Abbildung 30), die an der Grenzfläche mit bifunktionellen Vernetzern reagieren kann. Die Synthese des aminfunktionalisierten Makromoleküls erfolgt über eine radikalische Polymerisation. Grundlage hierfür ist die Arbeit von Seiffert und Oppermann [178], die die Copolymerisation mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen durchgeführt haben. Kaliumperoxodisulfat und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TEMED) werden hierbei als Radikalstarter eingesetzt. Natriumformiat (HCOONa) dient als Kettenregler [179] und somit der Steuerung der molaren Masse. Um ein niedriges Molekulargewicht zu erzielen – eine Gelierung des Reaktionsgemisches ist nicht erwünscht – muss eine relativ große Menge an HCOONa hinzugegeben werden. Wird Natriumformiat im äquimolaren Verhältnis zu den Monomeren eingesetzt, wird eine molare Masse von ungefähr 200.000 g/mol und ein Polydispersitätsindex von nahezu 2 erreicht.

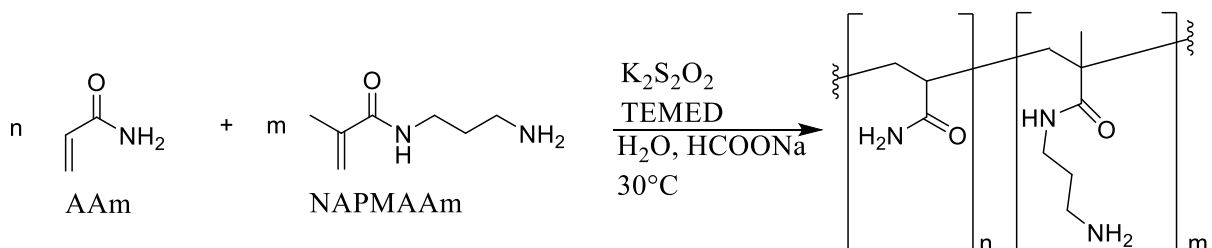


Abbildung 30: Schema der radikalischen Polymerisation des modifizierten Polyacrylamids aus AAm und NAPMAAm. Es wird ein lineares, statistisch verteiltes Copolymer erhalten. Schema nach [178].

2.5.3.1 Mechanismus der Vernetzung

Das nach Abbildung 30 synthetisierte, lineare Polyacrylamid ist wasserlöslich. Deshalb werden für die Grenzflächenpolymerisation öllösliche Vernetzer benötigt. Es werden daher Glutaraldehyd und Sebacinsäuredichlorid verwendet. Die Reaktion mit Glutaraldehyd verläuft nach einer nucleophilen Addition, wobei Imin-Bindungen entstehen (s. Kapitel 2.5.2.1). Sebacinsäuredichlorid reagiert mit dem primären Amin nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (Abbildung 31). Hier greift das freie Elektronenpaar des Stickstoffs den Carbonylkohlenstoff des Säurechlorids an. Das Chlorid-Anion fungiert als Abgangsgruppe. Nach Deprotonierung des Stickstoffs wird eine Amid-Bindung generiert. Bei der Reaktion wird Salzsäure frei. Sie wird daher basenkatalytisch durchgeführt, um eine Protonierung der freien Amingruppen zu verhindern. Das synthetisierte PAAm ist sehr wenig grenzflächenaktiv, was aber für die Grenzflächenpolymerisation unumgänglich ist. Es werden daher Tenside eingesetzt, die das Polymer an die Grenzfläche transportieren sollen. Nach Chen [46] hat sich Natriumhexadecylsulfat (SHS) als besonders geeignet herausgestellt. Es wird in Konzentration von 1/5 unterhalb der *cmc* eingesetzt, die für SHS ca. 0,5 mM [180] beträgt.

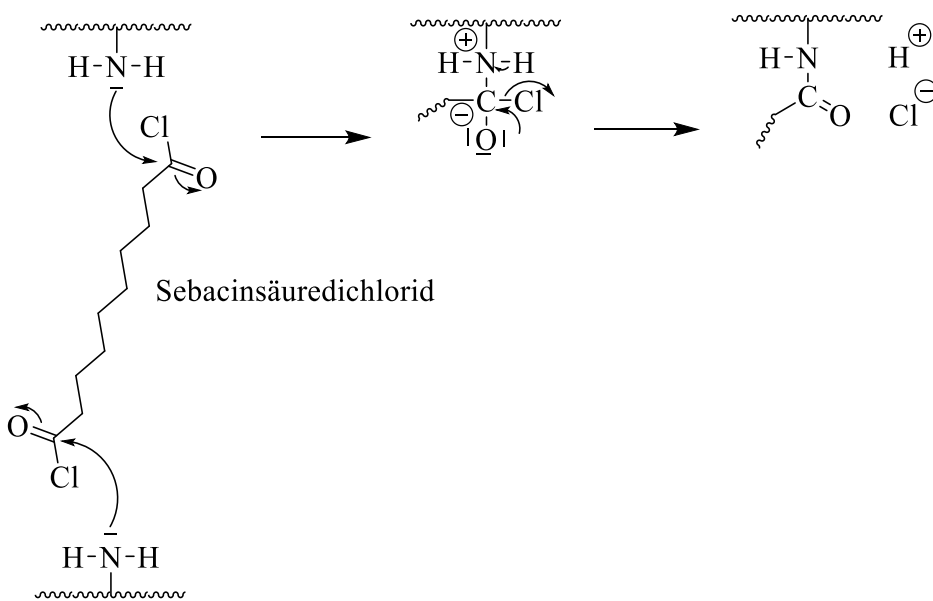


Abbildung 31: Mechanismus der Vernetzung des aminfunktionalisierten Polyacrylamids mit Sebacinsäuredichlorid.

3 Experimentelles

3.1 Herstellen der Lösungen

Die Zusammensetzungen der wässrigen und der organischen Phasen sind von der zu untersuchenden Methode abhängig. Das übergeordnete Ziel ist die Herstellung von Kapseln mit der Mikrofluidik-Apparatur, für die eine hohe Viskosität der wässrigen Lösung und gleiche Dichten beider Phasen erforderlich ist. Für die anschließende Messung im Scherfeld ist eine hohe Dichte der inneren Phase wichtig, um ein Aufrahmen (Aufsteigen) während der Messung zu verhindern. Die Experimente am Pendant- und Spinning Drop und in der 2D-Scherrheologie – hier sind Dichteunterschiede vonnöten – werden so weit wie möglich an die Bedingungen zur Kapselherstellung angepasst, um Vergleiche ziehen zu können. Die Viskosität der wässrigen Phase wird mit Glycerin erhöht und die Dichte der Ölphase durch Gemische aus *p*-Xylol ($\rho = 0,86 \text{ g/cm}^3$) und 1,2,4-Trichlorbenzol ($\rho = 1,45 \text{ g/cm}^3$) variiert. Durch Zugabe des öllöslichen Zuckers Saccharose Benzoat wird die Viskosität der organischen Phase erhöht, wodurch das Viskositätsverhältnis λ für Messungen im Scherfeld geändert wird.

3.1.1 Polysiloxan-Netzwerke

3.1.1.1 Berechnung der Monomerkonzentration

Bei der Grenzflächenpolymerisation von OTS wird angenommen, dass jedes Molekül an der Grenzfläche adsorbiert und zur Netzwerkbildung beiträgt [181]. Da bei den verschiedenen Methoden die Volumina und die Grenzflächen variieren, wird jeweils die Grenzflächenkonzentration Γ ermittelt. Sie gibt die auf die Grenzfläche bezogene Menge an Monomer an.

$$\Gamma = \frac{c \cdot V \cdot N_A}{A_o} \quad (3.1)$$

In Gleichung (3.1) entspricht c der Konzentration des Monomers OTS, V dem Volumen, in dem das OTS gelöst worden ist, N_A der Avogadro-Konstanten und A_o der Grenzfläche.

Die Grenzfläche A_o am 2D-Scherrheometer DHR beträgt $1662,8 \text{ mm}^2$. Tabelle 1 zeigt die erforderlichen Monomerkonzentrationen der Bulk-Phase (10 mL) für die entsprechende Grenzflächenkonzentration Γ .

Tabelle 1: Verwendete OTS-Konzentrationen für die Synthese von ebenen Membranen und Kapseln.

Γ / Moleküle · nm ⁻²	$c_{\text{(DHR)}}$ / mM	$c_{\text{(Kapsel (d = 300 μm))}}$ / mM
6	0,0017	0,2
12	0,0033	0,4

3.1.1.2 Ebene Membranen – 2D-Scherrheologie

Die wässrige Phase ist ein basisches Wasser-Glycerin Gemisch. Es besteht aus 0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H₂O und 90 Gew-% Glycerin (wasserfrei zur Synthese, Merck). Die Viskosität beträgt $\eta_{20^\circ\text{C}} = 251$ mPas und die Dichte $\rho = 1,241$ g/cm³.

Die organische Phase ist ein Gemisch aus *p*-Xylol (pX) und 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) der Dichte $\rho = 1,1$ g/cm³. In 10 mL der organischen Phase wird die entsprechende Konzentration OTS gelöst. Die Lösungen werden aus einer Verdünnung einer 1 mM Stammlösung von OTS erhalten und innerhalb von 15-20 Minuten eingesetzt. Die Stammlösung selbst wird für jede Messung frisch angesetzt.

Die organischen Lösungsmittel *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol (beide Sigma Aldrich, wasserfrei $\geq 99\%$) und das *n*-Octadecyltrichlorsilan (ABCR, < 3% C18 Isomere) werden in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox aufbewahrt. Die Reagenzien werden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

3.1.1.3 Gekrümmte Membranen - Kapseln

Zur Kapselherstellung wird die gleiche wässrige Phase benutzt wie für die ebenen Membranen. Das basische Wasser-Glycerin-Gemisch (0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H₂O, 90 Gew-% Glycerin, $\eta_{20^\circ\text{C}} = 251$ mPas, $\rho = 1,241$ g/cm³) wird kurz vor der Kapselsynthese frisch hergestellt und innerhalb von ca. 30 Minuten verwendet.

Die Ölphase ist ein Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,243$ g/cm³. Dies entspricht einem Verhältnis von pX zu TCB von 36:64 und einem Viskositätsverhältnis in der Strömungszelle von $\lambda = 0,001$. Die gewünschte Konzentration an OTS wird wiederum durch Verdünnung einer 1 mM Stammlösung erhalten oder durch direkte Zugabe von OTS zu den 10 ml Ölphase. Diese „direkte Herstellung“ der organischen Phase ist bei den Kapseln nur aufgrund der höheren Konzentration möglich (vgl. Tabelle 1).

Die organische Phase wird mit unterschiedlichem Wassergehalt verwendet, weil dieser einen Einfluss auf die Polymerisation hat (s. Kapitel 2.5.1.5). Die Lösungsmittel aus der Argon-Box sind wasserfrei (0,0025% H₂O). Darüber hinaus werden Lösungsmittel verwendet, die bei

Raumluft gelagert (0,0075% H₂O) und mit Wasser gesättigt wurden. Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration (TU Dortmund, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen) bestimmt.

Zusatz von Saccharose Benzoat:

Die Viskosität der Ölphase wird mit Saccharose Benzoat (SB) erhöht (Abbildung 32). Der Zucker ist in Aromaten, Ketonen und Estern löslich, nicht aber in Wasser, Aliphaten und Alkoholen.

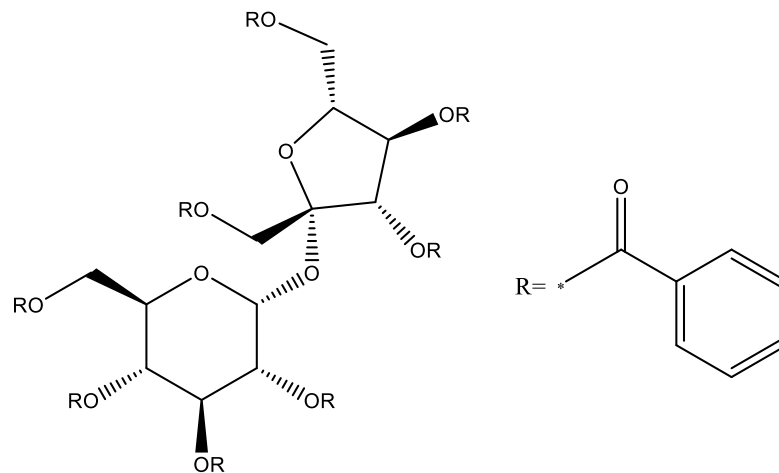


Abbildung 32: Struktur von Saccharose Benzoat.

Für eine 60 gewichtsprozentige Lösung (SB60) wird SB (Sigma Aldrich) in einem Gemisch aus pX und TCB von 60:40 gelöst. Die Viskosität und die Dichte dieser Lösung liegen bei $\eta_{20^\circ\text{C}} = 1080 \text{ mPa s}$ und $\rho_{20^\circ\text{C}} = 1,249 \text{ g/cm}^3$. Größere Mengen an SB können nicht verwendet werden, da die Polymerisation zu stark beeinträchtigt wird. Die Konzentration von OTS wird auf 55 mM erhöht, um die Ausbildung einer Membran zu gewährleisten. Die hochviskosen Kapseln werden in der Strömungszelle in reinem Glycerin ($\lambda = 0,8$) und in einem Glycerin-Wasser-Gemisch von 95 Vol-% ($\lambda = 2$) gemessen.

Die Viskositäten der SB-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind im Anhang 1 zu finden.

3.1.2 Chitosan-Netzwerke

3.1.2.1 Präparation der Stammlösungen

Für die Untersuchungen der Chitosan-Netzwerke wird eine Stammlösung hergestellt. Das Polysaccharid wird dafür in Essigsäure gelöst. Aus Ergebnissen von Vorversuchen ist eine

2 gewichtsprozentige Chitosan-Lösung als geeignet empfunden worden. Gemäß Groboillot et al. [169] wird niedermolekulares Chitosan (Sigma Aldrich, low molecular weight) verwendet. Der Deactelierungsgrad beträgt 75-85% und das Molekulargewicht liegt zwischen 50.000 und 190.000 g/mol. Es werden zwei Stammlösungen hergestellt, die sich im pH-Wert unterscheiden.

Stammlösung mit pH-Wert 5,6

Für die Herstellung einer 2 gewichtsprozentigen Stammlösung mit pH-Wert 5,6 wird Chitosan in einem Essigsäure-Acetat-Puffer gelöst. Hierfür wird das Chitosan zunächst in 0,35 M Essigsäure gelöst und anschließend mit 0,1 – 1 M Natronlauge der gewünschte pH-Wert eingestellt. Dabei ist darauf zu achten, dass die erforderliche Menge an Volumen bzw. Gewicht eingehalten wird.

Stammlösung mit pH-Wert 5,0

Für die 2 gewichtsprozentige Stammlösung mit pH-Wert 5,0 werden 2 g Chitosan in 98 g einer 0,1 molaren Essigsäure gelöst.

3.1.2.2 Ebene Membranen – 2D-Scherrheologie

Die Stammlösungen werden für die Experimente in der 2D-Rheologie mit Glycerin im Verhältnis 1:10 verdünnt (1 ml Stammlösung wird mit Glycerin auf 10 ml aufgefüllt). Die Viskositäten der Lösungen liegen demnach bei $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 400\text{-}600$ mPa s bei einer Dichte von $\rho = 1,240$ g/cm³. Der pH-Wert der Stammlösung mit reiner Essigsäure steigt dabei von 5,0 auf 5,2.

In der organischen Phase wird der Vernetzer Glutaraldehyd (GA) gelöst. Die organische Phase wird dabei von reinem *p*-Xylol über verschiedene *p*X/TCB-Verhältnisse variiert. Durch Zugabe von 50 und 60 Gew-% SB zu *p*-Xylol wird die Viskosität der Ölphase erhöht.

3.1.2.3 Gekrümmte Membranen - Kapseln

Die wässrige Phase zur Synthese der ebenen Membranen und der Kapseln ist identisch. Die Stammlösungen werden im Verhältnis 1:10 mit Glycerin verdünnt ($\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 400\text{-}600$ mPa s, $\rho = 1,240$ g/cm³).

Die niederviskose Ölphase ist ein Gemisch aus pX/TCB der Dichte $\rho = 1,243 \text{ g/cm}^3$. Die höher viskosen Phasen SB50 und SB60 werden analog wie in Kapitel 3.1.2.2 hergestellt und in der Strömungszelle in reinem Glycerin gemessen ($\lambda = 0,09-0,12$ bzw. $\lambda = 0,8-1,2$).

Für Spinning-Drop-Messungen wird reines *p*-Xylol als Ölphase verwendet.

3.1.3 Polyacrylamid-Netzwerke

3.1.3.1 Synthese von Polyacrylamid

Das Copolymer (Abbildung 30) aus Acrylamid (Merck) und N-(3)-Aminopropylmethacrylamidhydrochlorid (Polyscience) wird im Verhältnis n:m von 9:1 und 1:1 hergestellt. Die Synthese verläuft nach der Vorschrift von Fevola et al. [179] und Chen [46].

Die Monomere AAm und NAPMAAm werden zusammen mit Natriumformiat (Fluka) in 50 ml Wasser gelöst und bei 30°C für 10 Minuten unter Argonstrom gerührt. Das destillierte Wasser wird zuvor mit Argon gespült. Die gesamte Monomerkonzentration beträgt 460 mmol/L. Die Reaktion wird unter Zugabe von 0,1 mol % $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (Sigma-Aldrich) und 0,25 mol % TEMED (Acros) gestartet. Die genaue Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist Tabelle 2 zu entnehmen. Die Reaktion wird nach 8 h beendet und das Polymer in 500 ml Methanol gefällt. Der Niederschlag wird filtriert und mehrmals mit MeOH gewaschen. Sehr feiner und somit unfiltrierbarer Niederschlag wird über mehrere Tage zentrifugiert. Nach Trocknung des Polymers wird eine 2,5 oder 5 gewichtsprozentige wässrige Stammlösung hergestellt.

Tabelle 2: Konzentrations- und Mengenangaben für die Synthese von Polyacrylamid.

n:m		AAm	NAPMAAm	HCOONa	TEMED	$\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$
9:1	n / mmol	20,7	2,3	7,2	0,06	0,02
	m / g	1,47	0,41	0,49	8,7 μl	0,006
1:1	n / mmol	11,5	11,5	7,2	0,06	0,02
	m / g	0,82	2,06	0,49	8,7 μl	0,006

Laut Seifert und Oppermann [178] wird für die verwendete Menge an Natriumformiat eine mittlere Molmasse von 232.000 g/mol erhalten. Das stöchiometrische Verhältnis ist im Produkt leicht zugunsten des NAPMAAm-Anteils verschoben. So liegt der prozentuale Anteil an NAPMAAm im 9:1 Polymer bei 17,23 % und im 1:1 Polymer bei 56,50 %.

3.1.3.2 Ebene Membranen – 2D-Scherrheologie

Für die Messungen im Scherrheometer werden 0,1-1 gewichtsprozentige PAAm-Lösungen hergestellt. Die Viskosität und die Dichte der wässrigen Phase werden dabei mit Glycerin erhöht⁷. Durch Zusatz von 0,01-0,1 mM SHS wird die Grenzflächenaktivität von PAAm verbessert. Mittels KOH wird der pH-Wert der Wasserphase auf pH = 9 eingestellt.

Die organische Phase besteht aus reinem *p*-Xylol oder Gemischen aus pX/TCB, in der entweder Glutaraldehyd (GA) oder Sebacinsäuredichlorid (SDC) gelöst werden.

3.1.3.3 Gekrümmte Membranen – Kapseln

Die für die Mikrofluidik-Apparatur erforderliche hohe Viskosität der wässrigen Phase wird durch Zugabe von Glycerin erreicht und die Dichte der Ölphase entsprechend mit 1,2,4-Trichlorbenzol angepasst. Aufgrund der unterschiedlichen Polymerfraktionen im Laufe der Arbeit sind verschiedene Zusammensetzungen der beiden Phasen notwendig. Die resultierenden Gemische sind dem Ergebnisteil zu entnehmen.

3.2 2D-Rheologie

Die Untersuchungen der rheologischen Eigenschaften der ebenen Membranen wurden mit den Rheometern *Rheometrics Fluids Spectrometer* (RFS II) der Firma Rheometrics, dem *Advanced Rheometric Expansion System* (ARES) und dem *Discovery Hybrid Rheometer HR3* (DHR) von TA Instruments durchgeführt. Die Unterschiede der Rheometer bestehen vor allem in ihrer Empfindlichkeit, der Messgeometrie und dem für die Messung benötigten Probenvolumen.

⁷ Die mit Glycerin verdünnten PAAm-Lösungen werden nicht nach Gewicht, sondern nach Volumen hergestellt. Für eine PAAm-Lösung von 0,25 % wird z. B. 1 ml einer 2,5 gewichtsprozentigen Stammlösung mit einem Glycerin-Wasser-Gemisch auf 10 ml aufgefüllt.

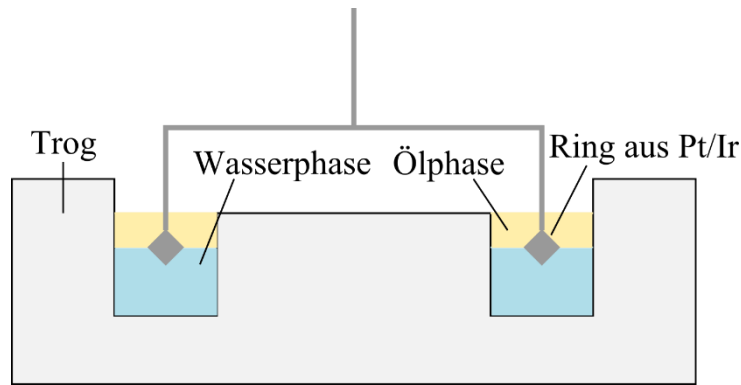


Abbildung 33: Skizze der Messgeometrie am DHR.

Die Messapparaturen des RFS II Rheometers und des ARES bestehen aus einem Doppelkegel als Messgeometrie und einem Glasbecher (Abbildung 10, S. 17, rechts). Beide laufen mit Couette-Antrieb. Der Behälter vom DHR ist ein Teflon-Trog, die Messgeometrie ist hier ein Ring aus Platin/Iridium (Abbildung 33). Das DHR wird über einen Searle-Antrieb gesteuert und ist über ein Peltier-Element temperierbar. Die Empfindlichkeit des DHRs ist mit einer minimalen Drehmomentaufnahme von $0,5 \cdot 10^{-9} Nm$ im Vergleich zum ARES und RFS II mit $1,96 \cdot 10^{-7} Nm$ am höchsten. Die resultierenden Schermoduln sind im Rahmen der Messgenauigkeit für alle Rheometer gleich. Das RFS II und das ARES werden mit der Software *TA Orchestrator* gesteuert, das DHR mit *TRIOS*. Die Ergebnisse werden direkt in der Software ausgegeben.

Durchführung der Messungen:

Zuerst wird die Phase mit der höheren Dichte (in der Regel die wässrige Phase) in den Messbecher gefüllt. Je nach Rheometer-Typ variiert das Volumen. Für das RFS II werden Volumina von mindestens 30-50 ml benötigt, für das ARES reichen 10-30 ml. Das Volumen für das DHR liegt bei 20 ml. Hier wird die Flüssigkeit bis zu einer in dem Behälter vorhandenen Kante eingefüllt, wodurch eine meniskusfreie Grenzfläche gewährleistet wird.

Anschließend wird der Messstempel in der Phasengrenze positioniert. Die Position der Messgeometrie sollte stets identisch sein, weil unterschiedliche Platzierungen zu Änderungen der Moduln führen können. Um das Positionieren zu erleichtern, kann die Höhe der Messgeometrie automatisch durch die Software eingestellt werden.

Zuletzt werden 10 ml der Phase mit der geringeren Dichte (Ölphase) vorsichtig über die Phase höherer Dichte geschichtet. Nach Anbringen von Abdeckungen zum Schutz gegen Verdunstung, wird die Messung augenblicklich gestartet. Es werden nacheinander ein Zeit-, Frequenz- und Amplitudentest oder wahlweise ein Zeit- und Relaxationstest gestartet. Die

vorgegebenen Parameter (Amplitude, Frequenz) werden in die zum jeweiligen Rheometer dazugehörige Software eingetragen.

- **Zeittest**

Beim Zeittest werden die Kreisfrequenz ω und die Amplitude γ konstant gehalten (Tabelle 3). Die Amplitude hängt von dem jeweiligen LVE-Bereich des Netzwerks ab. Die Messungen werden von 5-24 Stunden durchgeführt.

Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Kreisfrequenzen und Deformationen für die rheologische Untersuchung der verschiedenen Netzwerke.

Netzwerk	$\omega / \text{rad s}^{-1}$	$\gamma / \%$
OTS	1	0,2
Chitosan	1	0,2
Polyacrylamid	1	1-2,5

- **Frequenztest**

Beim Frequenztest wird bei konstanter Amplitude γ im LVE-Bereich die Kreisfrequenz ω variiert. Die Kreisfrequenz wird dabei von $\omega = 0,001 \text{ rad s}^{-1}$ bis 600 rad s^{-1} erhöht.

- **Amplitudentest**

Beim Amplitudentest wird bei konstanter Frequenz die Deformation schrittweise 0,001 % bis 100 % erhöht.

- **Relaxationstest**

Beim Relaxationstest wird das Netzwerk für eine vorgegebene Zeit einem Deformationssprung γ_0 ausgesetzt. Vor dem Deformationssprung wird eine niedrige Vordeformation vorgegeben, die eventuell bestehende Scherbelastung ausgleicht und die Reproduzierbarkeit verbessert. Die Deformation γ_0 wird für 180 s konstant gehalten und schrittweise erhöht, auch über den LVE-Bereich hinaus.

3.3 Mikrofluidik-Apparatur

Für die Messungen im Scherfeld werden Kapseln mit einer Größe von ca. 300 μm benötigt. Die Synthese erfolgt mit einer einfachen Mikrofluidik-Apparatur, die es ermöglicht, Kapseln monodispers zu erzeugen.

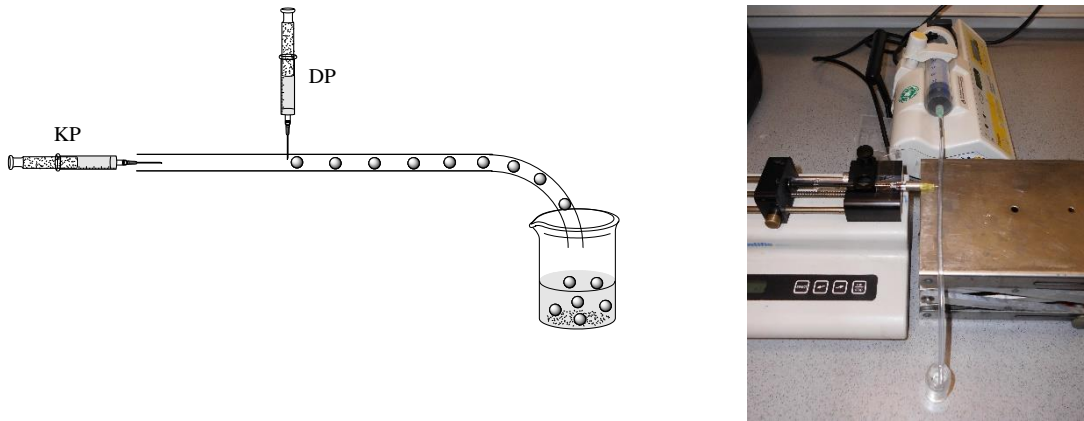


Abbildung 34: Schematische (links) und fotografische (rechts) Darstellung der Mikrofluidik-Apparatur. Die kontinuierliche Phase (KP) wird über eine 50 ml Spritze mittels einer Dosierpumpe (Firma Fresenius) eingeleitet. Die disperse Phase (DP) befindet sich in einer 1 ml Spritze und wird senkrecht zur Fließrichtung durch eine Kanüle mit einem Durchmesser von 100 μm gepumpt (Dosiereinheit der Firma Scientific).

Bei der Apparatur (Abbildung 34) wird eine kontinuierliche Phase (KP) mit Hilfe einer Spritze durch einen PVC-Schlauch ($d_{\text{außen}} = 4 \text{ mm}$; $d_{\text{innen}} = 2 \text{ mm}$) geleitet. Senkrecht zu der kontinuierlichen Phase fließt die disperse Phase (DP). Die Fließgeschwindigkeiten der Lösungen werden mit automatischen Dosiereinheiten geregelt. Für die Kapselherstellung in der Mikrofluidik-Apparatur sind eine hochviskose KP und annähernd gleiche Dichten beider Phasen erforderlich. Die KP ist ein hochviskoses Wasser-Glycerin Gemisch, das je nach Polymersynthese in seiner Zusammensetzung variiert (Tabelle 4). Die DP ist die Ölphase, die den Vernetzer bzw. das OTS enthält. Die hohe Viskosität der KP (250-600 mPa s) sorgt für ein gleichmäßiges Abscheren der DP in kleine Tröpfchen, die in einem Becherglas aufgefangen werden. Aufgrund der gleichen Dichten von innerer (DP) und äußerer Phase (KP) schweben die Tropfen. Die hohe Viskosität der KP sorgt zusätzlich dafür, dass Sedimentation oder Aufrahmen der Tropfen verhindert bzw. verlangsamt wird. So können die Tropfen über einen langen Zeitraum polymerisieren. Ein Waschen der Kapseln ist nicht möglich, weil diese beim Waschprozess zerstört werden. Nach gewünschter Polymerisationszeit werden die Kapseln aus dem Gefäß entnommen und in der Strömungszelle gemessen oder in wasserfreiem Glycerin gelagert.

Tabelle 4: Zusammensetzungen der kontinuierlichen und dispersen Phase für die Herstellung von OTS-, Chitosan- und Polyacrylamid-Kapseln.

OTS-Kapseln	
KP	0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H ₂ O, 90 Gew-% Glycerin
	<i>p</i> -Xylol, 1,2,4-Trichlorbenzol + x mM OTS
	50 Gew-% SB in <i>p</i> -Xylol, 1,2,4-Trichlorbenzol + x mM OTS
DP	60 Gew-% SB in <i>p</i> -Xylol, 1,2,4-Trichlorbenzol + x mM OTS
Chitosan-Kapseln	
	2 gewichtsprozentige Chitosan-Stammlsg. (pH = 5,0) : Glycerin 1:10
KP	2 gewichtsprozentige Chitosan-Stammlsg. (pH = 5,6) : Glycerin 1:10
	<i>p</i> -Xylol, 1,2,4-Trichlorbenzol + x mM GA
	50 Gew-% SB in <i>p</i> -Xylol, 1,2,4-Trichlorbenzol + x mM GA
DP	60 Gew-% SB in <i>p</i> -Xylol, 1,2,4-Trichlorbenzol + x mM GA
Polyacrylamid-Kapseln	
KP	x % PAAm, x mM SHS, 0,1M KOH, Glycerin
	<i>p</i> -Xylol, 1,2,4-Trichlorbenzol + x mM SDC
DP	<i>p</i> -Xylol, 1,2,4-Trichlorbenzol + x mM GA

Die Größe der Kapseln hängt von vielen Faktoren ab: den Viskositäten und Dichten der KP und DP, den Geschwindigkeiten der beiden Phasen, den Benetzungseigenschaften, den Schlauch- und Nadelradien und der Grenzflächenspannung. Im Wesentlichen wird die Partikelgröße durch die Reynoldszahl und die Kapillarzahl kontrolliert [182]. Die entsprechenden Geschwindigkeiten zur Herstellung von 300 µm großen Kapseln werden empirisch ermittelt. Sie betragen je nach Zusammensetzung der Phasen für die DP $v_{DP} = 0,3-1$ ml/h und für KP $v_{KP} = 80-300$ ml/h.

3.4 Die Strömungszelle

Die Strömungszelle (Rheoskop) wurde von Herbert Leonard [108] konstruiert und von Ivanka Koleva [44] weiterentwickelt. Ausführliche Details zum Aufbau der Apparatur, den Verbesserungen und der von Koleva entworfenen Steuerungs- und Auswertungssoftware sind in [44] zu finden.

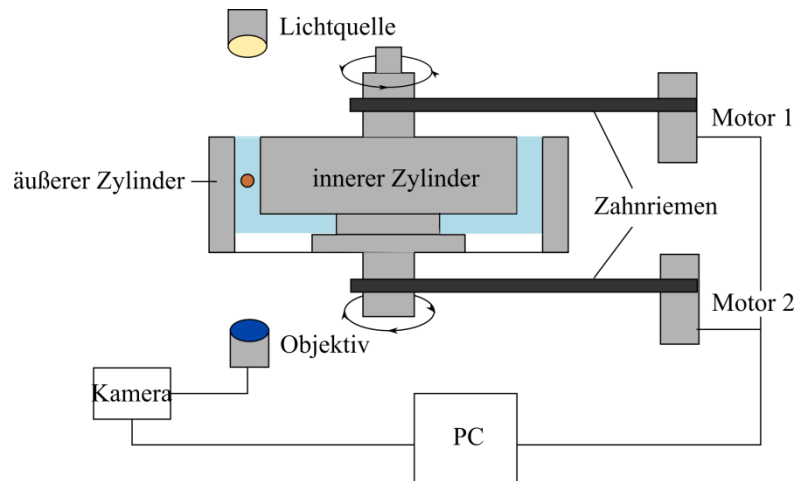


Abbildung 35: Skizze des Aufbaus der Strömungszelle.

Die Strömungszelle besteht aus einem koaxialen Zylindersystem, das in ein inverses Mikroskop eingebaut ist (Abbildung 35 und Anhang 2). Die Zylinder sind aus korrosionsbeständigem Stahl angefertigt und sind über Zahnriemen mit Antriebsmotoren verbunden. Die unterschiedlichen Radien der Zylinder ($R_a = 42,38$ mm und $R_{in} = 40,98$ mm) geben einen Spalt von $d_{Spalt} = 1,4$ mm frei, der mit wasserfreiem Glycerin gefüllt ist. In diesen Spalt wird eine einzelne Kapsel, die zuvor unter einem Lichtmikroskop ausgesucht wurde, mittels einer Spritze überführt. Der Boden des äußeren Zylinders besteht aus optischem Glas (Brechungsindex 1,51), so dass die Kapsel von unten durch das Objektiv (4-fach) beobachtet werden kann. Durch Rotieren der Zylinder in entgegengesetzte Richtungen wird im Spalt ein lineares Scherfeld erzeugt. Die Reynoldszahl (Re) für dieses System beträgt 0,13 und liegt somit unterhalb des kritischen Wertes $Re_c \geq 1$, ab dem Fließinstabilitäten am oberen und unteren Rand des Spalts auftreten [44 S. 46f.; 53 S. 269]. Die Reynoldszahl wird nach Gleichung (3.2) berechnet, wobei ω die maximal erreichbare Winkelgeschwindigkeit der Zylinder mit $\omega = 1,79$ s⁻¹ ist [44 S. 46f.].

$$Re = \frac{\omega \cdot \rho \cdot (R_a - R_{in}) \cdot (R_a - R_{in})}{2\eta} \quad (3.2)$$

Für η wird eine Viskosität des Glycerins von $\eta = 1 \text{ Pa s}$ eingesetzt und die Dichte des Glycerins beträgt $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$.

Die Motoren für das Zylindersystem sind mit einem Servoverstärker (Elektronik-Werkstatt Fakultät Chemie, TU Dortmund) verbunden, der manuell oder per Software am Computer bedient werden kann. Mittels des Programms *Lab-View* werden die Motorumdrehungen von Drehgebern erfasst, woraus nach Gleichung (3.3) die Scherrate im Spalt berechnet werden kann [44 S. 51].

$$\dot{\gamma} = 2 \frac{R_a^2 \omega_a - R_{in}^2 \omega_{in}}{R_a^2 - R_{in}^2} \quad (3.3)$$

Durch Eingabe einer Spannung werden die Messungen gestartet und mit zunehmender, konstanter oder abnehmender Scherrate gemessen. Die Scherrate kann bis maximal $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ erhöht werden. Die Software hat zudem eine Kapselkonturerkennung, die eine automatische Nachsteuerung der Motoren ermöglicht, um die Kapsel im ca. $600 \mu\text{m}$ großen Beobachtungsfeld zu halten. Zusätzlich muss manuell nachgesteuert und die Kapsel während der gesamten Messung fokussiert werden.

Eine Kamera (Kodak SR Motion Analyser) nimmt mit 25 Bildern pro Sekunde Videos der Kapseldeformation und -orientierung auf, die anschließend - zusammen mit einer zugehörigen Text-Datei, die die Zeit und Scherrate zu jedem Bild enthält - mit einer Kontur-Extraktions-Software ausgewertet werden.

Auswertung der Video-Dateien:

Die einzelnen Bilder der Video-Dateien werden mit dem Programm *ImageJ* (V 1.40g) ausgewertet, das in *Lab-View* integriert wurde. Mittels dieser Software können automatisch mehrere Videos hintereinander bearbeitet werden. Zu Beginn der Konturanalyse wird eine Kontrastverstärkung vorgenommen. Anschließend folgt die Konturdetektion bzw. -extraktion, die mit Hilfe des Canny-Derive Filters ausgeführt wird. Dieser dient der Bildglättung und minimiert die Anzahl der falschen Kanten. Zuletzt wird an die extrahierte Kontur eine Ellipse angepasst. Als Ergebnis wird eine Text-Datei erhalten, die die wichtigsten Parameter enthält: Filmzeit, Scherrate, Länge der Hauptachse, Länge der Nebenachse, Deformation, Orientierungswinkel, Fehler des Fits und das Volumen der Kapsel. Das Pixel/Mikrometer-Verhältnis wurde für die 4-fache Vergrößerung in die Software eingetragen, so dass die Längen der Haupt- und Nebenachse direkt in Mikrometer angegeben werden.

Durchführung der Messungen:

Die mit der Mikrofluidik hergestellten Kapseln werden zunächst auf einem Objektträger unter einem Lichtmikroskop angeschaut. Nach gewünschter Polymerisationszeit wird mit Hilfe einer Spritze dann vorsichtig eine einzelne Kapsel aufgenommen und in der Mitte des Spalts der Strömungszelle platziert. Durch Überführen der Kapsel in den mit wasserfreiem Glycerin gefüllten Spalt wird weitere Polymerisation verhindert. Durch Anlegen einer geringen Spannung (Bedienung in der Software), starten die Motoren und die Zylinder erzeugen ein laminares Scherfeld. Bei möglichst geringer Scherrate wird, falls nötig, die Kapsel in die Mitte des Beobachtungsfeldes geholt. Anschließend wird die Messung erneut gestartet.

Die Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt, die zwischen 20 °C und 25 °C liegt. Da die Viskosität des Glycerins stark temperaturabhängig ist und in die Berechnung des E-Moduls mit eingeht, wird die Viskosität zu jeder Messung bei der entsprechenden Temperatur ermittelt.

3.5 Spinning-Drop Tensiometer

Das Spinning-Drop Video Tensiometer (*SVT 20*) der Firma Dataphysics besteht aus einer Glaskapillare (Innendurchmesser 4 mm), die sich in einer temperierbaren Kammer befindet. Die Kapillare kann mit einer maximalen Rotationsgeschwindigkeit von 20000 U/min betrieben werden. Eine CCD-Kamera nimmt die Kontur der sich in der Kapillare befindenden Kapsel auf. Die Kontur wird direkt mit der integrierten Software *SVT 20* ausgewertet. Zusätzlich können Fotos während der Messung gemacht werden.

Die Tropfen- bzw. Kapselgröße sollte nicht viel kleiner als 1000 µm betragen, da das Auflösungsvermögen der Kamera für kleine Tropfengrößen nicht ausreicht. Sehr große Tropfen sollten wegen der Wandeffekte ebenfalls vermieden werden. Zur besseren Konturerkennung kann die Helligkeit reguliert und mit einer Blende gearbeitet werden.

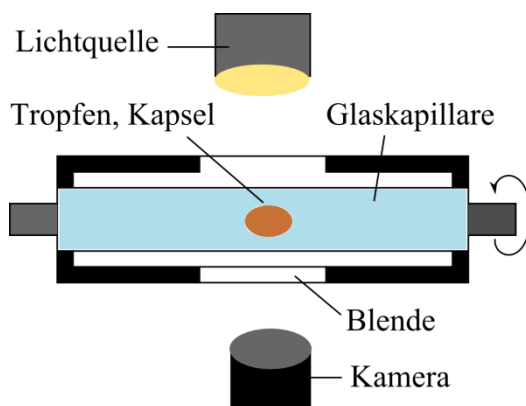


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Spinning-Drop-Apparatur

Durchführung der Messungen:

Die Glaskapillare wird zunächst mit der äußeren, schwereren Phase gefüllt. Anschließend wird mit einer Spritze ein Tropfen der Phase mit geringerer Dichte an die innere Glaswand gesetzt. Die Kapillare wird luftfrei verschlossen und in die Temperierkammer eingeführt. Durch Rotation löst sich der Tropfen von der Wand und stabilisiert sich in der Mitte der Kapillare. Für Messungen von Kapseln mit bestimmter Polymerisationszeit wird die Rotationsgeschwindigkeit für die entsprechende Zeit auf einen niedrigen Wert (500 U/min oder 1000 U/min) eingestellt, um Vordeformationen zu vermeiden. Anschließend wird die Rotationsgeschwindigkeit schrittweise erhöht, wobei pro Geschwindigkeit etwa 200 Messwerte (entsprechen 200 s) aufgenommen werden. Für die Auswertung müssen vorab die Dichten der beiden Phasen und der Brechungsindex der äußeren Phase in die Software eingetragen werden. Parameter wie die Deformation, die Rotationsgeschwindigkeit und die nach Young-Laplace berechnete Grenzflächenspannung werden direkt von der Software ausgegeben und können als Text-Datei gespeichert werden.

3.6 Pendant-Drop Tensiometer

Das Pendant-Drop Tensiometer OCA 20 der Firma Dataphysics wird zur Bestimmung von Grenzflächenspannungen verwendet. Die Auswertung erfolgt durch Konturanalyse eines an einer Spritze hängenden Tropfens nach der Young-Laplace-Gleichung (s. Kapitel 2.1.3). Das Live-Bild des Tropfens wird mittels einer CCD-Kamera aufgenommen und direkt mit der integrierten Software ausgewertet. Es sind Aufnahmen von bis zu 360 Bildern/s möglich. Der Kontrast kann durch Änderung der Helligkeit der Lichtquelle optimiert werden. Die Tropfengröße kann je nach Wunsch oder bedingt durch die Grenzflächenspannung von ca. 5 μl bis 25 μl variieren. Eine Dosiereinheit ermöglicht die exakte Einstellung des Tropfenvolumens.

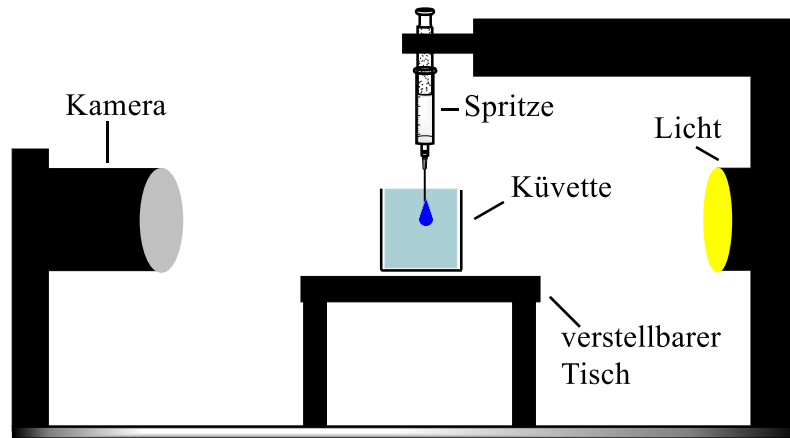


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Pendant-Drop-Tensiometers.

Durchführung der Messungen:

Die Phase mit der höheren Dichte wird mit der Spritze aufgezogen und in der Halterung des Pendant-Drop Gerätes befestigt. In einer Küvette auf dem verstellbaren x,y,z- Tisch befindet sich die Phase mit der niedrigeren Dichte. Manuell oder mittels der Dosiereinheit wird ein Tropfen erzeugt. Für die Auswertung müssen die Dichten der beiden Phasen und, zur Bestimmung der Tropfengröße, der äußere Durchmesser der Kanüle in die Software *OCA 20* eingetragen werden. Als Ergebnis wird eine Text-Datei erhalten, die relevante Parameter wie das Tropfenalter (Zeit), die Grenzflächenspannung und das Volumen des Tropfens enthält. Zusätzlich können Video-Sequenzen aufgenommen werden.

3.7 Ergänzende Messungen

3.7.1 Dichtemessungen

Die Dichten der Lösungen werden mit dem Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessgerät DSA 5000 M von Anton Paar bestimmt. Die Probe wird in ein U-Rohr aus Borosilikatglas gefüllt, das sich in einer temperierbaren Kammer befindet. Das Prinzip der Messung beruht auf der Biegeschwingermethode [183]. Das U-Rohr wird dabei zur Schwingung in Eigenfrequenz angeregt. In Abhängigkeit von der Dichte der Lösung ändert sich die Eigenfrequenz des U-Rohrs. Durch exakte Messung der Eigenfrequenz wird die Dichte der Lösung errechnet.

3.7.2 Viskositätsmessungen

Die Viskositäten der Lösungen werden mit dem Schwingplattenviskosimeter *Vibro Viscometer SV-10* der Firma A&D ermittelt. Hierbei tauchen zwei Schwingplatten und ein Temperatursensor in 10 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit ein und werden in Schwingung versetzt. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt über die Messung des elektrischen Stroms, der dazu benötigt wird, die Platten mit einer konstanten Frequenz von 30 Hz und einer Amplitude von weniger als 1 mm zum Schwingen zu bringen. Es sind Messungen in einem Bereich von 0,3 – 10.000 mPas möglich. Die resultierende Viskosität muss zum Erhalt der wahren Viskosität durch die Dichte dividiert werden. [184]

3.7.3 Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Bestimmung der Membrandicken werden Messungen am Rasterelektronenmikroskop *Hitachi H-4500 FEG* und am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) *Philips CM200* durchgeführt. Sowohl die Rasterelektronenmikroskopie (REM) als auch die Transmissionselektronenmikroskopie werden von Monika Meuris am *Lehrstuhl J. Tiller der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen* ausgeführt.

3.7.4 Mikroskopie

Die Kapselgrößen werden mit dem Mikroskop *VHX* der Firma Keyence vermessen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Polysiloxan

4.1.1 Charakterisierung der ebenen Membranen

4.1.1.1 Wahl der Parameter und Vorkenntnisse

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zu Polysiloxan-Netzwerken sind Ergänzungen zu den von Koleva [44] erhaltenen Resultaten. Im Folgenden werden einige wichtige Ergebnisse von Koleva zusammengefasst.

Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, werden die Zusammensetzungen der Phasen so gewählt, dass eine Kapselherstellung mit der Mikrofluidik-Apparatur möglich ist. Die Viskosität und Dichte der wässrigen Phase werden mit Glycerin erhöht und die Ölphase besteht aus einem Gemisch der aromatischen Lösungsmittel *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol. Koleva stellte fest, dass die Zugabe von Glycerin zu der Wasserphase sowie die Zugabe von 1,2,4-Trichlorbenzol zu der Ölphase zu einer leichten, wenn auch nicht signifikanten Zunahme des Schermoduls führte [44 S. 61,63]. Die Polymerisation wurde basenkatalytisch durchgeführt. Dabei hatte die Konzentration der zugesetzten Natronlauge keinen Einfluss auf den Modul [44 S. 62]. Des Weiteren wurde der Wassergehalt der Ölphase variiert, der sich auf die Polymerisation auswirkte. Im Bereich geringer Konzentrationen (6-30 Moleküle/nm²) wurde kein Unterschied in den Elastizitäten zwischen hohem und niedrigem Wassergehalt der Ölphase beobachtet. Die Polymerisation verläuft jedoch bei hohem Wassergehalt geringfügig schneller, weil sich größere Aggregate in der Lösung bilden, die schneller als Monomere an der Grenzfläche adsorbieren. Erst bei höheren Konzentrationen (>30 Moleküle/nm²) wurden deutliche Unterschiede erkennbar. So nahm der Speichermodul bei niedrigem Wassergehalt signifikant zu, während der Modul bei der wassergesättigten Ölphase mit Zunahme der Konzentration nahezu konstant blieb. Als Erklärung wird hier die entstandene Membran als „Barriere zwischen der organischen und der wässrigen Phase“ [44 S. 66] verstanden. Überschüssige Monomere können nicht weiter hydrolysieren und polymerisieren. Weiterhin werden die Konzentrationsangaben angezweifelt, weil hier aus einer wassergesättigten Stammlösung, die bereits viele Aggregate enthält, verdünnt wurde. Im Gegensatz dazu werden die höheren Speichermoduln bei geringem Wassergehalt durch die Diffusion von Wasser in die organische Phase erklärt, weil es dadurch vermehrt zur Polymerisation kommt.

Der Bereich höherer Konzentrationen ist allerdings für diese Arbeit nicht von Bedeutung. Da Koleva bereits einen breiten Konzentrationsbereich untersucht hat, wird sich hier nur auf eine Grenzflächenkonzentration von $\Gamma = 6-12$ Moleküle/nm² beschränkt. Die Wahl dieser

Konzentration begründet sich auf eine moderate Polymerisationszeit und einen ausgeprägten Schermodul, wodurch im Scherfeld leicht zwischen Emulsionstropfen und Kapsel unterschieden werden kann.

4.1.1.2 2D-Scherrheologie

Die 2D-Scherrheologie ermöglicht Aussagen über die Polymerisationszeit und die Art des entstandenen Netzwerkes. Die Ergebnisse dienen als Grundlage für die Kapselherstellung. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Ergebnisse auf wasserfreie Lösungsmittel. In Abbildung 38 ist ein repräsentativer Oszillationszeittest eines Polysiloxan-Netzwerkes für eine Konzentration von $\Gamma = 12$ Moleküle/nm² zu sehen (DHR). Es ist ersichtlich, dass nach ca. 1500 s der Speicher- über den Verlustmodul steigt ($\mu' > \mu''$) und sich eine festkörperartige Membran mit elastischen Eigenschaften ausbildet. Zwischen 3000-6000 s bildet sich ein Plateau aus, das das Ende der Polymerisation bzw. die benötigte Polymerisationszeit wiedergibt. Der Speichermodul ist mit $\bar{\mu}' = (0,428 \pm 0,019) \text{ N m}^{-1}$ sehr groß und liegt um das 100-fache höher als der Verlustmodul $\bar{\mu}'' = 0,004 \text{ N m}^{-1}$, was üblich für ein stark vernetztes Polymer ist. Der Schermodul für $\Gamma = 6$ Moleküle/nm² ist mit $\bar{\mu}' = (0,426 \pm 0,007) \text{ N m}^{-1}$ nahezu identisch (ohne Abb., ARES). Beide Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von Koleva ermittelten Schermoduln von $\bar{\mu}' = 0,39 \text{ N m}^{-1}$ überein (ARES) [181].

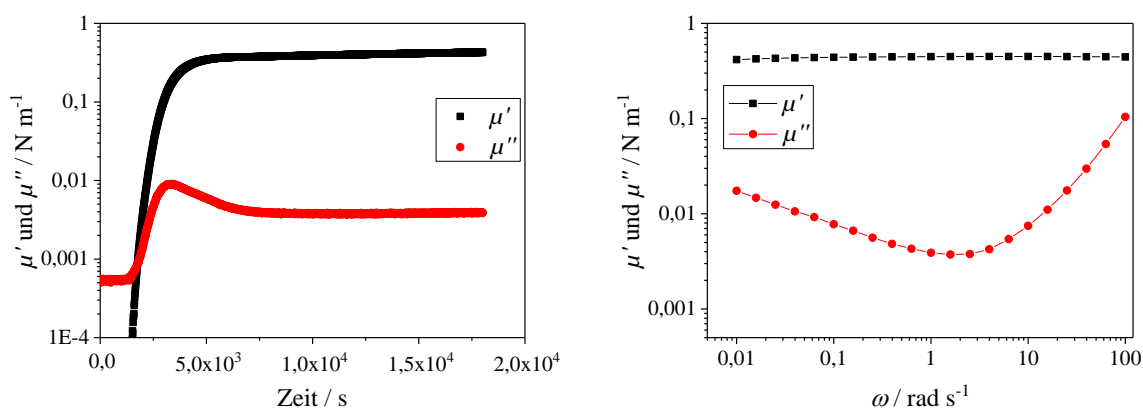


Abbildung 38: Oszillationszeittest (links) und Oszillationsfrequenztest (rechts) eines Polysiloxan-Netzwerkes am DHR bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 0,2 \%$. Wässrige Phase: 20 ml enthalten 0,5 Gew.-% NaOH, 9,5 Gew.-% H₂O und 90 Gew.-% Glycerin. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 0,0033mM OTS ($\Gamma = 12$ Moleküle/nm²) in einem Gemisch aus p-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$.

Der Oszillationsfrequenztest zeigt einen konstanten und somit frequenzunabhängigen Speichermodul (Abbildung 38, rechts). Es handelt sich demnach um ein chemisches, permanent verknüpftes Netzwerk, das sowohl beim Lang- als auch Kurzzeitverhalten elastische

Eigenschaften zeigt. Der stärkere Anstieg des Verlustmoduls bei hohen Frequenzen ist auf Trägheitseffekte der wässrigen Phase zurückzuführen (vgl. Kapitel 4.2.1.2 und Anhang 7). Mittels des Amplitudentests lässt sich die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs ermitteln (Abbildung 39, links). Sie liegt bei ca. $\gamma = 0,9\%$ und somit knapp unter 1% . Diese Werte belegen das Vorhandensein einer stark vernetzten Polymerschicht, die relativ unflexibel und spröde ist. Oberhalb der Grenze wird das Netzwerk irreversibel deformiert. Der kurzzeitige Anstieg des Verlustmoduls verdeutlicht, dass die zugeführte Deformationsenergie für die Änderung der inneren Struktur verbraucht wird. Das Absinken der Moduln ist aber nicht mit einer Zerstörung der Netzwerkstruktur gleichzusetzen.

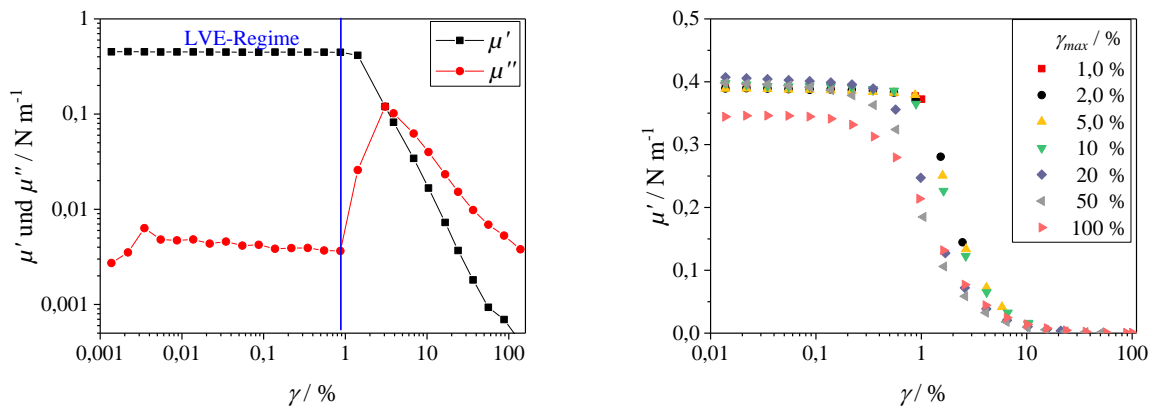


Abbildung 39: Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ (links) und ein stufenweiser Amplitudentest (rechts) eines Polysiloxan-Netzwerks am DHR. Wässrige Phase: 20 ml enthalten 0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H_2O und 90 Gew-% Glycerin. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 0,0033mM OTS ($\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$) in einem Gemisch aus *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$.

Um dies zu veranschaulichen, ist ein stufenförmiger Amplitudentest mit halblogarithmischer Auftragung gezeigt (Abbildung 39, rechts). Hier wird schrittweise die maximale Amplitude γ_{max} erhöht, wobei jede Messung wieder bei der niedrigsten Amplitude beginnt (vgl. auch Husmann [45 S. 81]). Für eine bessere Übersicht sind nur einige Kurven dargestellt. Die Werte des Speichermoduls sind bei dem Test mit einer maximalen Deformationsamplitude von 1% nahezu konstant (rote Quadrate), lediglich der letzte Wert bei 1% ist etwas niedriger. Die darauffolgende Messung bis $\gamma_{\text{max}} = 2\%$ (schwarze Punkte) beginnt jedoch bei demselben Wert des Speichermoduls wie die Kurve zuvor. Das Netzwerk ist nach 1% Deformation folglich noch intakt. Obwohl über einer Deformation von 1% die Werte des Speichermoduls deutlich fallen (letzten beiden Werte der Kurve $\gamma_{\text{max}} = 2\%$), verlaufen die Kurven bis $\gamma_{\text{max}} = 10\%$ (grüne Dreiecke) fast identisch. Erst bei der anschließenden Messung bis $\gamma_{\text{max}} = 20\%$ (lila Rauten) sinkt die Kurve signifikant früher ab. Es müssen demnach zuvor bereits Strukturveränderungen

stattgefunden haben. Dennoch wird bis zu einer Deformation von 50 % der Ausgangswert des Speichermoduls wieder erreicht, was auf Reparaturprozesse zurückgeführt werden kann. Möglicherweise kommt es zu einer Nachpolymerisation von überschüssigen Monomeren. Das Netzwerk ist somit bis zu einer Deformation von 30 % noch nicht zerstört (die Kurve bis $\gamma_{\max} = 30\%$ ist nicht abgebildet). Nur der LVE-Bereich wird kleiner. Erst ab 50 % Deformation erfolgen starke, irreversible Veränderungen der Netzwerkstruktur, weil die nächsten Kurven bei $\gamma_{\max} = 70\%$ und 100% (für eine bessere Übersicht ist die Kurve bei 70% nicht gezeigt) bei einem niedrigeren Wert des Speichermoduls beginnen. Aber selbst der Anfangswert des Speichermoduls der Kurve bei $\gamma_{\max} = 100\%$ ist vergleichsweise hoch. Das deutet darauf hin, dass sich das Netzwerk durch Reorganisationsprozesse teilweise von der Deformation erholt. Wegen der Frequenzabhängigkeit des Amplitudentests wurde zusätzlich ein Relaxationstest durchgeführt (Abbildung 40, links). Hier wurde ebenfalls die Deformation stufenweise erhöht. Der Deformationssprung erfolgte dabei sehr schnell. Das Ende des LVE-Bereichs macht sich hier durch ein Absinken der $\mu(t)$ -Kurve bemerkbar. Bis $\gamma_0 = 0,25\%$ verlaufen die Kurven des Relaxationsmoduls identisch und auf konstant hohem Niveau. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen aus dem Frequenztest überein. Aufgrund der dichten Vernetzung können keine Spannungen abgebaut werden. Das hoch elastische Netzwerk relaxiert somit nicht. Bereits bei $\gamma_0 = 0,30\%$ knickt die Kurve (lila) nach unten ab. Hier finden viskose Fließprozesse statt, die auf eine irreversible Strukturveränderung hindeuten. Die folgenden $\mu(t)$ -Kurven (ab $0,35\%$) beginnen bei signifikant niedrigeren $\mu(t)$ -Werten. Die Grenze des LVE-Bereich ist hier also überschritten.

Eine Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung τ_s als Funktion von γ_0 gibt Aufschluss, ob sich das Material mit den linearen Gesetzen im LVE-Bereich beschreiben lässt. Die aufgetragenen τ_s -Werte sind die Gleichgewichtswerte nach 180 s. In Abbildung 40 (rechts) ist zu sehen, dass nur bis zu einer Deformation von $\gamma_0 = 0,0025$ ein linearer Zusammenhang besteht.

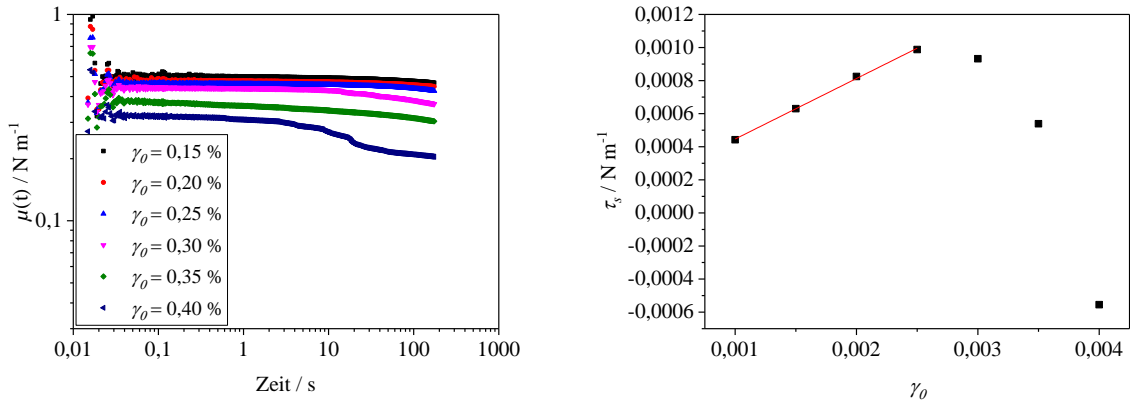


Abbildung 40: Relaxationstest (links) eines Polysiloxan-Netzwerks und Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung τ_s als Funktion von γ_0 (rechts) am DHR für ausgewählte Kurven. Wässrige Phase: 20 ml enthalten 0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H₂O und 90 Gew-% Glycerin. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 0,0033mM OTS ($\Gamma = 12$ Moleküle/nm²) in *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,1$ g/cm³.

Danach fällt die Kurve ab. Der linear-viskoelastische Bereich reicht folglich nur bis 0,25 %.

Die Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes kann durch Umstellen der Gleichung (2.17, S.14) überprüft werden. Nach Formel (4.1) muss die resultierende Steigung τ_s/γ_0 den Wert des Schermoduls ergeben.

$$\mu = \frac{\tau_s}{\gamma_0} \quad (4.1)$$

Es wird $\mu = 0,37$ N m⁻¹ erhalten, was sehr gut mit den Ergebnissen aus dem Oszillationstest übereinstimmt. Dass der aus dem Relaxationstest ermittelte LVE-Bereich geringer ausfällt als beim Amplitudentest, ist durch die Art der auferlegten Deformation zu begründen. Während beim Amplitudentest eine sinusförmige Deformation vorgegeben wird, erfolgt beim Relaxationstest eine stufenförmige. Letztere wirkt über einen viel längeren Zeitraum, wodurch die Probe größeren Beanspruchungen ausgesetzt ist.

4.1.1.3 Struktur der Filme

Die Experimente sind bei Raumtemperatur um 20 °C bis maximal 25 °C durchgeführt worden. Nach Carraro et al. [127] liegt somit ein gemischtes Wachstum der OTS-Schicht vor. Es finden sowohl Insel- als auch homogenes Wachstum statt. Der kritischen Temperatur nach Parikh et al. [140] von $T_c = 28 \pm 5$ °C zufolge wird allerdings eine hochgeordnete Schicht erhalten. Letztere ist für dieses System viel wahrscheinlicher, da die OTS-Moleküle nicht wie bei SAMs fest an ein Substrat gebunden werden, sondern sich durch laterale Diffusion bewegen können. Diese Annahme wird auch durch die Beobachtungen von Kojio et al. [185] unterstützt, die eine viel dichtere Packung und höher geordnete Alkylketten in Langmuir-Filmen beobachten haben.

Des Weiteren sind wasserfreie Lösungsmittel verwendet worden, die eine bessere Reproduzierbarkeit gewährleisten. Das „hohe“ Alter der Lösung (von ca. 15 Minuten) sorgt nach Foisner et al. [150] zudem dafür, dass sich die Moleküle präorganisieren können.

Das hier gebildete Netzwerk mit $\Gamma = 12$ Molekülen/nm² ist keine Monoschicht mehr, sofern alle Moleküle an der Grenzfläche adsorbieren und polymerisieren. Nach Wasserman et al. [133] beträgt die aus Röntgen-Reflektivität berechnete Fläche einer Alkyl-Si-Gruppe auf SiO₂ $(21 \pm 3) \text{ \AA}^2$. Rechnerisch handelt es sich demnach um eine Doppelschicht, genauer um das 2,5-fache einer Monoschicht. Wie diese Schicht im molekularen Maßstab aussieht, ist nicht leicht zu beantworten. Dubreuil et al. [186] vermuten einen ähnlichen Aufbau wie bei lamellaren Strukturen. Die Alkylketten der zweiten Schicht sind dabei den Alkylketten der ersten Schicht zugewandt und die Köpfe ragen nach oben. An die Köpfe der zweiten Schicht lagern sich dann die Kopfgruppen der dritten Schicht an usw. Allerdings haben Dubreuil et al. die Multischichten mittels der Langmuir-Blodgett Technik hergestellt, indem sie über den Kollapsunkt hinaus komprimierten. Ihre Ergebnisse sind somit nicht direkt auf die Wasser-Öl-Grenzfläche übertragbar. Die Multischicht hier wird vielmehr durch dreidimensionales Wachstum entstanden sein. Die wässrige und die organische Phase sind nicht vollständig unlöslich in der jeweils anderen Phase, sondern geringe Mengen Öl lösen sich im Wasser und umgekehrt. OTS-Moleküle können somit bereits in der organischen Phase mit dem Wasser reagieren und auf der anderen Seite werden OTS-Moleküle mit dem Öl in die wässrige Phase geschleppt. So kommt es zur Polymerisation in tiefer liegenden Schichten von der Grenzfläche und die gebildeten Oligomere wachsen schließlich zu Multischichten zusammen.

Die Dicke der Membran konnte mittels Faltenanalyse eines „Hängenden Tropfens“ (vgl. Kapitel 4.1.3.5) auf ungefähr 130 nm abgeschätzt werden. Somit handelt es sich hier um das Vielfache einer Monoschicht und der oben berechneten Doppelschicht. Allerdings wurde die Messung mit wassergesättigten organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Nach Untersuchungen an SAMs werden unter diesen Bedingungen nicht nur rauere Schichten im Vergleich zu wasserfreien Lösungsmitteln erzeugt, es existiert auch keine Wachstumsgrenze (*self-limiting growth*) [187]. Dadurch entstehen mit zunehmender Zeit immer mehr Schichten. Es ist auch vorstellbar, dass sich durch die Diffusion kleinster Wassertröpfchen Nanokapseln bilden. Koleva [44 S. 102] beobachtete mittels Kryo-Transmissionsmikroskopie runde Aggregate. Es sei allerdings nicht eindeutig, ob sich diese Aggregate an der Grenzfläche oder bereits in der Bulkphase gebildet haben. Diese Frage ist berechtigt, weil in jedem organischen Lösungsmittel Spuren von Wasser enthalten sind. Eine einfache Rechnung am Beispiel von *p*-Xylol verdeutlicht das Problem. Nach der Karl-Fischer-Titration beträgt der mittlere

Wassergehalt für „wasserfreies“ *p*-Xylol, das in der Argon-Box aufbewahrt worden ist, 0,0024 %. Dies ist augenscheinlich ein sehr geringer Wert. In Konzentrationen umgerechnet befinden sich demnach $c = 1,15 \text{ mmol/l H}_2\text{O}$ in der organischen Phase. Für 2D-scherrheologische Experimente werden aber nur $c = 0,0033 \text{ mmol/l OTS}$ benötigt (bei $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$). Es werden zwar drei Äquivalente Wasser zur Hydrolyse eines OTS-Moleküls gebraucht, dennoch liegt die H_2O -Konzentration noch weit über der der Monomere. Lediglich die für die Kapselherstellung benötigte Konzentration von $c = 0,4 \text{ mmol/l OTS}$ entspricht der Größenordnung. Im Fall von wassergesättigten Lösungen steigt die Wasserkonzentration um das 10-fache. Mit einer Wasserlöslichkeit in *p*-Xylol von $0,2 \text{ g/l}$ [188] beträgt die Konzentration $c = 11,11 \text{ mmol/l}$.

Es stellt sich somit die Frage, in welchem Ausmaß Hydrolyse und Polymerisation bereits in der Bulkphase stattfinden und ob überhaupt Monomere an der Grenzfläche adsorbieren oder ob es sich dabei stets um oligomere Strukturen handelt. Aus SAMs ist bekannt (vgl. Kapitel 2.5.1.5), dass ein niedriger Wassergehalt [146], geringe Monomer-Konzentrationen und ein „hohes Alter“ der Lösung [150] zu geordneten Strukturen führen („Inseln“). Lediglich zu schnelle Adsorption und ein hoher Wassergehalt führen zu Oligomeren unterschiedlicher Kondensationsstufen [150] und somit ungeordneten Filmen. Es gibt allerdings auch die gegenteilige Meinung bzgl. des Wassergehalts. Hier wird aber unter anderem der positive Effekt des Wassers auf die laterale Beweglichkeit der Moleküle auf dem Substrat hervorgehoben [148], was bei einer Wasser-Öl-Grenzfläche überflüssig ist.

Ein Vergleich der hergestellten organischen Phasen zeigt deutlich einen Unterschied in Bezug auf die Aggregatbildung in der Lösung. Während bei wassergesättigten Lösungen nach Zugabe von OTS innerhalb weniger Sekunden bis Minuten eine deutliche Trübung eintritt, bleibt die Lösung mit wasserfreien Ölen mehrere Tage klar. Dies lässt den Schluss zu, dass in wasserfreien Proben die OTS-Moleküle nicht vollständig polymerisiert sind und bis zum Start der Messungen (15-20 Min.) nur kleinere Aggregate und Monomere vorhanden sind. Messungen mit der DLS (*Dynamic Light Scattering*) lieferten hierzu keine genauen Ergebnisse (vgl. Koleva [44 S. 102]).

Es wird jedoch ersichtlich, dass selbst bei stetiger Verwendung wasserfreier Lösungsmittel die Grundvoraussetzungen der verschiedenen Methoden leicht variieren (neben den offensichtlichen wie Zusammensetzung der Phasen, Art/Größe der Fläche, etc.). Während bei der 2D-Scherrheologie die Wasserkonzentration die des OTS um das Hundertfache übersteigt, beträgt das Verhältnis bei der Kapselherstellung 1:1. Zudem ist die Formel zur Berechnung der

Grenzflächenkonzentration (Gleichung (3.1)) als eine Näherung zu verstehen. Es ist daher nicht klar, ob die Struktur der Filme in allen Methoden gleich ist.

4.1.2 Kapselsynthese

Die Kapselsynthese erfolgte mittels der Mikrofluidik-Apparatur. Auf diese Art konnten nahezu monodisperse Mikrokapseln mit einer Größe von 280-340 μm hergestellt werden (Abbildung 41, links). Für die Systeme mit der niedrigviskosen Ölphase resultierten in der Regel engere Größenverteilungen als für die Kapseln mit hochviskoser Ölphase (s. auch Chitosan-Kapseln, Kapitel 4.2.2). Beispiele für Größenverteilungen von OTS-Kapseln bei verschiedenen Konzentrationen und Geschwindigkeiten sind bei Koleva [44 S. 86ff.] zu finden.

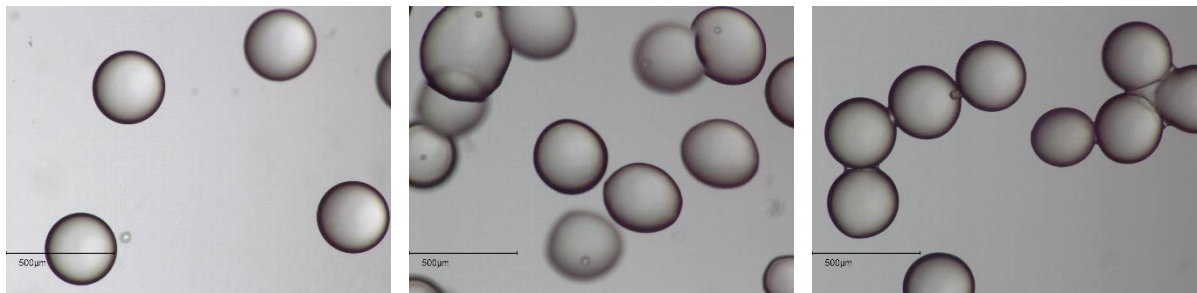


Abbildung 41: Aufnahmen von OTS-Mikrokapseln unter dem Mikroskop. Die Ölphase besteht aus den wasserfreien Lösungsmitteln *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,24 g/cm³ mit einer OTS-Konzentration von $c = 0,4$ mM ($\Gamma = 12$ Moleküle/nm²). Die Kapseln befinden sich in dem basischen Glycerin-Wasser-Gemisch, das für die Synthese benötigt wird. Links: Monodisperse Kapseln mit einer Größe von 336 μm . Mitte: OTS-Mikrokapseln, die mittels der „langen“ Mikrofluidik-Apparatur hergestellt wurden. Rechts: OTS-Mikrokapseln nach 11 h Polymerisationszeit, die auf einem Objektträger lagen.

Die gewünschten Größen der Kapseln waren über die Geschwindigkeiten der kontinuierlichen und der dispersen Phase leicht einzustellen ($v_{DP} = 85\text{-}100$ ml/h und $v_{KP} = 0,3$ ml/h) und konnten unter dem Mikroskop überprüft werden. Durch die hohe Viskosität der äußeren Phase und die annähernd gleichen Dichten der Phasen, schwebten die Kapseln während der Polymerisation in dem Auffanggefäß. Auf diese Weise wurden sphärische Kapseln erzeugt. Als „sphärisch“ gelten hier Kapseln ab einem Achsenverhältnis von $B/L \geq 0,98$ (mit B als Kurz- und L als lange Achse, vgl. Abbildung 15). Stets werden auch Kapseln gebildet, die höhere Abweichungen von der Kugelform haben ($B/L < 0,98$). Diese „nicht-sphärischen“ Kapseln sind keine Rotationsellipsoide, sondern sind durch „Beulen“, „Ecken“ und raue Oberflächen gekennzeichnet (Abbildung 42a und b). Es ist auffällig, dass fast ausschließlich sphärische Mikrokapseln synthetisiert wurden, wenn die disperse Phase aus wasserfreien Lösungsmitteln und durch eine Verdünnungsreihe hergestellt wurde (Abbildung 42c). Die Kapseln, bei denen die Lösungsmittel bei Raumluft gelagert wurden, sind praktisch alle asymmetrisch. Diese Beobachtungen bestätigen die Annahme, dass der Wassergehalt und die Aggregatbildung den Mechanismus der Polymerisation beeinflusst. Die vermehrte Aggregatbildung bei höherem Wassergehalt führt zu einer unregelmäßigen Oberflächenstruktur. Auch wenn OTS direkt zur

Ölphase hinzu pipettiert wurde (ohne Verdünnung einer Stammlösung), resultierten vermehrt nicht-sphärische Partikel mit rauer Struktur. Diese Beobachtung offenbart das Problem, dass bei direkter Herstellung der Ölphase offensichtlich mehr Oligomere in Lösung vorhanden sind als in der Verdünnung. Das kann bei der Verdünnung der Stammlösung zu Abweichungen von der Konzentration führen. Durch Verwendung von frischen und wasserfreien Lösungsmitteln wird der Fehler so gering wie möglich gehalten. Konzentrationsunterschiede von Probe zu Probe sind, wenn überhaupt, nur marginal, wie die hervorragende Reproduzierbarkeit der Oszillationstests aus den 2D-scherrheologischen Messungen belegt.

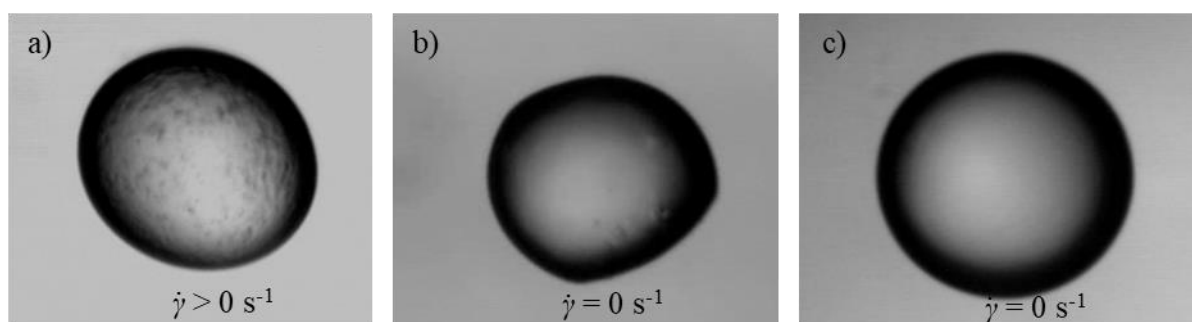


Abbildung 42: Aufnahmen von OTS-Kapseln ($d \approx 300 \mu\text{m}$) in der Strömungszelle. a) Kapsel mit rauer, inhomogener Oberfläche; Die organischen Lösungsmittel wurden bei Raumluft gelagert ($c_{ors} = 0,2 \text{ mM}$ und $\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$). b) Nicht-sphärische Kapsel; die Ölphase wurde „direkt“ mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellt ($c_{ors} = 0,4 \text{ mM}$ und $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$). c) Sphärische Kapsel; die Ölphase wurde durch Verdünnung einer 1 mM Stammlösung mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellt ($c_{ors} = 0,4 \text{ mM}$ und $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$).

In theoretischen und numerischen Modellen wird in der Regel mit Rotationsellipsoiden gearbeitet. Es war deshalb wünschenswert, ellipsoide Kapseln systematisch herzustellen. Dafür wurden die Kapseln einer Strömung ausgesetzt. Dies wurde zum einen durch Rühren der Kapselsuspension während der Polymerisation realisiert, zum anderen durch Strömen in einer „langen“ Mikrofluidik-Apparatur. Das Rühren erwies sich als problematisch, weil viele Kapseln dabei zerstört wurden. Bei der langen Mikrofluidik-Apparatur wurde ein 120 cm langer Schlauch verwendet und die Geschwindigkeiten der dispersen ($v_{DP} = 1 \text{ ml/h}$) und der kontinuierlichen Phase ($v_{KP} = 300 \text{ ml/h}$) erhöht. Dieser modifizierte Aufbau diente der systematischen Erzeugung von nicht-sphärischen Kapseln. Durch die Strömung sollte ein ellipsoider Emulsionstropfen generiert werden, an dessen Grenzfläche die Polymerisation stattfinden sollte. Auf diese Weise konnten tatsächlich vermehrt vordefinierte Kapseln synthetisiert werden (Abbildung 41, Mitte), allerdings handelt es sich hierbei wiederum nicht um rotationssymmetrische Kapseln. Des Weiteren funktionierte diese Herstellungsmethode der

nicht-sphärischen Kapseln nur für die OTS-Kapseln. Für Chitosan-Kapseln zeigte diese Methode keine Wirkung.

Eine weitere Besonderheit der OTS-Kapseln ist ihre Tendenz zur Koaleszenz. Liegen die Kapseln nah beieinander, z. B. auf einem Objektträger (Abbildung 41, rechts) oder durch Absinken auf den Boden des Gefäßes, verschmelzen sie zu Ketten oder größeren Objekten. Dieses Charakteristikum wurde bereits von Husmann [45 S. 164] (später auch von Koleva [44]) beobachtet und trifft nur für die Öl-in-Wasser Suspensionen zu. Husmann erklärt diese Eigenheit mit der Ausrichtung der Kohlenwasserstoffketten. Bei Wasser-in-Öl Suspensionen (die wässrige Phase ist hier die innere) ragen die Ketten nach außen, wodurch die Kapsel sterisch abgeschirmt wird. Bei Öl gefüllten Kapseln, wie sie in Abbildung 41 zu sehen sind, ragen die Ketten nach innen. Die Oberflächen sich zwei nähernder Kapseln können sich berühren, wodurch sich die Ölphasen besser vereinen können.

4.1.3 Deformation im Scherfeld

Die Mikrokapseln und Emulsionstropfen werden nach Präparation mit der Mikrofluidik-Apparatur in der Strömungszelle untersucht. Einige der Experimente im Konzentrationsbereich von $\Gamma = 6\text{-}12$ Moleküle/nm² wurden bereits von Koleva [44] durchgeführt, werden hier jedoch zur Vollständigkeit und zum besseren Verständnis nochmals dargestellt. Die betreffenden Resultate werden in kompakter Form mit entsprechenden Verweisen zu Kolevas Arbeit erläutert. Unterschiede zu Kolevas Arbeit werden herausgearbeitet, wobei der Fokus auf den ergänzenden Messungen nicht-sphärischer Kapseln liegt.

4.1.3.1 Überprüfung der Rahmenbedingungen

Für die Experimente im Scherfeld müssen sowohl für die innere als auch für die äußere Phase Newton'sche Fluide verwendet werden, um die Theorie von Barthès-Biesel anwenden zu können.

Das Fließverhalten von Glycerin wurde anhand eines Fließtests mit dem Kegel-Platte-Messsystem (s. Kapitel 2.2.5) untersucht. Die Viskosität blieb über den gesamten Scherratenbereich konstant (s. Anhang 3). Glycerin ist folglich ein Newton'sches Fluid und für die Messungen im Scherfeld geeignet. Die Viskosität des Glycerins ist allerdings stark von der Temperatur und dem Wassergehalt abhängig. Da die Temperatur in der Strömungszelle nicht kontrolliert werden konnte und Glycerin hygroskopisch ist, wurde die Viskosität η_a für jedes Experiment in der Strömungszelle überprüft. Sie schwankt von 800-1350 mPa s.

Die Untersuchungen des Fließverhaltens der Saccharose-Benzooat-Lösungen erwiesen sich als schwierig, weil während der Messung Lösungsmittel verdampfte und der Zucker auskristallisierte. Der Verlauf der Viskosität als Funktion der Scherrate ist in Anhang 3 zu finden. Es wird ein annähernd Newton'sches Verhalten beobachtet.

Die Reynoldszahl bezüglich der Partikelgröße ist nach Gleichung (4.2) gegeben.

$$Re = \frac{\rho r^2 \dot{\gamma}}{\eta_a} \quad (4.2)$$

Bei einer maximalen Scherrate von $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$, einer Viskosität und Dichte von Glycerin von $\eta_a = 1 \text{ Pa s}$ bzw. $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$ und einem Kapselradius von $r = 150 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt die Reynoldszahl $Re = 2,8 \cdot 10^{-3}$. Trägheitseffekte können daher vernachlässigt werden [90].

4.1.3.2 Verwendete Formeln

Bei einem Standardexperiment in der Strömungszelle wird die Scherrate kontinuierlich erhöht und bis zum Bruch gemessen. Der zweidimensionale Young-Modul wird aus dem scherratenabhängigen Deformationsverlauf der Kapsel nach dem Mooney-Rivlin-Gesetz berechnet. Durch Umstellen der Gleichung (2.47) und durch Auswertung der Steigung $m = D/\dot{\gamma}$ im Bereich kleiner Deformationen, kann der Elastizitätsmodul nach Formel (4.3) ermittelt werden.

$$E_S = \frac{25}{4} \cdot \frac{\eta_a \cdot r}{m} \quad (4.3)$$

Hierbei beschreibt η_a wiederum die Viskosität des Glycerins in der Strömungszelle. Der Radius r der Kapsel wird über das Volumen ermittelt. Das Volumen einer Kugel wird bekanntermaßen nach Gleichung (4.4) berechnet.

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (4.4)$$

Allerdings wird die Kapselkontur stets an eine Ellipse angepasst, so dass das Volumen eines elliptischen Partikels betrachtet werden muss (4.5).

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{L}{2} \cdot \frac{B}{2} \cdot \frac{Z}{2} \quad (4.5)$$

Aufgrund des zweidimensionalen Bildes ist die Z-Achse allerdings nicht zugänglich. Die Software berechnet das Volumen somit nach Gleichung (4.6), wobei die Gesamtlängen der Achsen zur Berechnung herangezogen werden.

$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot L \cdot B^2 \quad (4.6)$$

Der Radius kann somit unabhängig von der Kenntnis der Z-Achse nach Formel (4.7) bei Scherrate 0 s^{-1} ermittelt werden.

$$r = \frac{\left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}}{2} \quad (4.7)$$

Die unbekannte Z-Achse kann nach Gleichung (4.8) durch Einsetzen des Volumens bei Scherrate 0 s^{-1} oder theoretisch nach Gleichung (4.9) bestimmt werden [3; 64].

$$Z = \left(\frac{3V}{4\pi LB} \right) \quad (4.8)$$

$$Z = L \frac{L + 3B}{3L + B} \quad (4.9)$$

Das Achsenverhältnis B/L der Kapsel wird im Ruhezustand, also ebenfalls bei Scherrate 0 s^{-1} ermittelt.

4.1.3.3 Quasi-sphärische Kapseln und Emulsionstropfen bei $\lambda = 0,001$

Quasi-sphärische Mikrokapselfn ($B/L \geq 0,98$) werden bei der Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln erhalten. Die ermittelten E-Moduln von Koleva im Konzentrationsbereich $\Gamma = 6-12 \text{ Moleküle/nm}^2$ – zwischen den beiden Konzentrationen besteht kein signifikanter Unterschied – betragen nach einer Stunde Polymerisationszeit rund $E_s = 1,5 \text{ N m}^{-1}$ [71]. Der Wert wird auch nach drei Stunden Polymerisationszeit erhalten [44 S. 110], was darauf schließen lässt, dass bereits nach einer Stunde die Polymerisation abgeschlossen ist. Diese Ergebnisse stimmen gut mit der Theorie von Barthès-Biesel [60] überein, nach der ein Faktor von 3 zwischen dem Schermodul und dem Elastizitätsmodul für eine Mooney-Rivlin-Membran besteht. Dieses Verhältnis leitet sich aus Gleichung (2.44) her, die den Zusammenhang zwischen dem Young-Modul und dem Schermodul für ein Hooke'sches Material beschreibt. In dieser Gleichung kann der zweidimensionale Schermodul μ dem Speichermodul μ' aus den Oszillationsmessungen gleichgesetzt werden, wodurch Formel (4.10) erhalten wird.

$$\mu' = \frac{E_s}{2(1 + \nu_s)} \quad (4.10)$$

Da nur kleine Deformationen betrachtet werden, können die Gesetze und die daraus resultierenden Moduln gleichgesetzt werden (vgl. [189] und Kapitel 2.3.1, S. 28). Die Poisson-Zahl für eine Mooney-Rivlin Membran entspricht im Hooke'schen Gesetz $\nu_s = 0,5$. Durch Einsetzen von $\nu_s = 0,5$ in Gleichung (4.10) wird somit Gleichung (4.11) für das Mooney-Rivlin Gesetz erhalten.

$$\mu' = \frac{E_s}{3} \quad (4.11)$$

Während Kolevas Ergebnisse des Elastizitätsmoduls annähernd mit Formel (4.11) übereinstimmen, wurden in dieser Forschungsarbeit weitaus höhere Moduln erzielt. So

betragen die nach Formel (4.3) berechneten Young-Moduln nach drei Stunden Polymerisationszeit $E_s = (3,05 \pm 0,65) \text{ N m}^{-1}$. In Abbildung 43 ist exemplarisch ein Test im Scherfeld zu sehen. Die Deformation nimmt nur sehr geringfügig mit der Scherrate zu. Die Ermittlung der Steigung erfolgt im LVE-Bereich bei kleinen Deformationen bis maximal 10 - 15 % [60]. Für OTS-Kapseln liegt die Grenze noch weit darunter. Koleva bestimmte die maximale Obergrenze des LVE-Bereichs im Scherfeld mittels eines stufenförmigen Scherratentests zu $D_{max} = 1,7 \%$ [181]. Der lineare Bereich geht also nur bis zu einem Taylor-Parameter von $D = 0,017$. Dabei spielt es keine große Rolle, ob bei der Auswertung die ohnehin geringfügige Vordeformation abgezogen wird. Der Modul beträgt in diesem Fall $E_s = (3,20 \pm 0,43) \text{ N m}^{-1}$. Dieser Wert ist zwar präziser, die Abweichung von $\Delta E_s = 0,15 \text{ N m}^{-1}$ liegt aber noch weit innerhalb der Fehlergrenze.

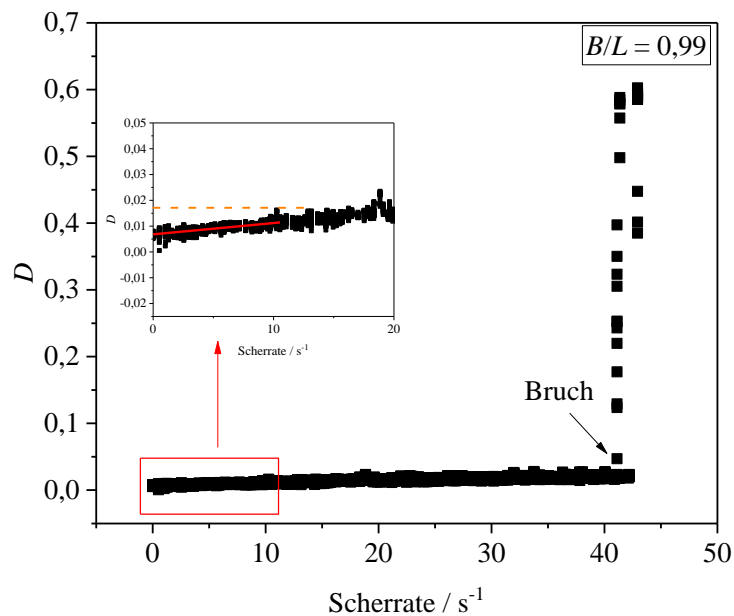


Abbildung 43: Quasi-sphärische OTS-Kapsel im Scherfeld nach drei Stunden Polymerisationszeit ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$, $B/L = 0,99$, $\lambda = 0,001$). In der Vergrößerung kennzeichnet die gestrichelte, orangene Linie die Grenze des LVE-Bereichs und die rote Linie den linearen Fit.

Die hohen Fehler sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Zum einen kann die Temperatur nicht kontrolliert werden. Schwankungen der Temperatur und des Wassergehalts des Glycerins während der Messung können - wie oben erläutert - zu einer Änderung der Viskosität führen, die für die Bestimmung des E-Moduls benötigt wird. Auch die Kapselsynthese findet ohne Temperaturkontrolle statt, so dass Temperaturschwankungen die Art der Polymerisation (vgl. Kapitel 2.5.1.5, S. 46) und die Polymerisationsgeschwindigkeit der Kapselmembranen beeinflussen. Trotz Aufbewahrung in der Argon-Box ist zudem nicht

auszuschließen, dass der Wassergehalt der organischen Lösungsmittel variiert. Zuletzt muss berücksichtigt werden, dass unscharfe Kapselkonturen und mangelnder Kontrast den Fehler des Ellipsen-Fits erhöhen.

Die hohen Werte der Young-Moduln von $E_s \approx 3 \text{ N m}^{-1}$ können jedoch nicht durch eine Anhäufung von Fehlern erklärt werden. Obwohl der hohe Modul nicht mit Kolevas Ergebnissen aus dem Scherfeld übereinstimmt, so steht er doch im Einklang mit den Resultaten aus dem Zentrifugalfeld. Laut Koleva betragen diese nach drei Stunden $3,0 \text{ N m}^{-1}$ [181] (6 Moleküle/nm^2).

Die Elastizitätsmoduln sind somit um das 6-7-fache größer als die Schermoduln und damit nahezu doppelt so groß wie nach Gleichung (4.11) erwartet. Auch wenn anstelle des Young-Moduls der Schermodul⁸ μ nach Gleichung (4.12) berechnet wird [61; 73], wird der Unterschied deutlich.

$$D = \frac{5}{4} \left(\frac{2 + \nu_s}{1 + \nu_s} \right) \frac{\eta_a \cdot \dot{\gamma} \cdot r}{\mu} = \frac{25}{12} C a_s \quad (4.12)$$

In der Gleichung wird $\nu_s = 0,5$ für eine Mooney-Rivlin Membran angenommen. Sie unterscheidet sich von der Formel (4.3), die zur Berechnung des Young-Moduls herangezogen wird, nur um den soeben diskutierten Faktor von $1/3$ (vgl. (4.11)). Im Vergleich zum Speichermodul mit $\mu' = 0,43 \text{ N m}^{-1}$ aus den 2D-scherrheologischen Messungen, beträgt der ermittelte Schermodul aus dem Deformationsverlauf im Scherfeld $\mu = (1,02 \pm 0,22) \text{ N m}^{-1}$.

Aufgrund dieser Diskrepanz stellt sich die Frage nach der Gültigkeit von Formel (3.1), die zur Umrechnung der Konzentrationen benutzt wird. Zur Überprüfung wurden daher Experimente mit niedrigerer Konzentration gemacht, die der aus den 2D-scherrheologischen Messungen entspricht. In Abbildung 44 ist eine entsprechende Messung einer OTS-Kapsel bei $c_{OTS} = 0,0033 \text{ mM}$ im Vergleich mit einem Emulsionstropfen zu sehen.

⁸ In den neueren Publikationen von Barthès-Biesel und anderen Autoren wird bei Experimenten im Scherfeld nicht mehr der Young-Modul E_s , sondern der Schermodul G_s (entspricht dem μ hier) ermittelt. Denn anstelle von Dehnung findet im Scherfeld überwiegend Scherung statt.

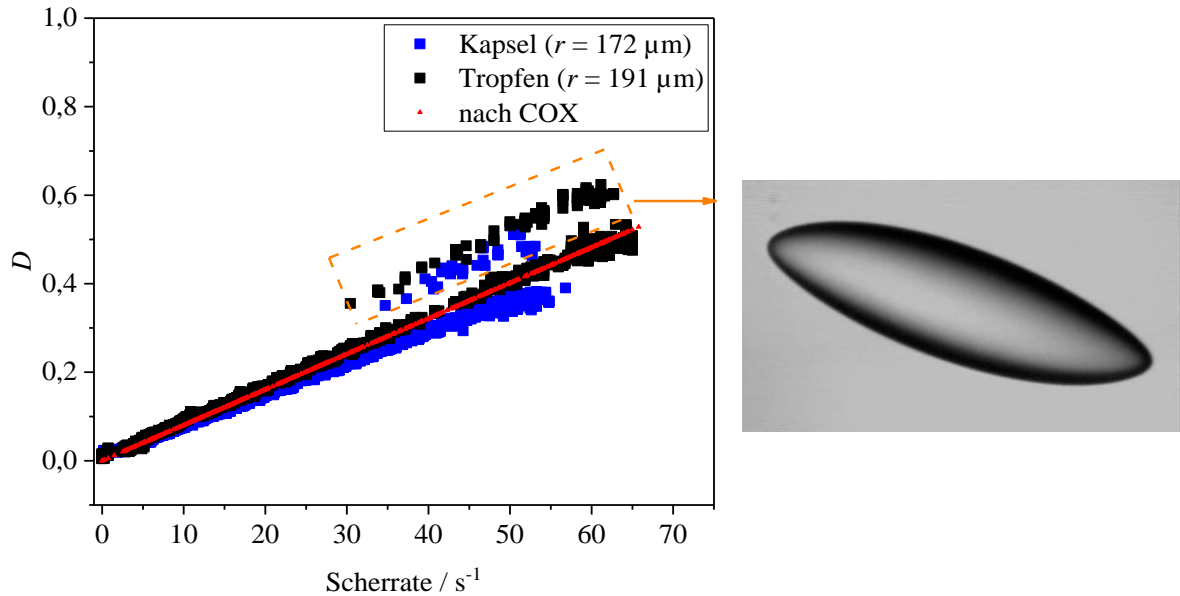


Abbildung 44: Vergleich zwischen einem Emulsionstropfen und einer Kapsel mit $c_{OTS} = 0,0033\text{mM}$ (links). Die innere Ölphase ist bei beiden ein Gemisch aus pX und TCB der Dichte $1,243\text{ g/cm}^3$. Die rote Linie stellt den theoretischen Verlauf der Deformation nach Gleichung (2.57) von Cox dar (bei einer Grenzflächenspannung von $\sigma = 0,031\text{ N m}^{-1}$). Der orangene Kasten kennzeichnet Messwertstreuungen, die durch unscharfe Konturen und durch die Ausbildung von Spitzen (rechts) hervorgerufen werden.

Die Verläufe der Deformation sind sehr ähnlich. Es wäre zu erwarten gewesen, dass sich die OTS-Kapsel schwerer deformieren lässt. Mit zunehmender Scherrate ist dies auch der Fall, allerdings sind der Tropfen und die Kapsel nicht gleich groß. Der Unterschied kann daher durch die Partikelgröße entstehen, weil sich größere Objekte leichter deformieren lassen. Es kann deshalb nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob es sich hier um eine Kapsel oder einen Emulsionstropfen handelt. Der nach dem Mooney-Rivlin-Gesetz berechnete E-Modul verändert sich nach einer Stunde Polymerisationszeit nicht mehr signifikant und beträgt $E_s = (0,19 \pm 0,01)\text{ N m}^{-1}$. Dieser Wert ist mehr als doppelt so klein wie der Speichermodul. Wenn stattdessen die Grenzflächenspannung nach Taylor (2.56) ermittelt wird, entspricht das Resultat von $\sigma = (31,2 \pm 2,2)\text{ mN m}^{-1}$ der Grenzflächenspannung eines reinen Emulsionstropfens (s. unten, Tabelle 5). Es ist folglich anzunehmen, dass im Gegensatz zur ebenen Grenzfläche eine Konzentration von $c_{OTS} = 0,0033\text{ mM}$ nicht ausreicht, um eine Kapselmembran zu bilden. Die Umrechnung nach Gleichung (3.1) erscheint daher sinnvoll. Es ist aber nicht auszuschließen, dass durch Überführen der Kapsel in die Strömungszelle eine eventuell vorhandene Membran zerstört wurde. Zuletzt muss bei der Interpretation der Werte berücksichtigt werden, dass bei der analytischen Lösung von Barthès-Biesel Faktoren wie die Biegesteifigkeit vernachlässigt werden und die OTS-Schicht mit einer Dicke von mehreren hundert Nanometern nicht als zweidimensional betrachtet werden kann.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung des Emulsionstropfens erfolgt nach Taylor (2.56). Die Werte stimmen gut mit den Ergebnissen aus der Konturanalyse eines „hängenden Tropfens“ (Pendant-Drop-Methode) überein (Tabelle 5). Die leichte Diskrepanz ist auf Unterschiede in den Systemen und Messmethoden zurückzuführen. Für die Experimente am Pendant-Drop-Tensiometer wird ein Dichteunterschied benötigt, weshalb anstelle des wasserfreien Glycerins, eine Glycerin-Wasser-Mischung von 50 Vol-% verwendet wurde. Die relativ hohen Fehler – insbesondere im Scherfeld – können neben den oben diskutierten auch von Verunreinigungen während einer Messreihe herrühren. Kleinste Verunreinigungen wirken sich bereits stark auf die Grenzflächenspannung aus.

Tabelle 5: Vergleich der Grenzflächenspannung eines Emulsionstropfens im Scherfeld mit einem „hängenden Tropfen“. Die Zusammensetzung der Ölphase ist bei beiden Methoden gleich. Das Verhältnis von *p*-Xylol zu 1,2,4-Trichlorbenzol beträgt 36:64 ($\rho = 1,243 \text{ g/cm}^3$).

	Scherfeld (Taylor)	Pendant-Drop (Young-Laplace)
$\sigma / \text{mN m}^{-1}$	$32,3 \pm 5,5$	$30,5 \pm 1,5$
Glycerin:Wasser / %	100:0	50:50

Auch nach der Theorie von Cox (Gleichung (2.57)) wird eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Deformation gefunden (rote Linie in Abbildung 44). Die Streuungen der Messwerte bei höheren Scherraten (gekennzeichnet durch den orangenen Kasten in Abbildung 44) kommen zum einen durch unscharfe Konturen zustande. Die Kapsel bewegt sich während der Messung abwechselnd leicht nach oben und unten, weshalb der Fokus ständig nachgeregelt werden muss. Mit zunehmender Scherrate verläuft das Auf- und Absinken der Kapsel immer schneller, was das Nachregeln erschwert. Zum andern erhöht sich der Messfehler durch das Ausbilden von Spitzen (s. Abbildung 44, rechts). Der Ellipsenfit wird dadurch zunehmend fehlerhaft.

Die Emulsionstropfen bei $\lambda = 0,001$ zerreißen nicht, sondern bilden nur die eben erwähnten Spitzen aus. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Rumscheidt und Mason [109].

Der Bruch einer quasi-sphärischen Kapsel hingegen erfolgt abrupt (s. Abbildung 45). Dieses „plötzliche“ Brechen ist mit dem sehr kleinen LVE-Bereich gut vereinbar, der auf eine spröde Struktur hindeutet. Bis zum Brechen ist die Deformation der Kapsel kaum erkennbar (a). Durch die erhöhte Scherkraft werden schließlich Spitzen ausgebildet (c), der die Erzeugung einer Beule oder Ähnlichem vorausgehen kann (b). Der Bruch findet innerhalb von

Sekundenbruchteilen statt, wobei die Kapsel auseinandergerissen wird (vgl. auch Koleva [71] und [190]).

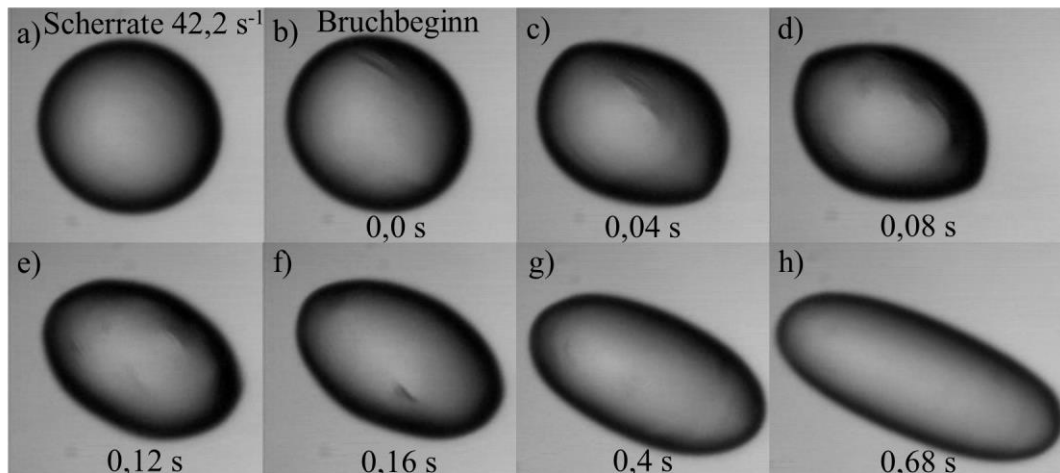


Abbildung 45: Bruchmechanismus einer quasi-sphärischen Kapsel bei einer Scherrate von $42,2 \text{ s}^{-1}$. Sobald sich eine signifikante Deformation in Form einer Beule oder Delle bildet (b), erfolgt der Bruch sehr schnell. Das vollständige Zerreißen der Kapsel lag außerhalb des Beobachtungsfeldes.

Das Orientierungsverhalten von Kapseln und Emulsionstropfen ist in Abbildung 46 zu sehen. Für beide wird nach der Störungstheorie erster Ordnung ein konstanter Winkel von 45° vorausgesagt, wobei im Fall der Kapsel eine rein elastische Membran betrachtet wird [59; 106].

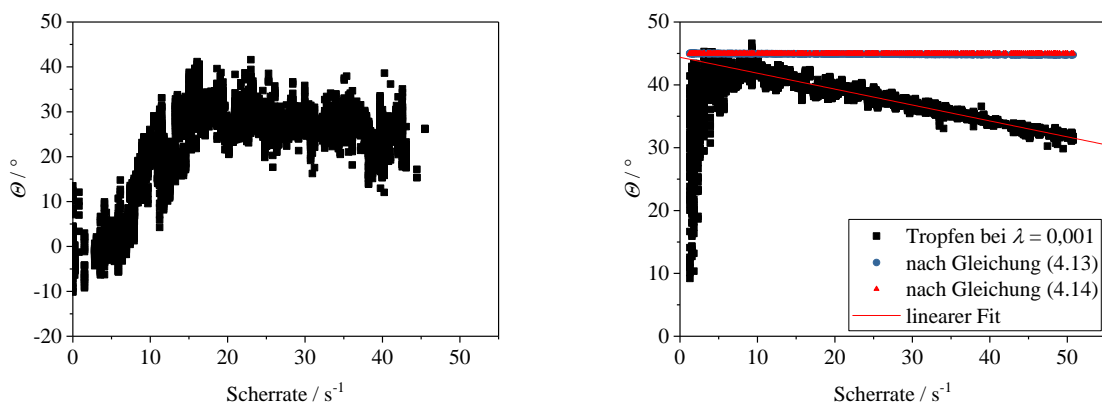


Abbildung 46: Repräsentativer Verlauf des Orientierungswinkels in Θ Abhängigkeit der Scherrate einer OTS-Kapsel (links) und eines Emulsionstropfens (rechts). Die Polymerisationszeit für die OTS-Kapseln ($c_{\text{OTS}} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$) betrug drei Stunden. Der Verlauf von Θ des Emulsionstropfens wird mit den theoretischen Voraussagen verglichen (rote und blaue Linie).

Die Kapseln erfüllen diese Annahme nicht. Der Orientierungswinkel ist zu Beginn bei circa 0° und steigt mit zunehmender Scherrate an. Es wird schließlich ein Plateauwert erreicht, der zwischen 20° und 30° liegt (vgl. Koleva [71]). Die niedrigen Anfangswerte können aber vernachlässigt werden. Sie sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich die Kapsel noch nicht zu einem Ellipsoid deformiert, sondern Kugelgestalt hat. Da noch keine ausgeprägte

Haupt- und Nebenachse vorhanden ist, aber dennoch eine Ellipse an die Kontur angepasst wird, sind die Anfangswerte nicht zuverlässig. Die gleiche Beobachtung wird bei den Emulsionstropfen gemacht, wobei dieser Bereich aufgrund der schneller zunehmenden Deformation kleiner ausfällt. Es kann daher keine Aussage getroffen werden, ob die Kapseln den theoretischen Anfangswert von 45° einnehmen. Der Plateauwert von ca. 30° bei höheren Scherraten erscheint durchaus sinnvoll und stimmt mit den Ergebnissen von Koleva [71] und Walter [189] überein. Denn die Abnahme des Winkels mit zunehmender Scherrate fließt in höheren Termen der Störungstheorie mit ein. Darüber hinaus werden bei der Annahme eines konstanten Orientierungswinkels von 45° viskose Effekte nicht berücksichtigt [59; 64].

Wird beim Emulsionstropfen der anfängliche Anstieg des Orientierungswinkels vernachlässigt, kann durch einen linearen Fit und Extrapolation der Ausgangswert von Θ ermittelt werden (s. Abbildung 46, rechts). Der Tropfen nimmt – im Einklang mit der Theorie – einen Winkel zwischen 40° und 45° ein. Der Orientierungswinkel bleibt aber nicht konstant, sondern nimmt stetig ab. Die Abnahme erfolgt um ein Vielfaches schneller als von Cox vorausgesagt (Gleichung (4.13), rote Linie in Abbildung 46 rechts).

$$\theta = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{19\lambda Ca}{20}\right) \quad (4.13)$$

Selbst wenn Störungsterme zweiter Ordnung mit einbezogen werden (Gleichung (4.14)) [191] ist der Unterschied signifikant (blaue Linie in Abbildung 46 rechts) und die Abweichungen zu Cox sind nur marginal.

$$\theta = \frac{\pi}{4} - Ca \frac{(16 + 19\lambda)(3 + 2\lambda)}{80(1 + \lambda)} \quad (4.14)$$

Zeigte das Deformationsverhalten noch gute Übereinstimmung mit der Cox-Theorie (Abbildung 44), driften beim Orientierungsverhalten Experimente und Theorien weit auseinander.

4.1.3.4 Nicht-sphärische Kapseln

Nicht-sphärische Kapseln ($B/L < 0,98$) werden bei der Verwendung wasserhaltiger Lösungsmittel (bei Raumluft gelagert oder gesättigt) erhalten sowie bei höheren Viskositätsverhältnissen ($\lambda = 0,8$ und $\lambda = 2$) und direkter Herstellung der Lösung. Das Deformations- und Orientierungsverhalten unterscheidet sich signifikant von den quasi-

sphärischen Kapseln. Neben Taumel- und Schwingungsbewegungen werden andere Bruchmechanismen und plastische Deformationen beobachtet.

Für ein besseres Verständnis werden das Deformations- und Orientierungsverhalten zunächst getrennt betrachtet. Wie in folgenden Kapiteln noch gezeigt wird, sind die Deformation und die Orientierung jedoch streng miteinander gekoppelt.

4.1.3.4.1 Deformationsverhalten

Bei nicht-sphärischen Kapseln werden im Wesentlichen zwei verschiedene Deformationsverhalten beobachtet. Ein typisches Beispiel zeigt Abbildung 47. Die Bestimmung des E-Moduls ist hier nicht möglich, weil die Deformation keinen linearen Anstieg zeigt, sondern fast parallel zur X-Achse verläuft und Formoszillationen aufweist. Zudem gilt die Theorie von Barthès-Biesel nur für anfänglich sphärische Kapseln.

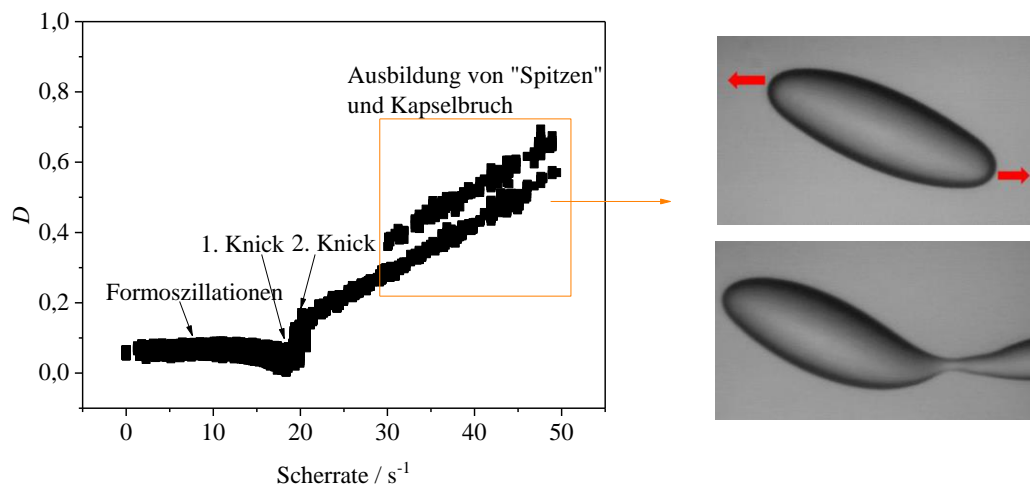


Abbildung 47: Repräsentativer Verlauf des Taylor-Parameters D in Abhängigkeit der Scherrate für eine Polysiloxan-Kapsel ($c_{\text{OTS}} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$) mit $B/L = 0,89$ (links). Die Ölphase besteht aus den wassergesättigten Lösungsmitteln *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$. Das Viskositätsverhältnis beträgt $\lambda = 0,001$. Die Abbildung rechts zeigt die OTS-Kapsel bei Scherrate 46 s^{-1} (oben) und den anschließenden Bruch bei 50 s^{-1} (unten).

Die Breite der Kurve beruht also nicht auf Messfehlern, sondern auf Oszillationen der Deformation um einen mittleren Wert. Diese Oszillationen werden durch Abweichungen von der Kugelform hervorgerufen. Denn während der Rotation um ihre Achse, wird eine elliptische Kapsel periodisch gedehnt und komprimiert (Abbildung 48, rechts). Die Amplitude und die Frequenz der Formoszillationen nehmen wie erwartet mit steigender Scherkraft zu (Abbildung 48, links), die Deformationsamplitude zu Beginn allerdings kaum merklich. Wie später noch erläutert, wird die größte Deformationsamplitude im *intermittent regime* beobachtet und fällt im Schwingungsbereich wieder ab.

Wie bei den quasi-sphärischen Kapseln steigt die Deformation plötzlich schlagartig an, die Kapsel bricht aber noch nicht. Bei dieser kritischen Scherrate, die mit fortschreitender Polymerisationszeit zunimmt, herrschen temporär keine Gleichgewichtsbedingungen. Folglich wird keine stabile Kapselform erreicht. Die Deformation nimmt bei nahezu gleicher Scherrate über die Zeit zu, bis sich wieder ein Gleichgewicht eingestellt hat⁹ (zweiter Knick in der Kurve in Abbildung 47). Es folgt eine lineare Zunahme der Deformation bis hin zum Kapselbruch. Der Bruch kündigt sich durch das Ausbilden von Spitzen an, die aber im Vergleich zu Emulsionstropfen aufgrund der Biegesteifigkeit [93] der Kapselmembran abgerundet sind (Abbildung 47, rechts oben). Das Brechen der Kapsel für ein Viskositätsverhältnis von $\lambda = 0,001$ erfolgt durch Abschnürung eines Fragments an einer oder beiden Kapselspitzen (Abbildung 47, rechts unten; Anhang 4). Für größere Viskositätsverhältnisse von $\lambda \approx 1$ teilt sich die Kapsel analog zum entsprechenden Emulsionstropfen in der Mitte, wobei charakteristische Satellitentropfchen generiert werden (Anhang 4, vgl. auch Koleva [44 S. 130]).

Fraglich ist, ob es sich zu Beginn des starken Anstiegs (zwischen dem 1. und 2. Knick) bei Scherrate 20 s^{-1} bereits um einen Netzwerkbruch handelt und ob im weiteren Verlauf lediglich ein Emulsionstropfen mit Membranresten gemessen wird. Ersteres kann durch genaue Betrachtung der plötzlichen Deformationszunahme ausgeschlossen werden.

⁹ Dieser Deformationssprung ist bei einigen Kapseln weniger stark ausgeprägt wie Abbildung 49 zu sehen ist.

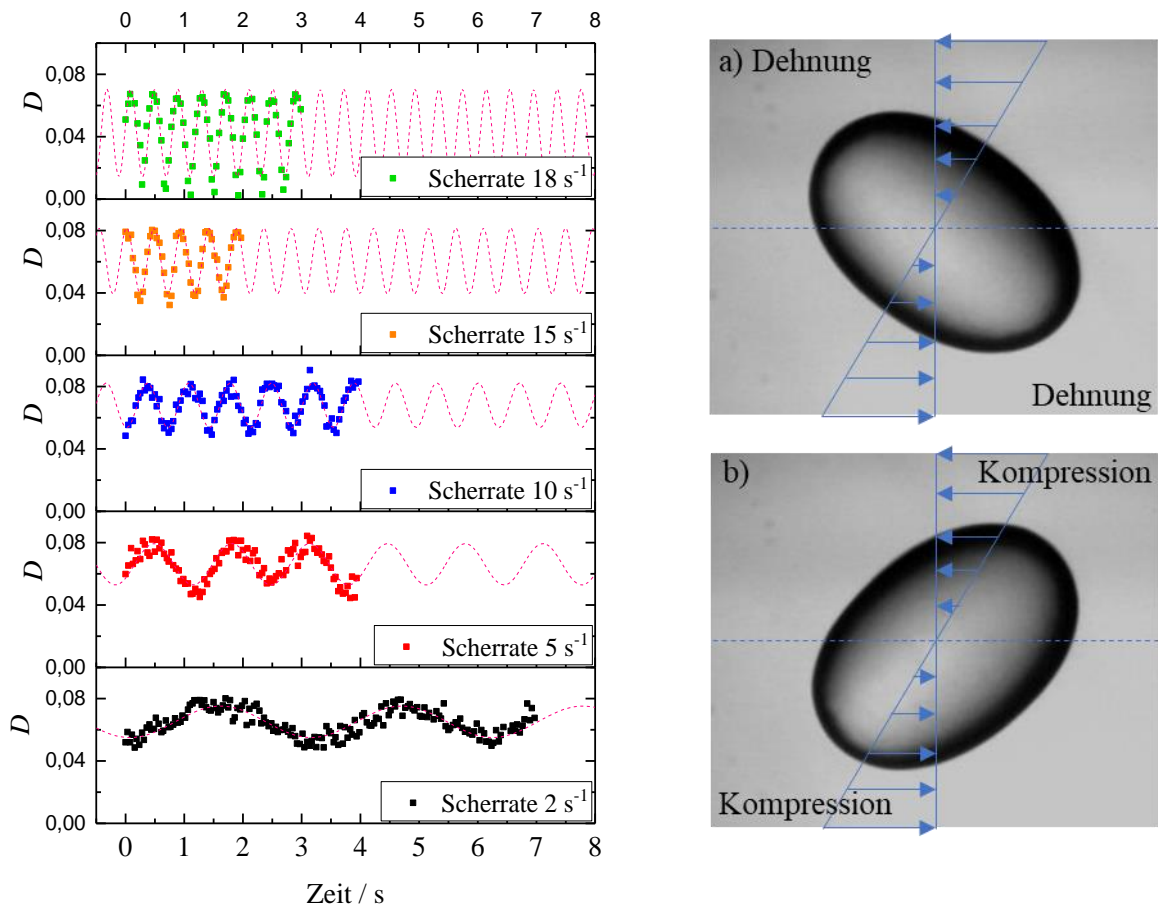


Abbildung 48: Die Abbildung links zeigt Formoszillationen bei unterschiedlichen Scherraten. In der Abbildung rechts ist eine elliptische Kapsel dargestellt. Wenn sich die Kapsel im Bereich positiver Anstellwinkel befindet ($0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$), wird ihre Hauptachse gedehnt und die Nebenachse komprimiert (a). Im Bereich negativer Orientierungswinkel ($-90^\circ \leq \theta \leq 0^\circ$) wird die Hauptachse komprimiert und die Nebenachse gedehnt (b).

In diesem Bereich werden ebenfalls Oszillationen der Deformation und des Winkels vorgefunden, die typisch für eine Kapsel sind (ohne Abbildung). Ein Emulsionstropfen würde diese Eigenart nicht zeigen. Die Amplituden nehmen aber rasch ab und werden ab dem zweiten Knick minimal und unregelmäßig, so dass hier eher von Streuungen der Messwerte ausgegangen werden kann. Die Frage, ob es sich daher ab dem 2. Knick um einen Emulsionstropfen handelt, kann durch weitere Tests beantwortet werden. Wird eine Messung vor dem Abschnüren des Kapselragments neu gestartet, werden keine Formoszillationen mehr beobachtet und die Deformation nimmt wie bei einem Tropfen linear zu. Das Netzwerk ist hier also nicht mehr intakt. Dieses Deformationsverhalten ähnelt somit dem der sphärischen Kapseln mit dem Unterschied, dass bei den sphärischen Kapseln nach Netzwerkbruch keine stabile Tropfenform mehr erhalten wird.

Anders sieht es aus, wenn der 2. Knick nicht vorhanden ist (Abbildung 49). Auch hier nehmen die Formoszillationen mit dem Anstieg der Deformation schnell ab und klingen aus. Wird aber eine 2. Messung gestartet, bevor die Kapsel zerreißt, werden wiederum Oszillationen der Deformation und des Orientierungswinkels festgestellt. Dieser Bereich fällt zwar viel kleiner aus, was auf irreversible Strukturänderungen oder Reparaturprozesse hindeutet, beweist jedoch auch, dass noch eine Membran vorhanden sein muss. Das Abklingen der Oszillationen bedeutet folglich nicht zwangsweise eine Zerstörung der Membran. Dass jedoch irreversible Deformationen eintreten, impliziert schon der steile Anstieg des Taylor-Parameters.

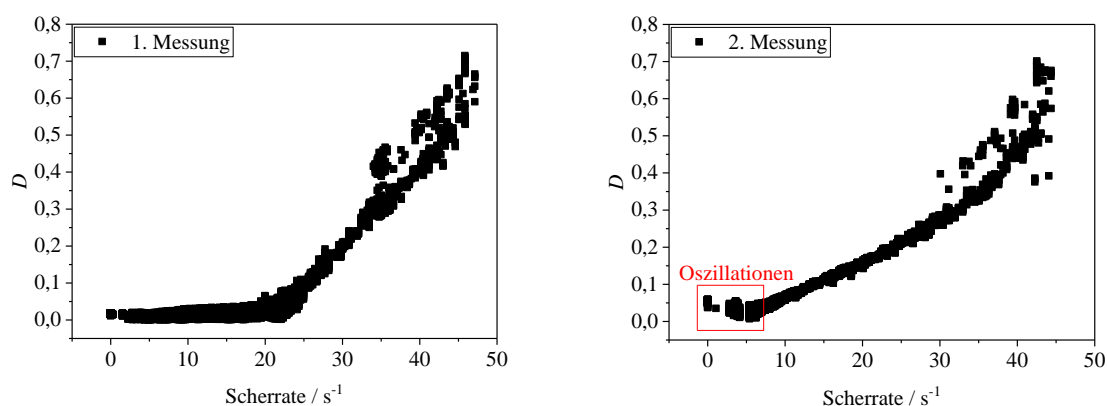


Abbildung 49: Links ist die 1. Messung einer Polysiloxan-Kapsel ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$, $B/L = 0,96$; wasserfreie Lösemittel, direkte Herstellung) zu sehen. Das rechte Diagramm zeigt dieselbe Kapsel bei einer erneuten Messung. Die 2. Messung wurde vor dem Kapselbruch gestartet.

Besonders deutlich wird diese Tatsache, wenn ein mehrstufiger Scherratentest durchgeführt wird. Dieser zeigt, dass OTS-Kapseln plastisch deformiert werden können. In Abbildung 50 ist der Verlauf der Kapseldeformation als Funktion der Zeit zu sehen. Die Scherrate wurde in diesem Experiment in Schritten immer weiter erhöht, wobei nach jeder Stufe die Scherrate auf 0 s^{-1} zurückgesetzt wurde. Die Bilder in Abbildung 50 bestätigen, dass selbst bei hohen Kapseldeformationen (weit über der Grenze des LVE-Bereichs) das Netzwerk noch nicht zerstört wird, sondern nur irreversible Strukturänderung auftreten. Andernfalls müsste bei einer Netzwerkzerstörung in Abwesenheit von Scherkräften die für Emulsionstropfen charakteristische Kugelform erhalten werden. Dieses Deformationsverhalten der Kapseln stimmt gut mit den Ergebnissen aus dem stufenförmigen Oszillationsamplitudentest an den ebenen Grenzflächen (Abbildung 39, S. 73) überein. Selbst nach mindestens 20 % Deformation ist dort keine Veränderung in der Höhe des Speichermoduls festzustellen, obwohl der LVE-Bereich weit überschritten ist. Im Scherfeld werden jedoch mit zunehmender plastischer Deformation andere Deformationskurven erhalten. Nach ca. 35 % Deformation (orangener

Kasten in Abbildung 50) wird eine elliptische Kapsel erhalten, deren Scher- oder E-Modul wahrscheinlich geringer ist als zu Beginn. Denn die Kapsel wird sehr leicht deformiert. Mit zunehmender Scherkraft wird sie unter Formoszillationen immer weiter komprimiert bis sie fast kugelförmig ist (*Weitere Erläuterung im Kapitel „Das intermittent regime“*). Danach steigt der Taylor-Parameter wieder linear an.

Nicht alle Kapseln lassen sich gleichsam plastisch deformieren. Vermutlich liegt dies an der Art und Weise der Herstellung (z. B. Wassergehalt der Ölphase). Die Membran der Kapsel in Abbildung 50 erscheint zu Beginn sehr dick und inhomogen, nach der plastischen Deformation sind die Unebenheiten jedoch verschwunden. Wie schon in Kapitel 4.1.1.2 erwähnt, scheinen OTS-Netzwerke die Fähigkeit zu haben, sich zu regenerieren. Womöglich können gelöste bzw. gebrochene Bindungen oder freie Silanolgruppen neue Verknüpfungen eingehen. Silanole und Silanoate sind schließlich hoch reaktiv. Durch laterale Beweglichkeit können sich Aggregate schnell wieder reorganisieren und eventuell durch Dehnung entstandene Poren schließen.

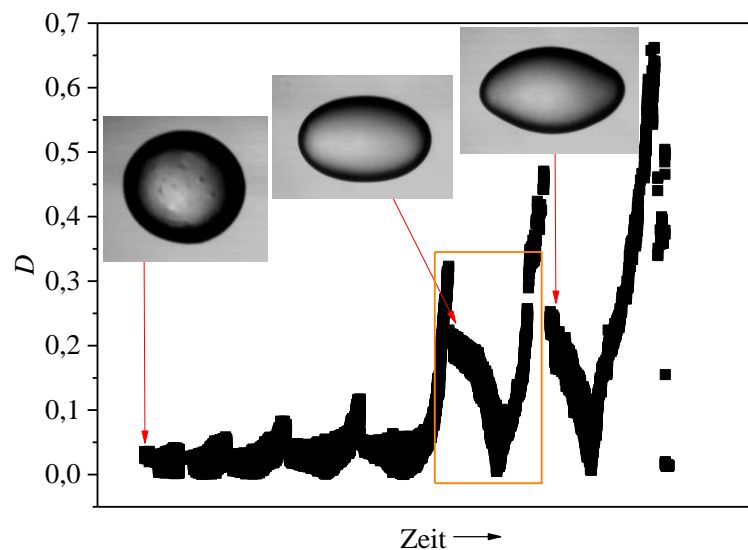


Abbildung 50: Test mit stufenförmiger Erhöhung der Scherrate einer OTS-Kapsel ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Lösungsmittel bei Raumluft gelagert, direkte Herstellung). Die Scherrate nimmt linear bis zu einem bestimmten Wert zu und wird nach jedem Schritt auf 0 s^{-1} zurückgesetzt. Die Scherrate wird nacheinander auf 5 s^{-1} , 9 s^{-1} , 13 s^{-1} , 16 s^{-1} , 20 s^{-1} , 25 s^{-1} und bis zum Bruch bei 28 s^{-1} erhöht. Die plastische Deformation ist deutlich anhand der Bilder zu erkennen.

Die Ergebnisse korrelieren allerdings nicht mit dem oben erwähnten Spröbruch der quasi-sphärischen Kapseln (wobei auch nicht für alle Kapseln plastische Deformationen beobachtet werden). Das unterschiedliche Bruchverhalten von sphärischen und nicht-sphärischen Kapseln lässt sich anhand der Form des Partikels erklären. Nicht-sphärische Mikrokapseln können durch exponierte Stellen wie Beulen und Ecken leichter deformiert werden als sphärische

Mikrokapsel, die wenig „Angriffsfläche“ bieten. Wenn schließlich eine sphärische Kapsel eine Beule ausbildet, ist die kritische Scherrate, bei der die rapide Deformationszunahme erfolgt, nahezu doppelt so groß. Es kann sich kein Gleichgewicht mehr zwischen den erhaltenen und deformierenden Kräften einstellen und die Kapsel zerreißt.

4.1.3.4.2 Orientierungsverhalten

Das Orientierungsverhalten einer nicht-sphärischen Kapsel ist streng mit dem Deformationsverhalten gekoppelt. In Abbildung 51 sind der Taylor-Parameter D und der Orientierungswinkel θ als Funktion der Scherrate gegenübergestellt. Das Taumeln bzw. *tumbling* (TU) ist durch eine Oszillation des Orientierungswinkels von $+90^\circ$ bis -90° gekennzeichnet (rotes Kästchen). Die Kapsel rotiert hier wie ein Festkörper um ihre eigene Achse. Da die Kapsel aber kein Festkörper ist, sondern eine deformierbare Membran besitzt, treten die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Formoszillationen auf. Diese sind im *intermittent regime* (IR) am größten (pinker Kasten). In diesem Bereich erreicht der Orientierungswinkel keine -90° mehr. Mit weiterer Erhöhung der Scherrate geht die Kapsel ins Schwingen (SW) über (grüner Kasten), das von der Membranrotation begleitet wird. Der Orientierungswinkel bleibt hier stets positiv. Die Amplitude der Formoszillationen nimmt in diesem Bereich wieder ab. Auch die Schwingungsamplitude wird mit zunehmender Scherrate immer kleiner bis sie schließlich vollständig abklingt.

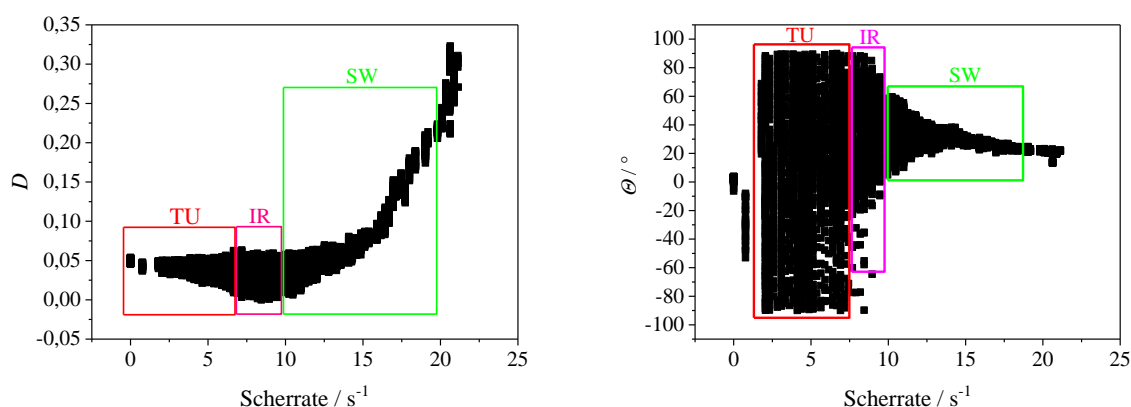


Abbildung 51: Der Taylor-Parameter D (links) und der Orientierungswinkel θ (rechts) als Funktion der Scherrate für eine Kapsel mit dem Achsenverhältnis $B/L = 0,91$ ($c_{ors} = 0,4$ mM, $\Gamma = 12$ Moleküle/nm², $\lambda = 0,001$). Das rote Kästchen markiert den Bereich des Taumelns (TU), das pinke den Übergangsbereich (IR) und das grüne den Schwingungsbereich (SW).

Im Nachfolgenden werden die einzelnen Bereiche genauer betrachtet. Die Analyse erfolgt an einer Kapsel mit Marker, wodurch nicht nur die Oszillationen der Deformation und der Orientierung, sondern auch die Membranbewegung beobachtet werden kann. Angelehnt an die

Arbeiten von Kessler et al. [88] werden der Orientierungswinkel Θ und der Winkel ε zwischen der Hauptachse und dem Tracer-Partikel miteinander korreliert (Abbildung 52).

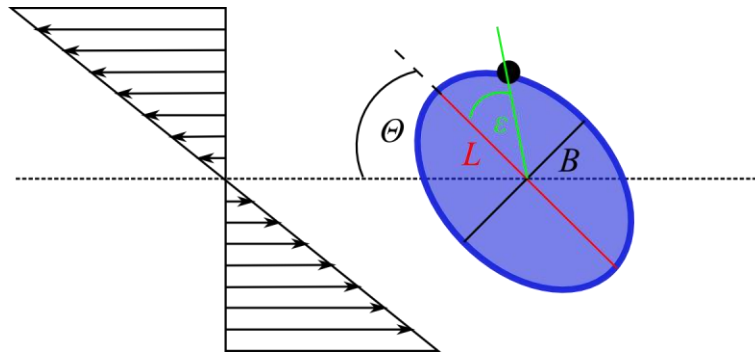


Abbildung 52: Schematische Darstellung einer Kapsel im Scherfeld. Der Parameter ε kennzeichnet den Winkel zwischen dem Tracer-Partikel und der Hauptachse L . Der Winkel Θ beschreibt die Neigung der Kapsel zu den Strömungslinien.

- **Das Taumeln**

Das Taumeln (TU) findet bei geringen Scherraten bzw. Kapillarzahlen statt. Die hydrodynamische Kraft ist hier noch nicht ausreichend, um eine Membranrotation einzuleiten (Näheres im Abschnitt „Das Schwingen“) [78; 88]. Das Auftreten von Taumelbewegungen ist also nicht nur vom Viskositätsverhältnis λ – wie bei Keller und Skalak [69] postuliert –, sondern auch von der Scherrate abhängig. Diese Scherratenabhängigkeit der Modi wird in der Theorie von Skotheim und Secomb [78] beschrieben und durch numerische Studien [86; 88] sowie experimentelle Arbeiten an Kapseln [71] und für Erythrozyten [23; 76; 77] bestätigt. In Abbildung 53 ist der zeitliche Verlauf des Orientierungswinkels Θ und des Taylor-Parameters D bei Scherrate $2,6 \text{ s}^{-1}$ zu sehen (vgl. auch Koleva [71]). Der Orientierungswinkel nimmt periodisch von $+90^\circ$ auf -90° ab, was einer halben Umdrehung der Kapsel entspricht. Die Frequenz der Taumelbewegung nimmt mit steigender Scherrate zu. Bei genauerer Analyse wird ein Verhältnis der Kreisfrequenz ω_{TU} zur Scherrate von $\omega_{TU}/\dot{\gamma} = 0,46$ erhalten (Anhang 5).

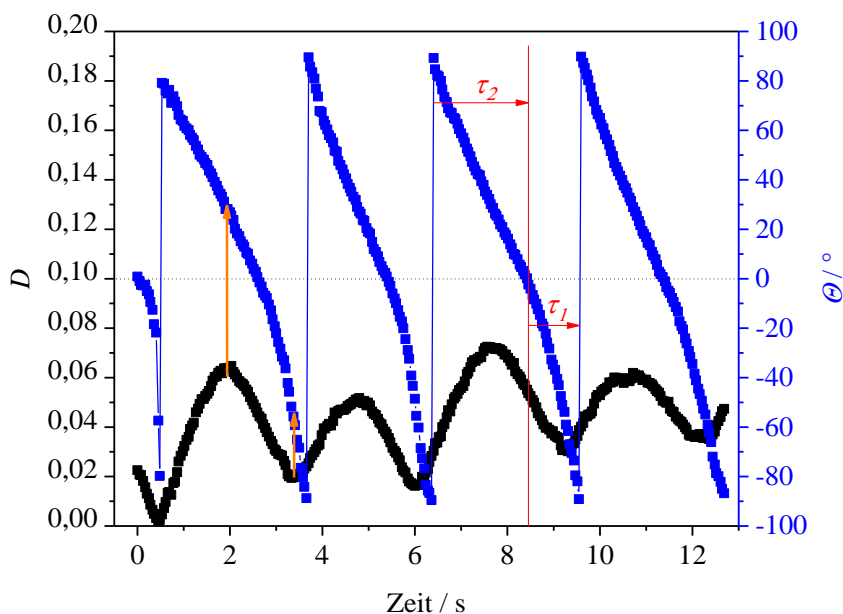


Abbildung 53: Zeitlicher Verlauf von D und Θ im Taumelbereich bei Scherrate $2,6 \text{ s}^{-1}$. Das Achsenverhältnis der Kapsel beträgt $B/L = 0,94$ ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die orangenen Pfeile korrelieren die maximale und minimale Deformation mit dem dazugehörigen Winkel. Die roten Pfeile (τ_1 und τ_2) verdeutlichen den zeitlichen Aufenthalt der Mikrokapsel im „Dehnungsquadranten“ und „Kompressionsquadranten“ (s. Text).

Dies entspricht annähernd der Beziehung nach Gleichung (4.15) die auch anfänglich bei der Korrelation zwischen der *tank-treading* Frequenz und der Scherrate bei elastischen Kapseln gefunden wurde [3 S. 85; 62].

$$\dot{\gamma} \approx 2 \cdot \omega_{TU} \quad (4.15)$$

Die Kreisfrequenz der Taumelbewegung wird dabei nach $\omega_{TU} = 2\pi/T$ berechnet, wobei die Periode T die Zeit wiedergibt, die für eine komplette Kapselumdrehung benötigt wird. Die Abweichung des Wertes vom Ideal ist vermutlich auf viskose Effekte zurückzuführen. Ein Teil der kinetischen Energie wird durch Reibung mit dem inneren Fluid dissipiert.

Der von Yazdani et al. [192] gefundene Trend, dass die dimensionslose Taumelfrequenz $\omega^* = 2\omega_{TU}/\dot{\gamma}$ mit zunehmender Kapillarzahl (und somit mit zunehmender Scherrate) abnimmt, kann hier nicht bestätigt werden. Demnach müsste das Verhältnis $\omega_{TU}/\dot{\gamma}$ nicht konstant sein, sondern mit zunehmender Scherrate abnehmen. Allerdings kann auch ihre Begründung, dass die Abnahme der Frequenz durch verlängerte Kapselformen zu Stande kommt, nicht herangezogen werden. Denn im Taumelbereich verändert sich die maximale Kapseldeformation quasi nicht (s. Abbildung 47, S. 91 und Abbildung 51, S. 96).

Die Taumelbewegungen werden von Formoszillationen begleitet. Anhand der Deformationsamplitude in Abbildung 53 wird ersichtlich, dass während einer Umdrehung – der Winkel oszilliert dabei zweimal von $+90^\circ$ bis -90° – die Kapsel unterschiedlich stark deformiert wird. Dies liegt an der Asymmetrie der Kapsel. Wie in Abschnitt 4.1.2 erwähnt, handelt es sich bei den Kapseln nicht um Rotationsellipsoide, weshalb solche unterschiedlichen Deformationsamplituden zustande kommen können. Die maximale Deformation wird bei positiven Orientierungswinkeln beobachtet. In diesem Quadranten ($0^\circ \leq \Theta \leq +90^\circ$) findet die Dehnung der Kapsel statt (vgl. nochmals Abbildung 48, S. 93, rechts). Im obigen Fall ist sie bei ca. 30° maximal (durch orangenen Pfeil gekennzeichnet). Bei -60° ist die Deformation am kleinsten, weil im Bereich negativer Orientierungswinkel ($-90^\circ \leq \Theta \leq 0^\circ$) die Kapsel komprimiert wird¹⁰. Aus den Werten wird allerdings ersichtlich, dass die Kompression bereits im Dehnungsquadranten beginnt. Dies wird verdeutlicht, wenn analog zu Bagchi und Kalluri [70] die lange und kurze Achse als Funktion des Winkels aufgetragen werden (Abbildung 54). Die beiden Autoren haben numerische Studien an oblaten Kapseln durchgeführt und den Schwerpunkt auf die Kopplung zwischen der Deformation und der Orientierung gelegt. Ihre Untersuchungen schließen einen großen Bereich an Kapillarzahlen sowie Viskositäts- und Achsenverhältnisse ein. Im konkreten Fall werden die Übergänge vom Taumeln ($\lambda = 10$) zum Übergangsbereich ($\lambda = 7$) bis zum Schwingen ($\lambda = 4$) durch Änderung des Viskositätsverhältnisses λ hervorgerufen, während die Kapillarzahl und das Achsenverhältnis α konstant bleiben ($Ca = 0,05$; $\alpha = 0,7$). Auch wenn die Grundbedingungen anders sind – hier betragen $\lambda = 0,001$, $B/L = 0,94$ und $Ca = 0,0004$ – können qualitativ sehr gute Übereinstimmungen gefunden werden. Analog zu Bagchi und Kalluri fangen die Komprimierung der Hauptachse L und die Dehnung der Nebenachse B bereits vor Erreichen des Kompressionsquadranten an (wenn $\Theta > 0^\circ$). Umgekehrt beginnt die Dehnung der Hauptachse und die Kompression der Nebenachse, bevor sich die Kapsel im Dehnungsquadranten befindet (s. Abbildung 54). Bagchi und Kalluri stellten bereits negative Spannungen im Bereich des Kapseläquators fest, obwohl sich die Hauptachse noch bei positiven Orientierungswinkeln befand. Diese Druckspannung führt zudem zu Faltenbildung, die in Kapitel 4.1.3.5 näher beschrieben wird [70]. Lediglich die beginnende Dehnung der Hauptachse (bzw. die Komprimierung der Nebenachse) nahe bei $\Theta = -80^\circ$ ist hier stärker ausgeprägt als in den numerischen Studien (s. Abb. 10 bei [70]).

¹⁰ Der Winkel zu den entsprechenden Maxima und Minima kann variieren. So betragen sie z. B. bei Koleva 40° und -40° [44 S. 116]. Aus den numerischen Simulationen von Bagchi und Kalluri geht hervor, dass im TU-Bereich die maximale Deformation unter einem Winkel von 45° und die minimale Deformation nahe bei -90° erreicht wird [70].

Weiterhin decken sich die Beobachtungen, dass die Länge der Hauptachse stärker variiert als die der Nebenachse [70]. Es gilt $|L_{max}-L_{min}| > |B_{max}-B_{min}|$. Außerdem findet die Kompression über einen längeren Zeitraum statt als die Dehnung, wodurch eine Asymmetrie entsteht. Es handelt sich bei der Dehnung und Kompression also nicht um spiegelgleiche Vorgänge.

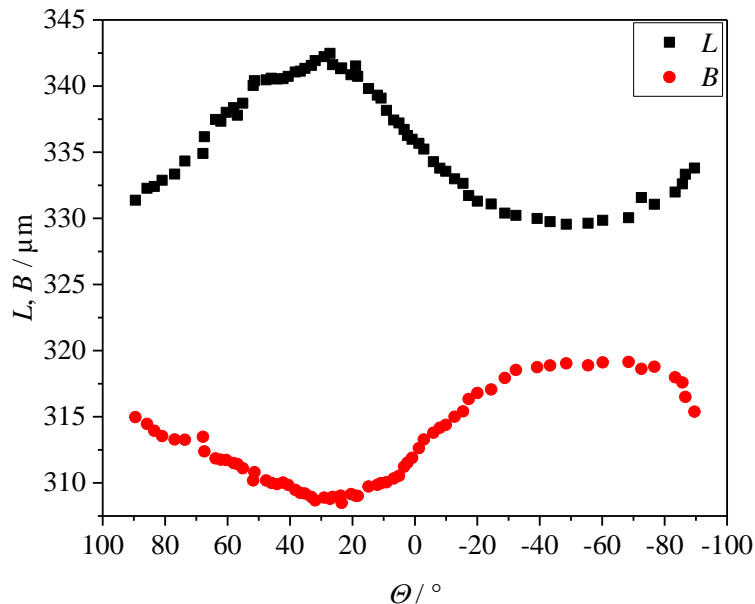


Abbildung 54: Verlauf der Haupt- (L) und Nebenachse (B) als Funktion des Orientierungswinkels θ .

Ebenso sind die Taumelbewegungen asymmetrisch. Analog zu Bagchi und Kalluri wird in Abbildung 53 die Zeit, die eine Kapsel im Dehnungsquadranten verbringt, mit τ_2 bezeichnet. Der zeitliche Aufenthalt im Kompressionsquadranten wird als τ_1 gekennzeichnet. Mit $\tau_2 > \tau_1$ folgt, dass sich die Kapsel länger im Bereich positiver Winkel aufhält¹¹. Das ist aber nicht mit einer zeitlich längeren Dehnung gleichzusetzen, weil – wie oben diskutiert – die Kompression schon im Dehnungsquadranten beginnt. Die Kapsel rotiert also etwas schneller, wenn sie im Kompressionsquadranten mit der Hauptachse den Strömungslinien entgegengesetzt ist (Abbildung 48, S. 93, rechts unten). Dadurch wird sie rascher in eine senkrechte Position gedrückt.

Wie die Formoszillationen schon zeigen, ist selbst im Taumel-Bereich die Membran nicht starr. Deutlich wird dies durch die Analyse der Bewegung des Tracer-Partikels. Das markierte Membranelement ändert periodisch seine Position. In Abbildung 55 ist bildlich eine halbe Kapselumdrehung bei Scherrate $2,8 \text{ s}^{-1}$ zu sehen. Die Auswertung erfolgte manuell mit dem Programm *imageJ*. Durch das Makro *draw ellipse* konnte die Haupt- und Nebenachse der

¹¹ Diese Besonderheit wurde bereits von Koleva [44 S. 115] entdeckt und in [87] veröffentlicht.

Kapsel identifiziert werden. Zur besseren Illustration wurde die Hauptachse L rot markiert und der Tracer-Partikel mit einem schwarzen Punkt übermalt. Des Weiteren sind der Neigungswinkel Θ der Kapsel in rot und der Winkel ε in grün eingezeichnet. Der Parameter ε gibt den Winkel zwischen der Hauptachse und dem Marker an (Abbildung 52, S. 97). Während die Kapsel gegen den Uhrzeigersinn rotiert, bewegt sich das markierte Membranelement – ebenfalls gegen den Uhrzeigersinn – zunächst von der Halbachse weg und nähert sich im weiteren Verlauf durch eine entgegengesetzte Bewegung wieder an. Eine oszillatorische Bewegung der Membran wurde bereits von Keller und Skalak 1982 und später von Skotheim und Secomb theoretisch vorausgesagt [69; 78].

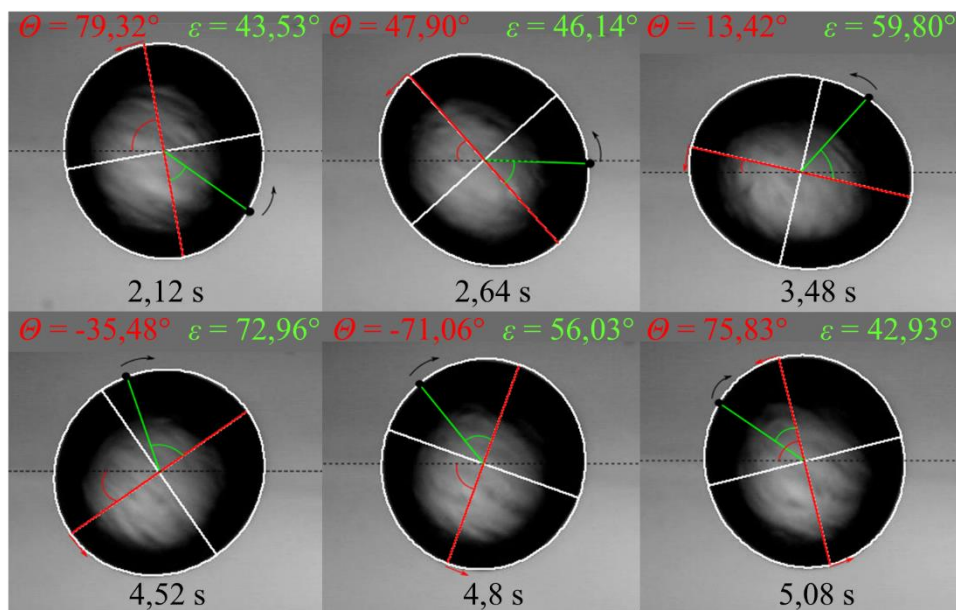


Abbildung 55: Aufnahmen aus der Strömungszelle für eine Polysiloxan-Kapsel im TU-Bereich bei Scherrate $2,8 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die Winkel Θ und ε sind rot bzw. grün markiert. Die Pfeile kennzeichnen die Bewegungsrichtung der Kapsel bzw. des Tracer-Partikels.

Analog zu Kessler et al. [88] wird der Orientierungswinkel Θ (bei Kessler mit β bezeichnet) gegen den Winkel ε (bei Kessler δ) aufgetragen (Abbildung 56). Es wird ersichtlich, dass ε während der Kapselrotation um einen mittleren Wert oszilliert. Genauer oszilliert ε während einer Kapselumdrehung zweimal um einen mittleren Wert. Damit die Rotation der Kapsel und somit Θ als kontinuierliche Funktion der Zeit dargestellt werden kann, wird nach jeder halben Umdrehung 180° subtrahiert¹². Im Gegensatz zu den numerischen Studien von Kessler et al. werden die experimentell ermittelten Werte nicht in Bogenmaß, sondern in Grad angegeben,

¹² Die sechs ausgewählten Bilder in Abbildung 55 sind im Diagramm in Abbildung 56 somit unter den Winkeln $\Theta = -100,68$; $-132,1$; ...; $-284,17$ zu finden. Bei Kessler et al. werden 2π nach einer vollständigen Umdrehung addiert.

weil in der gesamten Arbeit mit der Maßeinheit Grad gearbeitet wird. Außerdem wird die Bewegung des Tracer-Partikels nicht relativ zu seiner Nullposition (energetisches Minimum) gemessen. Qualitativ werden mit den Ergebnissen von Kessler (Abbildung 56, rechts) sehr gute Übereinstimmungen gefunden. Θ ändert sich im TU-Bereich monoton, während ε oszilliert. Die unterschiedlichen Amplituden werden, wie schon die Formoszillationen (Abbildung 53, S.98), durch die asymmetrische Form der Kapsel verursacht.

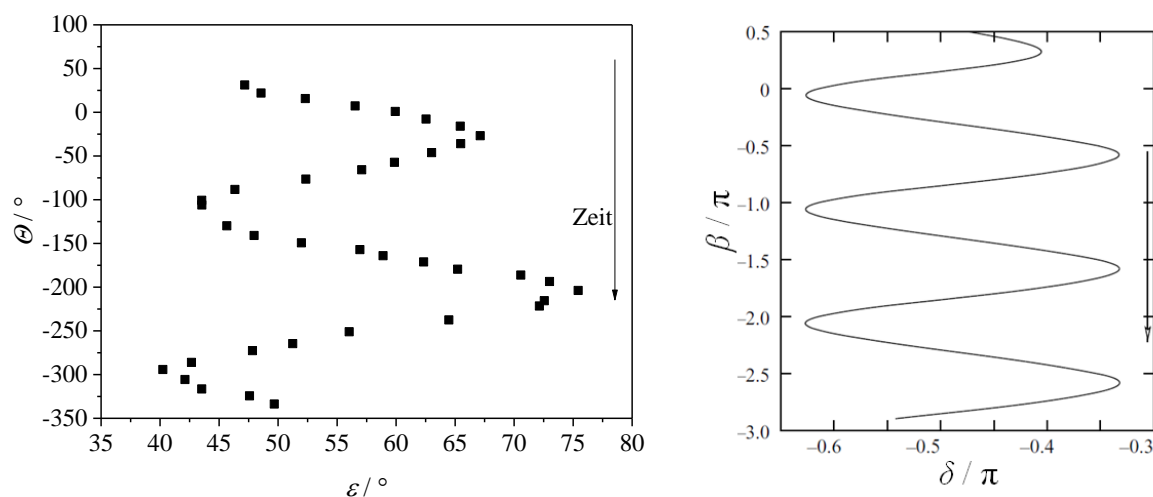


Abbildung 56: Analyse der Membranbewegung im TU-Bereich. Das Diagramm links zeigt den Orientierungswinkel Θ als Funktion von ε für die Polysiloxan-Kapsel bei Scherrate $2,8 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Während sich Θ monoton ändert, oszilliert ε um einen mittleren Wert. Rechts sind die Ergebnisse von Kessler et al. für eine taumelnde Kapsel zu sehen. Der Parameter β und δ entsprechen Θ und ε im linken Diagramm. Die Pfeile kennzeichnen den zeitlichen Verlauf. Das Diagramm rechts ist entnommen aus: S. Kessler, R. Finken, U. Seifert, *Swinging and tumbling of elastic capsules in shear flow*, *J. Fluid Mech.* (2008), 605, 207-226. Genehmigt am 26.07.2017 von Cambridge University Press.

- **Das Schwingen**

Bei hoher Scherrate wird die Membranrotation eingeleitet, das sogenannte *tank-treading*. Die Membran bewegt sich hier um das Kapselinnere wie die Kette eines Panzers um das Rad. Die Kapsel selbst ist nun ständig im Bereich positiver Winkel orientiert. Im Gegensatz zu den sphärischen Kapseln wird bei nicht-sphärischen Partikeln die Membranrotation von Oszillationen des Orientierungswinkels begleitet. Die Mikrokapsel bewegt sich somit stets um einen mittleren Winkel auf und ab. Daher wird dieser Modus *Schwingen* genannt. In Abbildung 57 sind die Deformation und der Orientierungswinkel als Funktion der Zeit bei Scherrate $10,5 \text{ s}^{-1}$ zu sehen.

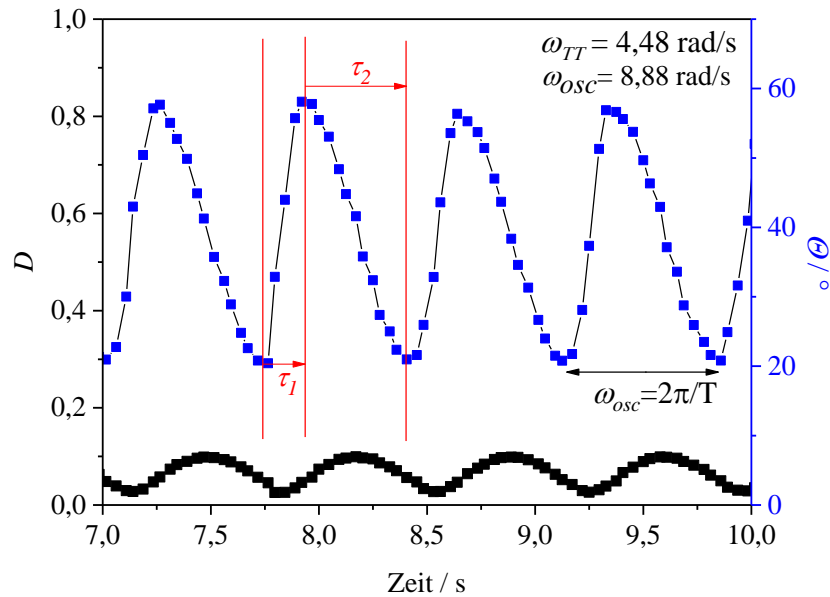


Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf von D und Θ im Schwingungsbereich bei Scherrate $10,5 \text{ s}^{-1}$. Das Achsenverhältnis der Kapsel beträgt $B/L = 0,94$ ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min. ; $\lambda = 0,001$). Die roten Pfeile (τ_1 und τ_2) verdeutlichen das zeitliche Auf- und Abschwingen der Kapsel.

Neben der Oszillation des Orientierungswinkels Θ werden auch hier Formoszillationen beobachtet. Die Maxima und Minima der Deformation liegen in etwa zwischen $\Theta = 30^\circ$ und $\Theta = 40^\circ$ (nicht gekennzeichnet). Dies bestätigt die Beobachtungen aus dem Taumel-Bereich, dass die Kompression bereits im Dehnungsquadranten stattfindet.

Die Korrelation zwischen dem Taylor-Parameter D und dem Winkel Θ kann auch anhand einer Lissajous-Figur dargestellt werden (Abbildung 58). Der Lissajous-Figur liegen folgende Gleichungen zugrunde ((4.16)).

$$\begin{aligned} x &= a \cdot \sin(\omega_1 t) + d_x \\ y &= b \cdot \sin(\omega_2 t + \delta) + d_y \end{aligned} \quad (4.16)$$

Die Parameter a und b kennzeichnen die Amplituden, ω_1 und ω_2 die Kreisfrequenzen der Taumelbewegung und der Deformation, δ die Phasenverschiebung und d die Verschiebung der Figur in x- bzw. y-Richtung.

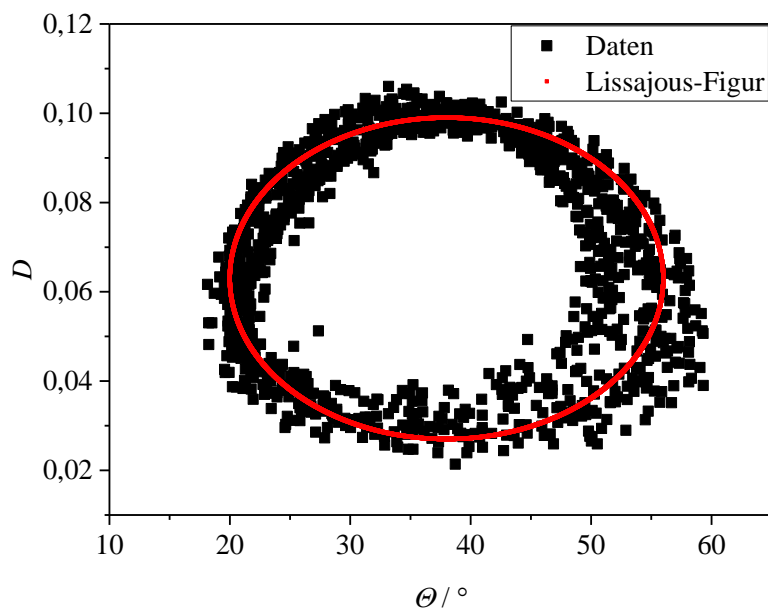


Abbildung 58: Korrelation zwischen der Deformation und dem Orientierungswinkel im SW-Bereich bei Scherrate $10\text{-}10,7\text{ s}^{-1}$. Die Lissajous-Figur wird für ein Frequenzverhältnis von $\omega_1:\omega_2 = 1:1$ und bei einem Phasenverschiebungswinkel von $\delta = \pi/2$ erzeugt ($a \neq b$; $d_x \neq d_y$).

Die Kreisfrequenzen der Oszillation sind gleich, lediglich die Kurven sind um $\pi/2$ zueinander verschoben. Diese Besonderheit wurde bereits experimentell von Walter [3 S. 79; 74] bei Polyamid- und von Koleva [44 S. 100; 71] bei Polysiloxan-Kapseln festgestellt. Es zeigt nochmals, wie die Formänderung der Mikrokapseln von ihrer Orientierung abhängt.

Wie im Taumelbereich sind auch die Schwingungen asymmetrisch (vgl. Koleva [44 S. 115]). Die Parameter τ_1 und τ_2 in Abbildung 57 bezeichnen die Zeit, die die Kapsel benötigt, um von Θ_{min} nach Θ_{max} bzw. um von Θ_{max} nach Θ_{min} zu schwingen [70]. Da $\tau_2 > \tau_1$, bewegt sich die Kapsel schneller in die entgegen gesetzte Richtung der Rotation. Bagchi und Kalluri erklären dies mit der zeitlich längeren Kompression im Vergleich zur schneller erfolgenden Dehnung [70].

Die Betrachtung von Abbildung 57 ruft die Frage nach der Ursache der Orientierungswinkeloszillationen hervor. Denn bei sphärischen Kapseln findet ebenfalls eine Membranrotation statt, der Winkel aber bleibt bei der jeweiligen Scherrate konstant. Somit ist dieses Phänomen auf die nicht-sphärische Form der Kapsel (bzw. des Erythrozyten) zurückzuführen.

Der Zusammenhang zwischen der Membranrotation und der Oszillation der Kapsel wird ersichtlich, wenn die entsprechenden Frequenzen verglichen werden. Die Oszillationskreisfrequenz der Schwingung ω_{osz} wird nach $\omega_{osz} = 2\pi/T$ berechnet, wobei T die Periodendauer der Schwingung ist (in Abbildung 57 illustriert). Die *tank-treading*-Kreisfrequenz ω_{TT} wird ebenfalls nach $\omega_{TT} = 2\pi/T$ berechnet. Hier gibt die Periode T die Zeit an, die für eine komplette

Umdrehung des markierten Membranelements benötigt wird. Die Analyse ergibt, dass die Schwingungsfrequenz genau doppelt so groß ist wie die *tank-treading*-Frequenz (Abbildung 57, Gleichung (4.17))

$$\omega_{TT} = \frac{\omega_{osz}}{2} \quad (4.17)$$

Dieses Resultat unterstützt die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen, die diesen Zusammenhang experimentell bei Polyamidkapseln [74] und Erythrozyten [76] sowie in theoretischen [78] und numerischen [80; 88] Studien für nicht-sphärische Kapseln herausgefunden haben. Das bedeutet, dass während einer vollständigen Membranrotation die Kapsel zweimal um einen mittleren Orientierungswinkel schwingt. Eine Erklärung hierfür liefern Skotheim und Secomb [78] und Abkarian et al. [76], indem sie die Theorie von Keller und Skalak [69] erweiterten und den *shape memory* Effekt von Fischer [79] berücksichtigten. Fischer stellte durch ein *stop and go* Experiment an Erythrozyten fest, dass Membranelemente nach Anlegen einer Scherrate immer wieder die Position einnehmen, die sie vor der Scherung innehatten. Beispielsweise wird ein Membranelement, das im Ruhezustand¹³ die Vertiefung bildet, auch nach Beenden der Scherung wieder die Vertiefung formen. Skotheim und Secomb sowie Abkarian et al. führten daraufhin die Existenz einer elastischen Energie ein, die im (entspannten) Ruhezustand minimal ist. Ein Membranelement nimmt daher aus energetischen Gründen vorzugsweise seine Ausgangsposition ein. Wird dann ein Membranelement während der Rotation von seiner ursprünglichen Position wegbewegt, wird es gespannt und speichert Energie und zwar je nach Position unterschiedlich. Aufgrund der Symmetrie des Partikels wird nach Erreichen der gegenüberliegenden Position wieder ein Energieminimum erhalten und nochmals, wenn die Ausgangsposition wieder eingenommen wird. Die periodische Verspannung mit dem Durchlaufen von zwei Energieminima während einer Membranrotation führt dazu, dass die Kapsel zweimal um einen festen Neigungswinkel oszilliert.

Die elastische Energie E der Kapselmembran bzw. des Zytoskeletts des Erythrozyten hängt folglich von der relativen Position der Membran während der Rotation ab und ist somit eine periodische Funktion des Winkels ε ¹⁴ (vgl. Abbildung 52, S. 97) [78].

¹³ Mit Ruhezustand (im engl.: resting shape) ist die Form gemeint, die Erythrozyten oder auch Kapseln in Abwesenheit von (Scher-)Kräften einnehmen.

¹⁴ Bei Skotheim und Secomb wird der Winkel mit φ gekennzeichnet. Er gibt die momentane zur ursprünglichen Position der Membran während der Rotation an. Die Periodizität ist π . Die ursprüngliche Position (energetisches Minimum) der Membran wurde in dieser Arbeit nicht definiert. Der Winkel ε gibt hier die Position des Membranelements zur Hauptachse des Ellipsoids an.

$$E = E_0 \sin^2(\varepsilon) \quad (4.18)$$

Der Parameter E_0 in Formel (4.18) entspricht der maximal gespeicherten Energie der deformierten Membran. Das Kräftegleichgewicht wird also bei nicht-sphärischen Kapseln durch den *shape memory* Effekt leicht verändert [89].¹⁵

Eine weitere Beobachtung ist die Abnahme der Schwingungsamplitude mit zunehmender Scherrate (vgl. Abbildung 51, rechts, S. 96). Zur Erläuterung der Ursache wird der von Skotheim und Secomb eingeführte Parameter U_e (Gleichung (4.19)) eingeführt, der „das Verhältnis der Änderung der elastischen Energie zu der durch die äußere Flüssigkeit erzeugten Arbeit“ [78] beschreibt.

$$U_e = \frac{E_0}{V \eta_a \dot{\gamma} f_3} \quad (4.19)$$

E_0 gibt den elastischen Widerstand gegen die Membranrotation an bzw. die maximale Energie (s.o.), die zum Einleiten der Membranrotation aufgewendet werden muss. V ist das Volumen der Kapsel oder des Erythrozyten, η_a die Viskosität der äußeren Flüssigkeit, $\dot{\gamma}$ die Scherrate und f_3 stellt eine Geometriefunktion des Ellipsoids dar. Mit anderen Worten beschreibt U_e die „Steifigkeit der Kapsel im Vergleich zu den durch das externe Scherfeld erzeugten Kräften“ [78]. Die Membranrotation kann also erst erfolgen, wenn $U_e \approx 1$ ist¹⁶. Mit zunehmender Scherrate wird das Verhältnis U_e immer kleiner (da $U_e \sim 1/\dot{\gamma}$), was sich in der Abnahme der Schwingungsamplitude widerspiegelt (Abbildung 51, S. 96, rechts). Diese Beobachtung stimmt mit anderen experimentellen [74; 71] sowie numerischen [86; 80; 88; 70] und theoretischen [78] Untersuchungen überein.

Jetzt werden auch die Bewegungen aus dem Taumel-Bereich klar. Hier sind die vom Scherfeld erzeugten Kräfte nicht groß genug ($U_e > 1$), um eine vollständige Membranrotation einzuleiten. Die Kraft reicht lediglich aus, um Oszillationen der Membranelemente hervorzurufen, deren Amplitude mit zunehmender Scherrate immer größer werden [77].

¹⁵ Bei sphärischen Partikeln werden keine Oszillationen beobachtet, weil alle Membranelemente äquivalent sind und sich dadurch der Spannungszustand während der Rotation nicht ändert.

¹⁶ Das gilt für kleine Viskositätsverhältnisse ($\lambda \ll 1$) [78].

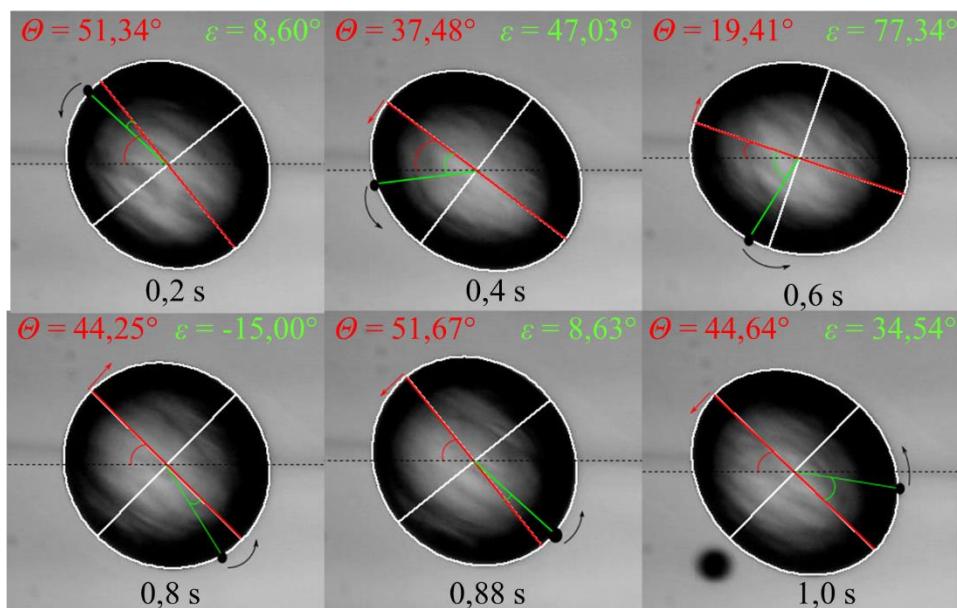


Abbildung 59: Aufnahmen aus der Strömungszelle einer Polysiloxan-Kapsel im SW-Bereich bei Scherrate $10,2 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{\text{OTS}} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die Winkel Θ und ε sind rot bzw. grün markiert. Die Pfeile kennzeichnen die Bewegungsrichtung der Kapsel bzw. des Tracer-Partikels.

Die Membranrotation mit der begleitenden Schwingung ist in Abbildung 59 nochmals bildlich dargestellt. Die Aufnahmen aus der Strömungszelle zeigen die Bewegungen der Kapsel und der Membran für etwas mehr als eine halbe Membranrotation bzw. eine Schwingung. Nach 0,68 s (Bild bei 0,88 s) erreicht der Membranmarker genau die gegenüberliegende Seite und die Mikrokapselform nimmt dieselbe Orientierung ein wie zuvor bei 0,2 s.

Bei der Auswertung der Bilder bzgl. des Winkels ε wurde wie folgt vorgegangen. Es wurden keine Winkel über 90° oder unter -90° vermessen. Wenn sich der Tracer-Partikel links von der Hauptachse befand, erhielt er ein positives und, wenn er sich rechts von der Achse befand, ein negatives Vorzeichen. Die erhaltenen Werte werden wieder mit Kessler et al. [88] verglichen (s. Abbildung 60). Um die Bewegung der Membran (also ε) als kontinuierlich darzustellen, wurde nach jeder halben Umdrehung der Membran 180° addiert¹⁷. Die Ergebnisse stimmen somit qualitativ mit Kessler et al. überein. Die Voraussetzungen für einen direkten Vergleich der absoluten Werte sind aufgrund unterschiedlicher Randbedingungen nicht gegeben. Die numerischen Simulationen im SW-Bereich wurden bei einem Viskositätsverhältnis von $\lambda = 13,3$ und einer Kapillarzahl von $Ca = 0,08$ durchgeführt. Hier betragen das

¹⁷ Die entsprechenden Punkte zu den Bildern aus Abbildung 59 sind somit im Diagramm in Abbildung 60 (links) unter den Winkeln $\varepsilon = 8,60^\circ$; $47,03^\circ$; $77,34^\circ$; $165,00^\circ$; $188,63^\circ$ und $214,54^\circ$ zu finden.

Viskositätsverhältnis $\lambda = 0,001$ und die Kapillarzahl $Ca = 0,0019$.¹⁸ Auch die geometrischen und elastischen Parameter variieren (vgl. [88]).

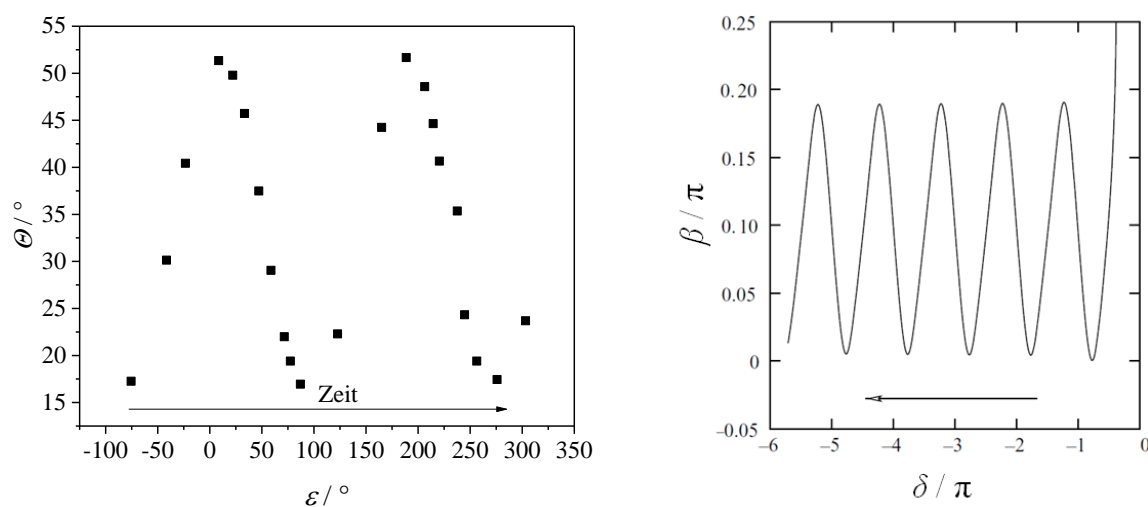


Abbildung 60: Analyse der Membranbewegung im SW-Bereich. Das Diagramm links zeigt den Orientierungswinkel Θ als Funktion von ε für die Polysiloxan-Kapsel bei Scherrate $10,2 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $cots = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Während sich Θ monoton ändert, oszilliert ε um einen mittleren Wert. Rechts sind die Ergebnisse von Kessler et al. für eine taumelnde Kapsel zu sehen. Der Parameter β und δ entsprechen Θ und ε im linken Diagramm. Die Pfeile kennzeichnen den zeitlichen Verlauf. Das Diagramm rechts ist entnommen aus: S. Kessler, R. Finken, U. Seifert, *Swinging and tumbling of elastic capsules in shear flow*, *J. Fluid Mech.* (2008), 605, 207-226. Genehmigt am 26.07.2017 von Cambridge University Press.

Die hier präsentierten Ergebnisse stimmen sehr gut mit experimentellen Befunden [76; 77] für Erythrozyten überein. Wie Abkarian et al. [76] schon betonen, wird der Modus des Schwingens nicht für Vesikel¹⁹ beobachtet [69; 193; 194; 82]. In der Literatur über Vesikel wird zwar auch von *Schwingen* [83], *vacillating-breathing* [82] oder *trembling* [194; 81] gesprochen, diese Modi unterscheiden sich aber von dem Schwingen hier und haben eine andere Ursache. Sie werden als Übergangsbereich zwischen dem Taumeln und dem *steady tank-treading* beobachtet und sind mit großen Deformationsamplituden senkrecht zur Scherebene verbunden [89; 195]. Der Orientierungswinkel nimmt auch negative Werte an, die für Kapseln und Erythrozyten im SW-Bereich aber nicht gefunden werden.

Wenn also die Lipiddoppelschicht nicht für das Schwingen von roten Blutkörperchen verantwortlich ist, muss es auf das Proteinnetzwerk zurückzuführen sein. Im Gegensatz zur Doppellipidschicht besitzt das Membranskelett nämlich eine Scherelastizität [79]. Genau diese

¹⁸ Die Kapillarzahl wird nach Formel (2.39) berechnet (mit $\eta_a = 1,1 \text{ Pas}$, $r = 205 \text{ }\mu\text{m}$, $E_s = 1,23 \text{ N/m}$). Kessler et al. verwenden in ihrer Arbeit aber anstelle des E -Moduls den Schermodul. Wenn analog zu Kessler et al. [88] der Schermodul von $\mu \approx 0,428 \text{ N/m}$ eingesetzt wird, beträgt die Kapillarzahl bei Scherrate $10,2 \text{ s}^{-1}$ $Ca = 0,005$ und ist damit immer noch kleiner als bei Kessler et al..

¹⁹ Zur Erinnerung: Vesikel dienen zur Simulation der Lipiddoppelschicht der Erythrozyten.

Scherelastizität ist maßgeblich für das Formgedächtnis [76; 78]. Sämtliche Kapseln, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, weisen eine mehr oder weniger große Scherelastizität auf und können somit als Modellsystem für das Proteinnetzwerk herangezogen werden.

Allerdings ist nicht erwiesen, dass die synthetisierten Kapseln im Ruhezustand überhaupt spannungsfrei sind. In den meisten Studien wird das aber angenommen und zur Erklärung des *shape memory* Effekts herangezogen (s.o.). Wenn jedoch Experimente von Husmann et al. [196] betrachtet werden, ist eher davon auszugehen, dass die frisch hergestellten Kapseln vorgespannt sind. Husmann synthetisierte Polysiloxan-Kapseln mittels der Spinning-Drop-Apparatur (Kapitel 3.5). Die Polymerisation der Kapselmembran findet hier in einer rotierenden Kapillare im Zentrifugalfeld statt. Für gewöhnlich werden während der Polymerisation sehr geringe Umdrehungszahlen gewählt, damit eine möglichst kugelförmige Kapsel entsteht. Husmann et al. [196] jedoch legten bewusst ein stärkeres Zentrifugalfeld an, um elliptische, vordefinierte Mikrokapsel zu erhalten. Erst nach der Polymerisationszeit wurden die Umdrehungszahlen der Kapillare verringert. Die darauffolgende Abnahme der Deformation belegt, dass die Membran vorgespannt sein muss [196]. Andernfalls hätte eine Verringerung der Zentrifugalkraft keinen Einfluss gehabt. Die Abnahme der Deformation war allerdings nicht so gravierend, dass eine sphärische Kapsel erhalten wurde. Selbst bei geringst möglicher Umdrehungszahl blieb immer noch eine eindeutige Vordeformation. Aus den Ergebnissen kann somit auf eine leichte Vorspannung der Kapselmembran geschlossen werden.

Ebenso wird diskutiert, wie die spannungsfreie Form eines Erythrozyten aussieht bzw. bei welcher Form die Energie minimal²⁰ ist. Die bisher erwähnten Theorien und numerischen Studien gehen davon aus, dass der Ruhezustand, d.h. die bikonkave Form, auch der spannungsfreie Zustand (*stress-free state*) des roten Blutkörperchens ist. Neueren Studien zu Folge wird aber eine nahezu sphärische Form als spannungsfrei vorgeschlagen, die nur über ein schwaches Formgedächtnis²¹ verfügt [17; 77; 197]. Dieser Schlussfolgerung gehen Experimente von Dupire et al. [77] voraus, die das *tank-treading* von roten Blutkörperchen bereits bei niedrigen Scherraten unter Beibehaltung der bikonkaven Form beobachtet haben. Hingegen wurde in früheren Studien das *tank-treading* erst bei viel höheren Scherraten gemessen, wobei sich der Erythrozyt zu einem Ellipsoid deformierte [23; 72]. Das Auftreten

²⁰ Es wird keine elastische Energie gespeichert. Die Gesamtenergie ergibt sich aus der Scherenergie des Zytoskeletts und der Biegeenergie der Lipiddoppelschicht [17].

²¹ Dass ein Formgedächtnis vorhanden sein muss, belegen die Experimente von Fischer [79] (s.o.). Es muss somit eine Anisotropie vorhanden sein. Theoretisch kann diese auch durch Inhomogenitäten einer sphärischen Zellmembran hervorgerufen werden [77].

der Membranrotation schon bei niedrigen Scherraten gibt Anstoß zu neuen Überlegungen. Entsprechend der nicht gespannten Zustand des Erythrozyten der bikonkaven Form, müsste die Energiebarriere zur Einleitung der Membranrotation viel größer sein und folglich bei höheren Scherraten erfolgen. Denn bei einer bikonkaven Form bedarf es mehr Kraft, um ein Membranelement vom Rand zur (anders gebogenen) Vertiefung zu bewegen, als bei der Rotation eines Randelements eines Ellipsoids zur Mitte [197]. Insofern wird in den neueren Studien die Theorie vertreten, dass ein „Sphäroid“ mit nur geringen Abweichungen zur einer Kugel der spannungsfreie Zustand des Erythrozyten ist. Das Sphäroid besitzt die Fläche eines roten Blutkörperchens und nahezu das Volumen einer Kugel gleicher Fläche. Unter Erhaltung der Fläche wird so viel Volumen abgelassen bis es dem physiologischen Wert eines Erythrozyten entspricht. Dadurch werden Dellen und somit die bikonkave Form erzeugt [77]. Die Annahme, dass die bikonkave Form nicht spannungsfrei, sondern vorgespannt ist, unterstützen auch die numerischen Simulationen von Peng et al. [197]. In ihren Studien versuchten sie, ausgehend von verschiedenen spannungsfreien Grundformen des Erythrozyten, die Resultate von Dupire et al. bei niedrigen Scherraten zu verifizieren. Die numerischen Ergebnisse stimmten nur überein, wenn als Zustand minimaler Energie ein Sphäroid angenommen wurde. Für eine spannungsfreie bikonkave Form konnte keine Übereinstimmung gefunden werden.

Die Schlussfolgerungen, dass sowohl die Kapseln als auch die Erythrozyten in Abwesenheit von Scherkräften vorgespannt sind, bedeuten nicht, dass die oben geführte Diskussion bzgl. des Schwingens und des Formgedächtnisses hinfällig sind. Die Voraussetzung für das Formgedächtnis ist lediglich (neben der oben erwähnten Scherelastizität), dass die Membranelemente des Partikels nicht äquivalent sind und folglich das *tank-treading* eine Änderung der (Dehn-) Energie hervorruft. Einzig die Energiebarriere zur Einleitung der Membranrotation ist bei einer vorgespannten Membran oder bei nur leichter Anisotropie des Partikels geringer.

- **Das *intermittent regime***

Über die Existenz und die Art des Übergangsbereichs zwischen Taumeln und Schwingen wird in der Literatur viel diskutiert. Skotheim und Secomb [78] postulieren ein *intermittent regime* (IR), das durch abwechselnde Taumel- und Schwingungsbewegungen gekennzeichnet ist und im Ansatz von Abkarian et al. [76] experimentell belegt wird. Auch die numerischen Simulationen von Sui et al. [86] konnten das Vorkommen des *intermittent regime* nur ansatzweise bestätigen, aber nicht verifizieren, ob dieser Bereich fernerhin über längere Zeit

beständig ist. Kessler et al. [88], Finken et al. [89] sowie Vlahovska et al. [195] deklarieren hingegen das *intermittent regime* von Skotheim und Secomb als ein Artefakt, das durch die Vernachlässigung der Deformierbarkeit²² zustande kommt. Sie beobachteten anstelle von alternierenden Bewegungen eine Relaxation vom Taumeln zum Schwingen und plädieren daher, den Bereich als transient zu bezeichnen. Dem wiederum widersprechen die numerischen Studien von Cordasco und Bagchi [198], die Deformationen der Erythrozyten erlaubten und dennoch das von Skotheim und Secomb beschriebene *intermittent regime* beobachteten. Allerdings hänge das Auftreten des IR vom spannungsfreien Grundzustand (s.o.) ab. Es trete nur auf, wenn der nicht gespannte Zustand dem oben diskutierten Sphäroid entspreche. Wird die spannungsfreie Form an die bikonkave angenähert, wird der Bereich des IR immer kleiner und verschwindet für eine spannungsfreie bikonkave Form schließlich ganz.

Koleva und Rehage [71] entdeckten für Polysiloxan-Kapseln einen Übergangsbereich, der sich aber von dem IR nach Skotheim und Secomb unterscheidet. Die Breite des Bereichs erstreckt sich nur über wenige Scherraten. Er ist in Abbildung 61 nochmals aufgeführt. Der Orientierungswinkel Θ erreicht keine -90° mehr, sondern nur noch -80° , -50° oder -20° . Gleichzeitig werden hier die größten Deformationsamplituden verzeichnet. Sowohl Skotheim und Secomb [78] als auch Dupire et al. [77] meinen, dass die Deformationen vernachlässigt werden können, weil diese nicht mehr als 10 % betragen. Tatsächlich variieren die Achsenlängen hier maximal um 10 %. Dennoch ist das Auftreten dieses Übergangsbereichs sehr wohl von der Deformierbarkeit abhängig. Bagchi und Kalluri [70] liefern die Erklärung. Mit zunehmender Scherrate wird die Kapsel immer stärker deformiert. Im Übergangsbereich, den Bagchi und Kalluri nach dem für Vesikel gefundenen Modus *vacillating breathing* genannt haben, wird die Kapsel im Kompressionsbereich so stark verformt, dass sie für einen Moment kugelförmig wird. Das ist gut an dem Taylor-Parameter D zu erkennen, der nahezu 0 wird (Abbildung 61).

²² Zur Erinnerung: Die Kapselform wird bei Skotheim und Secomb [78] sowie Abkarian et al. [76] als fest und nicht veränderbar angenommen. Diesen Modellen geht die Theorie von Keller und Skalak [69] voraus.

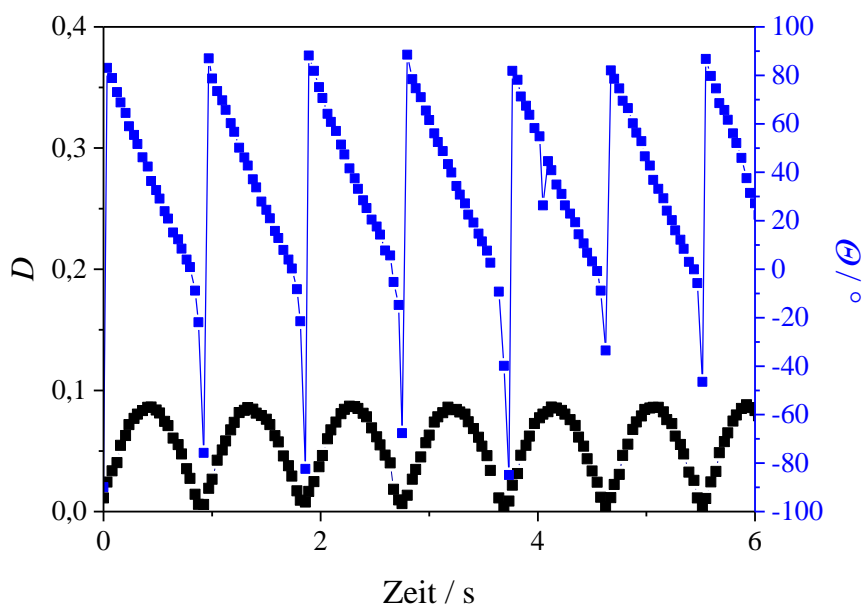


Abbildung 61: Zeitlicher Verlauf von D und Θ im Übergangsbereich bei Scherrate $7,8 \text{ s}^{-1}$ ($Ca = 0,0015$). Das Achsenverhältnis der Kapsel beträgt $B/L = 0,94$ ($c_{ors} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$).

In diesem Zustand kann keine Hauptachse definiert werden. Folgend deformieren die angreifenden Scherkräfte den Partikel wiederum zu einem Ellipsoid, der nun erneut bei positiven Anstellwinkeln ausgerichtet ist (Abbildung 62).

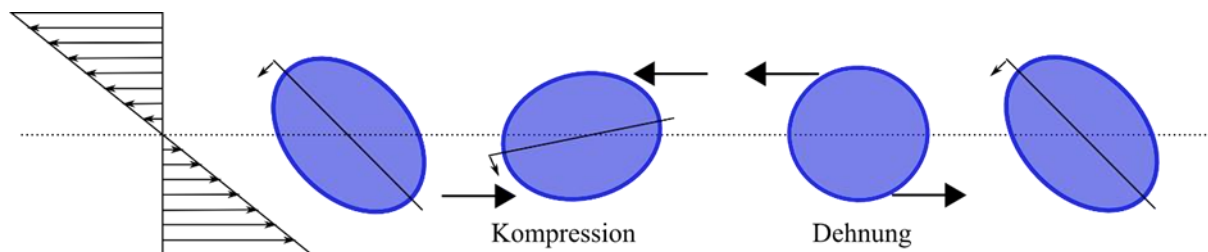


Abbildung 62: Schematische Darstellung der Kapselbewegung und -deformation im IR-Bereich. Im IR-Bereich wird die Kapsel so stark komprimiert, dass sie augenblicklich kugelförmig wird (3. Bild). Durch die folgende Dehnung wird sie wieder zu einem Ellipsoid deformiert.

Der Wechsel der langen Achse L (rot) ist anhand der Bilder bei 0,88 s und 0,92 s in Abbildung 63 zu erkennen. Bei 0,88 s ist die Kapsel nahezu sphärisch. Da die Bilder manuell ausgewertet wurden, können sich die angegebenen Θ -Winkel von den mit der Software berechneten unterscheiden. Das Diagramm in Abbildung 61 lässt sich also nicht mit den Bildern in Abbildung 63 korrelieren, zumal zusätzlich ein anderer Startpunkt gewählt wurde (Sekunde 0 in Abbildung 61 entspricht also nicht Sekunde 0 in Abbildung 63).

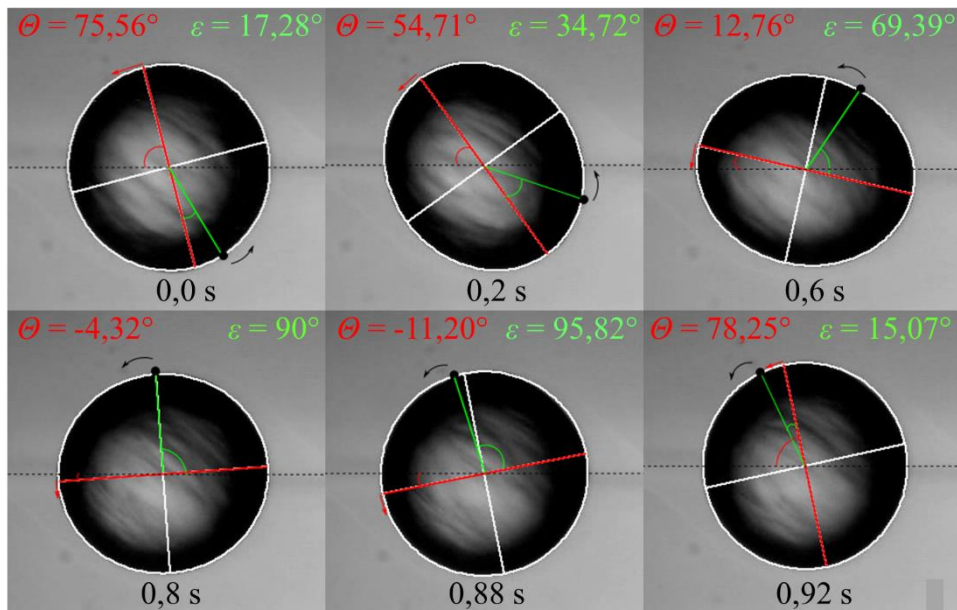


Abbildung 63: Aufnahmen aus der Strömungszelle für eine Polysiloxan-Kapsel im IR-Bereich bei Scherrate $7,8 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die Winkel Θ und ε sind rot bzw. grün markiert. Die Pfeile kennzeichnen die Bewegungsrichtung der Kapsel bzw. des Tracer-Partikels.

Durch den Wechsel der Hauptachse L ist es schwierig, den Anstellwinkel Θ und den Winkel ε miteinander zu korrelieren. Sowohl im TU- als auch im SW-Bereich blieb die Hauptachse stets dieselbe. Aus der Beobachtung des Tracer-Partikels in Abbildung 63 wird ersichtlich, dass sich die Membran wie im SW-Bereich kontinuierlich in eine Richtung um das Kapselinnere bewegt. Oszillationen wie im TU-Bereich werden nicht mehr festgestellt. Wenn davon abgesehen wird, dass die Orientierung der Kapsel keine -90° mehr erreicht, kann auch die Umdrehung der Kapsel als kontinuierlich aufgefasst werden. Wird schließlich der Winkel Θ als Funktion von ε aufgetragen, resultiert eine Gerade.²³

²³ Das Bild bei 0,92 s in Abbildung 63 ist somit unter dem Punkt $\Theta = -11,75^\circ$ und $\varepsilon = 105,07^\circ$ in Abbildung 64 zu finden. Der Wechsel der Hauptachse wird also praktisch vernachlässigt.

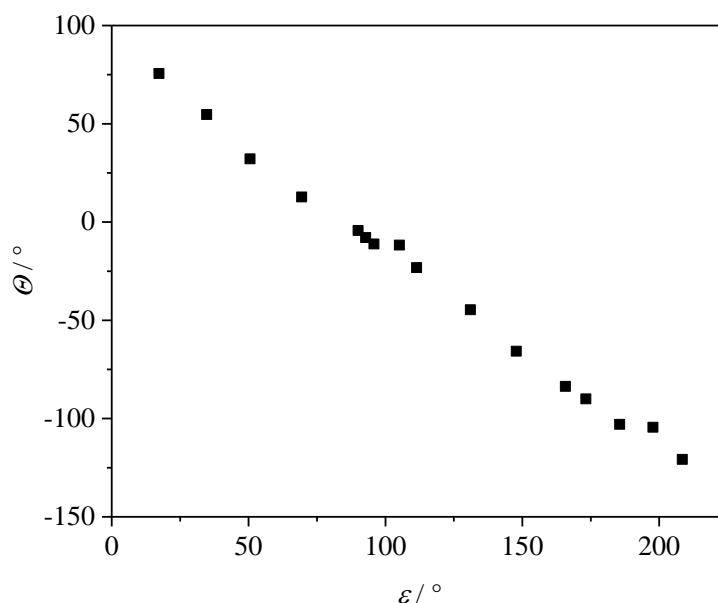


Abbildung 64: Analyse der Membranbewegung im IR-Bereich. Das Diagramm zeigt den Orientierungswinkel Θ als Funktion von ε für die Polysiloxan-Kapsel bei Scherrate $7,8 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Sowohl die Membran- als auch die Kapselumdrehung werden als kontinuierlich angenommen.

Das *intermittent regime* weist somit Merkmale beider Modi auf: die monotone Änderung von Θ im TU-Bereich und die fortlaufende Umdrehung der Kapselmembran im SW-Bereich.

Diese Art des Übergangszustands wird für Erythrozyten nicht gefunden. Für rote Blutkörperchen werden die oben beschriebenen alternierenden Bewegungen nach Skotheim und Secomb beobachtet [76; 77; 78; 198]. Zudem existiert ein weiterer Modus, das sogenannte *rolling*, das vor Erreichen des Schwingens stattfindet [77]. Das rote Blutkörperchen dreht sich dabei um 90° zur Scherebene und liegt nun wie eine Scheibe in der Scherebene. Dabei dreht es sich wie ein Rad. Diese Art der Orientierung kostet viel weniger Energie als das *tank-treading*, weil ein Membranelement am Rand während der Bewegung auch dort bleibt. Für die Kapseln hier wird dieser Modus nicht gefunden. Zwar ist die Bewegung der Kapsel senkrecht zur Beobachtungsrichtung in diesen Experimenten nicht einsehbar²⁴, der Tracer-Partikel belegt jedoch, dass keine Rotationen um die Achsen L oder B stattfinden. Denn der Marker bleibt immer am Rand der Kapsel.

²⁴ Die Kapsel wird von „unten“, also senkrecht zur Scherebene beobachtet. Eine seitliche Ansicht (in Richtung Scherebene) ist nicht möglich (s. Experimentelles).

4.1.3.5 Faltenanalyse

Eine weitere Besonderheit bei Polysiloxan-Kapseln ist das Auftreten von Falten während der Scherung. In Ruhe erscheint die Membran glatt. Möglich ist jedoch, dass auch in Abwesenheit von Scherkräften eine geknitterte Membran vorliegt, die Faltengröße aber unterhalb der Auflösung des Mikroskops liegt (bei $\sim 1 \mu\text{m}$) [71].

Bereits Koleva entdeckte, dass das Erscheinen von Falten bei Polysiloxan-Kapseln vom Wassergehalt der Ölphase abhängt [71]. So treten diese nur bei einem mittleren Wassergehalt auf, wenn die Lösungsmittel bei Raumluft gelagert wurden (Abbildung 65 b)). Vereinzelt sind auch Falten bei Kapseln mit wasserfreien Lösungsmitteln sichtbar. Diese sind mit dem bloßen Auge aber nur schwer zu erkennen (Bild a)). Für Mikrokapselformen, die mit wassergesättigten Ölen hergestellt wurden, sind keine Falten zu sehen (Bild c)).

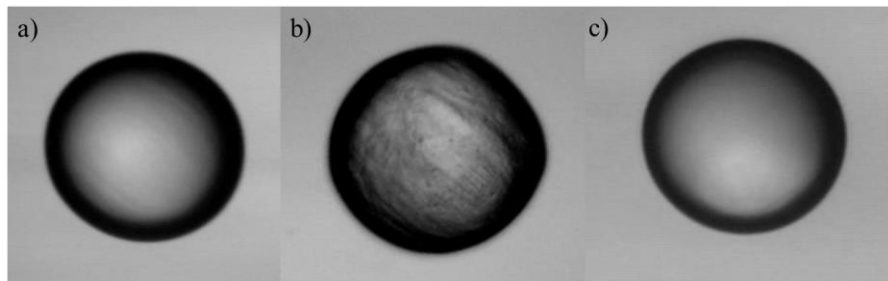


Abbildung 65: OTS-Kapseln im Scherfeld. Die Kapsel in Bild a) wurde mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellt, b) mit Lösungsmitteln mittleren Wassergehalts (bei Raumluft gelagert), und c) mit wassergesättigten Lösungsmitteln.

Die scherinduzierten Falten entstehen aufgrund negativer Spannungen in Äquatornähe, wenn die Kapsel komprimiert wird [100; 102; 70]. Die Kapselmembran kann den Druckspannungen nicht standhalten. Wenn schließlich eine der Hauptspannungen negativ wird, beginnt die Membran zu knittern [100]. Prinzipiell können die negativen Spannungen durch eine erhöhte Biegesteifigkeit [90; 93] oder durch Vorspannungen [102] kompensiert werden. Eine Vorspannung kann z. B. durch einen positiven osmotischen Druck erfolgen [102]. Da Wasser sich in geringen Mengen in Öl löst und umgekehrt, ist durchaus vorstellbar, dass Wassermoleküle durch die Membran diffundieren können und osmotische Drücke hervorrufen. Wenn allerdings das oben beschriebene eigentümliche Verhalten der Kapsel bzgl. des Wassergehalts betrachtet wird, können osmotische Effekte bei Polysiloxan-Kapseln wohl ausgeschlossen werden (*für ausführliche Erläuterungen siehe Koleva [71]*). Zudem wird keine Zu- oder Abnahme des Volumens während der Scherung beobachtet. Auch eine erhöhte Membranviskosität kann das Ausbilden von Falten begünstigen [90]. Polysiloxan-Kapseln

haben jedoch einen ausgeprägten elastischen Charakter (s. 2D-Scherrheologie). Außerdem ist der Einfluss der Membranviskosität bei niedrigen Kapillarzahlen wie hier marginal [90].

Bestätigt werden kann die Beobachtung von Yazdani und Bagchi [90], dass ein zunehmendes Viskositätsverhältnis λ der Bildung von Falten in der Membran vorbeugt. Denn die Polysiloxan-Kapseln, die bei $\lambda = 0,8$ und $\lambda = 2$ synthetisiert wurden, zeigen keine Falten.²⁵ Interessanterweise werden dennoch negative Spannungen detektiert [101; 90]. Warum diese aber nicht zu einem Knittern der Membran führen, erklären Yazdani und Bagchi [90] mit der zunehmenden Energiedissipation durch die innere Phase. Die Energie stehe dann nicht mehr für die Faltenbildung zur Verfügung.

Ein weiterer wichtiger Parameter, der Einfluss auf die Faltenbildung hat, ist die Biegesteifigkeit. Möglicherweise ist das unterschiedliche Knitterverhalten der Polysiloxan-Kapseln bei verschiedenen Wassergehalten der Ölphase auf eine veränderte Biegesteifigkeit zurückzuführen. Wie aus Abschnitt 2.5.1.5 bekannt, hat der Wassergehalt der organischen Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Struktur der OTS-Schicht (Aggregatbildung, Inselwachstum, homogenes Wachstum, etc...). Es ist daher anzunehmen, dass unterschiedliche Membranstrukturen und -dicken entstehen, die zu abweichenden Biegesteifigkeiten führen. Insbesondere die Dicke der Membran geht mit einer Potenz von 3 in die Berechnung des Biegemoduls E_B ein [104; 199].

²⁵ Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass sich zusätzlich die Eigenschaft der Membran bzgl. des Scher- bzw. E-Moduls (und vermutlich der Membrandicke sowie Biegesteifigkeit) ändert.

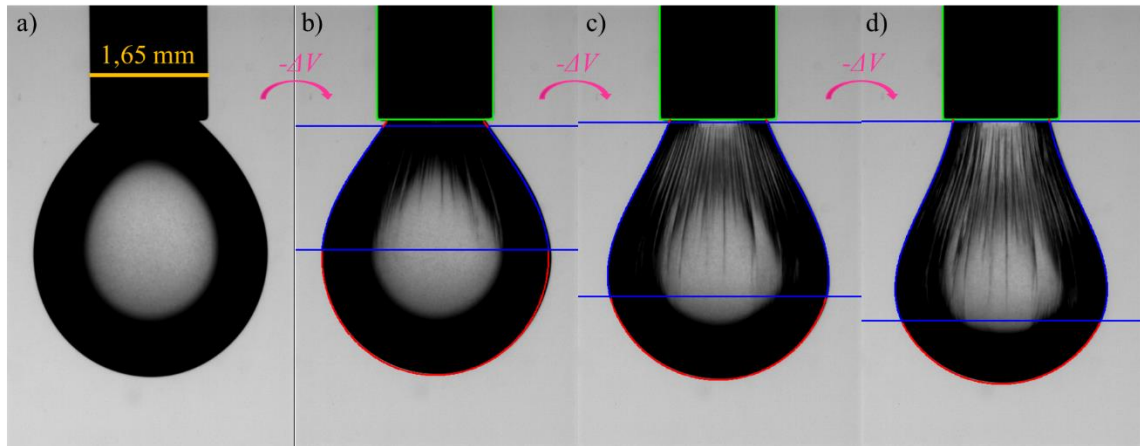


Abbildung 66: „Hängende OTS-Kapsel“ am Pendant-Drop-Tensiometer. Tropfenphase: Wassergesättigtes *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,243 \text{ g/cm}^3$, $c_{OTS} = 0,0355 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Umgebende Phase: basisches Glycerin-Wasser-Gemisch (50 Gew-% Glycerin, 0,5 Gew-% NaOH). Das Volumen des Tropfens beträgt $V = 20 \mu\text{l}$. Nach drei Stunden Polymerisationszeit wird der Kapsel mit einer Rate von $0,5 \mu\text{l/s}$ Volumen entzogen. Bild a) zeigt die undeformierte Kapsel vor Reduzierung des Volumens. Die bearbeiteten Bilder b)-d) wurden von *Jonas Hegemann, Lehrstuhl Theoretische Physik I, Prof. Kierfeld, TU Dortmund* zur Verfügung gestellt.

Um die Größe der Biegesteifigkeit abzuschätzen, wird die Faltenbildung einer „hängenden Kapsel“ ausgewertet. Die Messungen erfolgen am Pendant-Drop-Tensiometer. Ein Tropfen der Ölphase, bestehend aus gelöstem OTS in den organischen Lösungsmitteln *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol, taucht in eine Küvette mit einer basischen, wässrigen Glycerin-Lösung. Der Glycerin-Anteil beträgt im Gegensatz zu den Messungen an der ebenen Grenzfläche oder im Scherfeld nur 50 Gew-%, um den für die Messmethode erforderlichen Dichteunterschied zu gewährleisten. Die organischen Lösemittel wurden zuvor mit Wasser gesättigt. Nach drei Stunden Polymerisationszeit wird der Kapsel mit Hilfe der automatischen Dosiereinheit Volumen entzogen, wodurch sich die Kapsel verformt und die Membran Falten wirft (Abbildung 66). Der Vorgang der Volumenreduzierung wird durch Videos festgehalten, dessen einzelne Bilder ausgewertet werden. Die Auswertung wird vom Arbeitskreis von *Prof. Kierfeld von der Fakultät Physik an der TU Dortmund* vorgenommen, der eine Software entwickelte, mit der aus der Kontur- und Faltenanalyse Materialgrößen wie der zweidimensionale Young-Modul oder die Schichtdicke hergeleitet werden können [104; 199]. Die Konturanpassung erfolgt unter der Annahme eines Hooke'schen Materials, wobei nichtlineare Gleichungen für die Meridional- und Umfangsspannungen resultieren, die den Young-Modul E_s und die Poisson-Zahl ν_s beinhalten²⁶. Ferner kann der zweidimensionale Kompressionsmodul K_s aus den Beziehungen (4.20) und (4.21) erhalten werden [199].

²⁶ Die genauen Formeln und Herleitungen sind in [104] und [199] zu finden.

$$\mu' = K_s \frac{1 - \nu_s}{1 + \nu_s} \quad (4.20)$$

$$K_s = \frac{E_s}{2(1 - \nu_s)} \quad (4.21)$$

Zunächst erfolgt ein Konturenfit der undeformierten Kapsel mit der Young-Laplace Gleichung. Für die Anpassung der deformierten Kapselform werden Gleichungen angewendet, die das Kräftegleichgewicht der Kapsel ausdrücken. Die Poisson-Zahl und der Kompressionsmodul sind freie Parameter und werden so lange variiert, bis die theoretische mit der experimentellen Kapselkontur übereinstimmt²⁷. Die Biegesteifigkeit kann nicht aus der Konturenanalyse erhalten werden, weil diese die Form der Kapsel nur wenig beeinflusst [199]. Sie wird stattdessen mittels der Faltenanalyse durch Ermitteln der Faltenbreite und -länge bestimmt. Die Biegesteifigkeit ist stark von der Faltenbreite Λ abhängig ($E_B \propto \Lambda^4$) und kann daher nur als grober Richtwert gesehen werden [199]. Bei Kenntnis von E_B kann schließlich auch die Membrandicke d abgeschätzt werden. Die Ergebnisse [199] für die OTS-Kapsel sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Ergebnisse²⁸ der Faltenanalyse einer hängenden OTS-Kapsel im Vergleich mit anderen Methoden.

	Hängende OTS-Kapsel	Vergleich mit anderen Methoden
E_s / Nm^{-1}	0,5	1,5-3 (<i>Scherfeld, Spinning capsule</i>) [44]
K_s / Nm^{-1}	1-4	1,3-3,9 (<i>berechnet nach 4.20</i>)
ν_s	0,85	0,5-0,8 (<i>Spinning capsule</i>) [181]
E_B / Nm	10^{-14}	10^{-17} (<i>Finken und Seifert</i>) [103]
$d_{\text{Membran}} / \text{nm}$	130	100-1000 (<i>REM, TEM</i>) [44]

Die Resultate stimmen im Vergleich mit anderen Methoden gut überein (s. Tabelle 6). Der Elastizitätsmodul ist mit $E_s = 0,5 \text{ N m}^{-1}$ allerdings geringer als der aus dem Scher- oder Zentrifugalfeld erhaltene. Möglicherweise ist der geringe Modul durch plastische Deformationen zu erklären. Der LVE-Bereich der OTS-Netzwerke aus dem Oszillationsamplitudentest (Abbildung 39, S. 73) ist mit ca. 1 % Deformation sehr klein,

²⁷ Die frei verfügbare Software funktioniert automatisch. Lediglich der Kanüldurchmesser und die Dichtedifferenz der beiden Phasen müssen bekannt sein.

²⁸ Die Auswertung wurde von Jonas Hegemann durchgeführt (Lehrstuhl Theoretische Physik I, Prof. Dr. J. Kierfeld, TU Dortmund).

übertragen auf ein Dehnexperiment sogar noch geringer (0,5 %) [44 S. 106]. Auf diese Weise können durch das Reduzieren des Volumens mit der damit verbundenen Deformation der Kapsel bereits irreversible Strukturveränderungen stattgefunden haben. Die Biegesteifigkeit liegt im Bereich von 10^{-14} N m und ist damit um den Faktor 1000 größer als der ermittelte Wert von Finken und Seifert [103]. Diese berechneten die Biegesteifigkeit aus den Wellenlängen einer geknitterten Membran einer Polysiloxan-Kapsel im Scherfeld [103]. Den Analysen liegen demnach unterschiedliche Methoden und Größen der Kapsel zu Grunde. Durch einen Vergleich mit anderen Membranen kann der Wert der Biegesteifigkeit eingeordnet werden. Bei Polyacrylamid-Kapseln z. B. liegt dieser in derselben Größenordnung (zwischen $E_B = 10^{-14}$ N m und $8 \cdot 10^{-15}$ N m, abhängig vom zugesetzten Tensid) [199]. Für temporär vernetzte Kapseln mit Span 65, die Monoschichten ausbilden, beträgt der Wert maximal $E_B \leq 2 \cdot 10^{-20}$ N m [199] und ist dementsprechend noch kleiner als bei Erythrozytenmembranen mit $E_B = 2 \cdot 10^{-19}$ N m [15; 197]. Die Biegesteifigkeit von OTS-Kapseln ist also vergleichsweise hoch. Im Fall der mit wassergesättigten Ölen hergestellten Kapsel (für die auch der Wert von 10^{-14} N m berechnet wurde) verhindert die Biegesteifigkeit ein Knittern der Membran. Das abweichende Verhalten der Kapseln bei anderem Wassergehalt kann möglicherweise – wie oben erwähnt – durch die unterschiedlichen Wachstumsmechanismen der OTS-Schicht zustande kommen.

Einen anderen Ansatz zur Erklärung der scherinduzierten Faltenbildung liefert Kahner [200]. Er korrelierte die Anzahl der Falten einer Alginate-Membran mit einem entsprechenden Amplitudentest und beobachtete, dass die Faltenzahl stark anstieg, wenn der LVE-Bereich verlassen wurde (s. Abb. 62 bei Kahner [200]). Ferner nahm sie wieder ab, wenn die Moduln sehr stark abfielen. Die Faltenbildung war also im Bereich der irreversiblen Deformation am stärksten (μ' und μ'' nehmen hier nur leicht ab) und verringerte sich wieder mit dem Zusammenbruch des Netzwerks. Ähnliches wird auch bei den Polysiloxan-Kapseln im Scherfeld beobachtet. Die Falten treten nur zu Beginn auf (der niedrige LVE-Bereich ist schnell überschritten), wenn die Deformation nahezu konstant verläuft. Wenn der starke Anstieg der Deformation erfolgt (s. z. B. Abbildung 47, S. 91), verschwinden auch die Falten. Dieser Ansatz erklärt allerdings nicht das unterschiedliche Verhalten der Kapseln in Abhängigkeit vom Wassergehalt der organischen Lösungsmittel.

4.1.4 Exkurs: Modifikation mit *n*-Octadecylmethyldichlorsilan (OMDS)

Die Eigenschaften der OTS-Membranen sollten durch Einbau eines Comonomers, *n*-Octadecylmethyldichlorsilan (OMDS), modifiziert werden. Das OMDS kann aufgrund der Zweiwertigkeit nur lineare Ketten bilden.

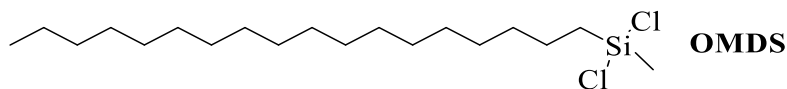


Abbildung 67: Struktur von *n*-Octadecylmethyldichlorsilan (OMDS)

Es wurde getestet, ob eine Copolymerisation von OTS mit OMDS die Netzwerkeigenschaften verändert. Es wurde angenommen, dass z. B. die Vernetzungsdichte sinken und das Netzwerk flexibler werden würde. Verschiedene Konzentrationen und Mischungsverhältnisse wurden mit der 2D-Rheologie, der Strömungszelle, der Spinning-Drop-Apparatur und dem Brewster-Winkel-Mikroskop gemessen. Allerdings ließen die erhaltenen Scher- und Elastizitätsmodule keine Rückschlüsse zu, dass das Comonomer eingebaut wurde. Ebenso wenig konnte ein Netzwerk aus reinem OMDS nachgewiesen werden. Da OMDS nur durch Verschlaufungen Verknüpfungen ausbilden kann, ist es jedoch möglich, dass der Schermodul unterhalb der nachweisbaren Grenze des Rheometers liegt. Im Brewster-Winkel-Mikroskop konnten im Vergleich zu reinen OTS-Filmen keine Änderungen der Oberflächenstruktur gefunden werden. Die Experimente am Brewster-Winkel-Mikroskop wurden an der Wasser-Luft-Grenzfläche durchgeführt, indem in Chloroform gelöstes OTS und OMDS auf die Wasseroberfläche gespreitet wurde.

4.2 Chitosan

4.2.1 Charakterisierung der ebenen Membran

4.2.1.1 Wahl der Parameter und Vorkenntnisse

Die Untersuchungen der Chitosan-Netzwerke wurden in Zusammenarbeit mit Lena Knauer [201] und Andre Kemna [202] durchgeführt. Kemna [203] befasste sich mit der Messung von Chitosan-Kapseln im Strömungsfeld. Im Folgenden werden die wichtigsten Resultate dieser Arbeiten zusammengefasst und anschließend die für die Experimente im Scherfeld relevanten Ergebnisse ausführlicher dargestellt.

Die Synthese der Chitosan-Membranen wurden in Abhängigkeit der Chitosan-Konzentration, der Ölphase und des Vernetzers durchgeführt. Zur Herstellung der Stammlösungen wurde Chitosan in einem Essigsäure-Acetat-Puffer gelöst und auf einen pH-Wert von 5,6 eingestellt (s. Experimentelles 3.1.2.1). Die Konzentrationen betragen dabei 0,5, 1, 2 und 4 Gew-%. Als organisches Lösungsmittel wurden *p*-Xylol und Cyclohexan getestet. Die Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid verlief positiv. Allerdings stellten sowohl Knauer [201] als auch Kemna [202] fest, dass in Abwesenheit von Chitosan ebenfalls ein Netzwerk gebildet wurde (Messungen am RFS II). Diese Messungen konnten an einem anderen Rheometer (DHR) bestätigt werden (Anhang 6). Das Sebacinsäuredichlorid reagiert somit parallel mit dem Essigsäure-Acetat-Puffer. Die Vermutung lag nahe, dass die durch die Hydrolyse entstehende Sebacinsäure an der Grenzfläche ausfällt. Sebacinsäure ist schlecht in Wasser (0,22 g/l bei 20 °C) [204] und nicht in Öl löslich. Wird Sebacinsäure in *p*-Xylol suspendiert, wird ebenfalls die Bildung eines Films an der Grenzfläche zur Pufferlösung beobachtet ($\mu' > \mu''$). Auf der anderen Seite wurde die Bildung von Säureanhydriden vorgeschlagen [201; 202], bei der das Acetat-Ion involviert ist. Ist dies der Fall, dürfte ein Anstieg der Moduln nur bei dem Essigsäure-Acetat-Puffer erfolgen, nicht aber bei einer vergleichbar sauren Lösung, in der kein Acetat-Ion vorhanden ist. Daher wurden weitere Messungen mit einer wässrigen Lösung durchgeführt, die mit HCl und KOH auf einen pH-Wert von 5,6 eingestellt wurden. Hier wurde keine Filmbildung beobachtet. Ein Ausfallen der Sebacinsäure an der Grenzfläche kann daher als Grund für die Zunahme des Speicher- und Verlustmoduls in Abwesenheit eines Vernetzers ausgeschlossen werden (zumindest in einem Zeitrahmen von fünf Stunden), weil dieser Prozess unabhängig von der Anwesenheit des Acetat-Ions verlaufen sollte. Diese Ergebnisse deuten daher auf eine Polymerisation von Säureanhydriden hin.

Da Sebacinsäuredichlorid nicht als Vernetzer verwendet werden konnte, wurde Glutaraldehyd (GA) gewählt. Glutaraldehyd zeigt keine Reaktion mit dem Puffer (vgl. [203]). Ebenso wenig

konnte eine Membranbildung von Chitosan an der reinen, vernetzerfreien Ölphase beobachtet werden. Weitere Nebenreaktionen mit z. B. Glycerin wurden ausgeschlossen (Ergebnisse nicht gezeigt). Die Reaktion an der Grenzfläche kann folglich nur zwischen Glutaraldehyd und Chitosan erfolgen. Der Vergleich der organischen Lösungsmittel für das Glutaraldehyd-System zeigte, dass die Grenzflächenpolymerisation mit Cyclohexan schneller als mit *p*-Xylol verlief [202]. Das Cyclohexan verdampfte jedoch während der Messung vollständig, so dass keine kontrollierbaren Reaktionsbedingungen vorlagen. Als Ölphase wurde daher *p*-Xylol gewählt. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Speichermoduls von der Chitosan-Konzentration zeigte, dass für die 0,5 gewichtsprozentige Chitosan-Lösung erwartungsgemäß der geringste Modul und die längste Polymerisationszeit resultierten. Zwischen 1 und 2 Gew-% konnte bei gleicher Vernetzerkonzentration von 10 mM GA kein großer Unterschied festgestellt werden [202]. Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass sehr dicke Membranen gebildet wurden, die im Bereich von Millimetern lagen. Es ist daher nicht sinnvoll einen zweidimensionalen Modul für eine dreidimensionale Schicht anzugeben.

Für die Kapselherstellung in der Mikrofluidik-Apparatur war eine Viskositätserhöhung mit Glycerin erforderlich und zum Angleichen der Dichten wurde 1,2,4-Trichlorbenzol zur Ölphase hinzugegeben. Die im Verhältnis 1:10 verdünnten Stammlösungen weisen sehr dünne Membranen im einstelligen Nanometerbereich auf [203], weshalb sie hervorragend für Experimente im Zentrifugal- und Scherfeld geeignet sind. Diese Systeme wurden daher intensiv untersucht. Nachfolgend werden die Ergebnisse aus der 2D-Scherrheologie in Abhängigkeit des pH-Wertes der wässrigen Phase erläutert.

4.2.1.2 2D-Scherrheologie

Die Synthese von Chitosan-Membranen erfolgt bei pH-Werten von 5,6 und 5,2. Sämtliche Messungen zu den bei pH-Wert 5,6 hergestellten Membranen sind von Kemna durchgeführt worden [202; 203]. Aus Kemnas Arbeiten werden die wichtigsten Ergebnisse dargestellt.

- **Chitosan-Membranen bei pH-Wert 5,6**

Chitosan ist nur im sauren Milieu löslich, wenn die Amingruppen protoniert sind. Auf der anderen Seite müssen für die Reaktion freie, unprotonierte Amingruppen vorhanden sein. Daher ist ein pH-Wert von 5,6 optimal, um sowohl die Löslichkeit von Chitosan als auch die Nukleophilie der NH₂-Gruppen zu gewährleisten.

Abbildung 68 zeigt einen repräsentativen Oszillationszeittest, der als Referenz für die Kapselherstellung und die Messungen im Scherfeld dient. Als Vernetzerkonzentration wurde

1 mM gewählt, weil bei einer Konzentration von 10 mM Glutaraldehyd zu hohe Speichermoduln ($\mu' \approx 0,46 \text{ N m}^{-1}$) resultierten, die noch über denen von OTS-Membranen lagen. Kapseln mit derart großen elastischen Moduln sind im Scherfeld nur schwer deformierbar, weshalb sich auf die Vernetzung mit 1 mM Glutaraldehyd beschränkt wurde.

Die Polymerisation verläuft schnell (Abbildung 68, oben links) und nach zwei Stunden ist ein Plateau des Speichermoduls zu erkennen, das auf das Ende der Polymerisation deutet. Der mittlere Speichermodul beträgt $\bar{\mu}' = 0,29 \text{ N m}^{-1}$.

Der Frequenztest zeigt eine leichte Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls (Abbildung 68, oben rechts). Diese lässt sich mit teils temporären Verknüpfungen erklären. Denn die Reaktion von Glutaraldehyd mit primären Aminen zu Iminverbindungen ist reversibel. Zudem ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder von Verschlaufungen denkbar, die sich bei längerer Beobachtungszeit lösen können. Im Langzeitverhalten (niedrige Frequenzen) wird daher eine Abnahme von μ' beobachtet. Im Gegensatz hierzu nimmt bei hohen Frequenzen (Kurzzeitverhalten) der Wert des Speichermoduls zu (orangener Kasten), was auf den Übergang in einen Glaszustand hinweist. Hier werden selbst kleinste Bewegungen eingefroren, wie z. B. von Kettenenden. Analog fällt der Verlustmodul, weil kaum noch Energie durch bewegende Teile der Molekülketten dissipiert wird. Das Absinken von μ' bei 100 rad s^{-1} könnte, bedingt durch die hohe Steifigkeit der Probe im Glaszustand, durch einen Zusammenbruch des Netzwerks zu Stande kommen. Es ist aber auch ein Abreißen der Membran von der Geometrie denkbar.

Die Grenze des LVE-Bereichs (Abbildung 68, unten links) liegt im Mittel bei 5 % und somit höher als bei Polysiloxan. Die Werte zu Beginn sind Streuungen (grüner Kasten), hervorgerufen durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Rheometers oder durch das zuvor im Frequenztest beobachtbare Abgleiten der Membran von dem Messstempel.

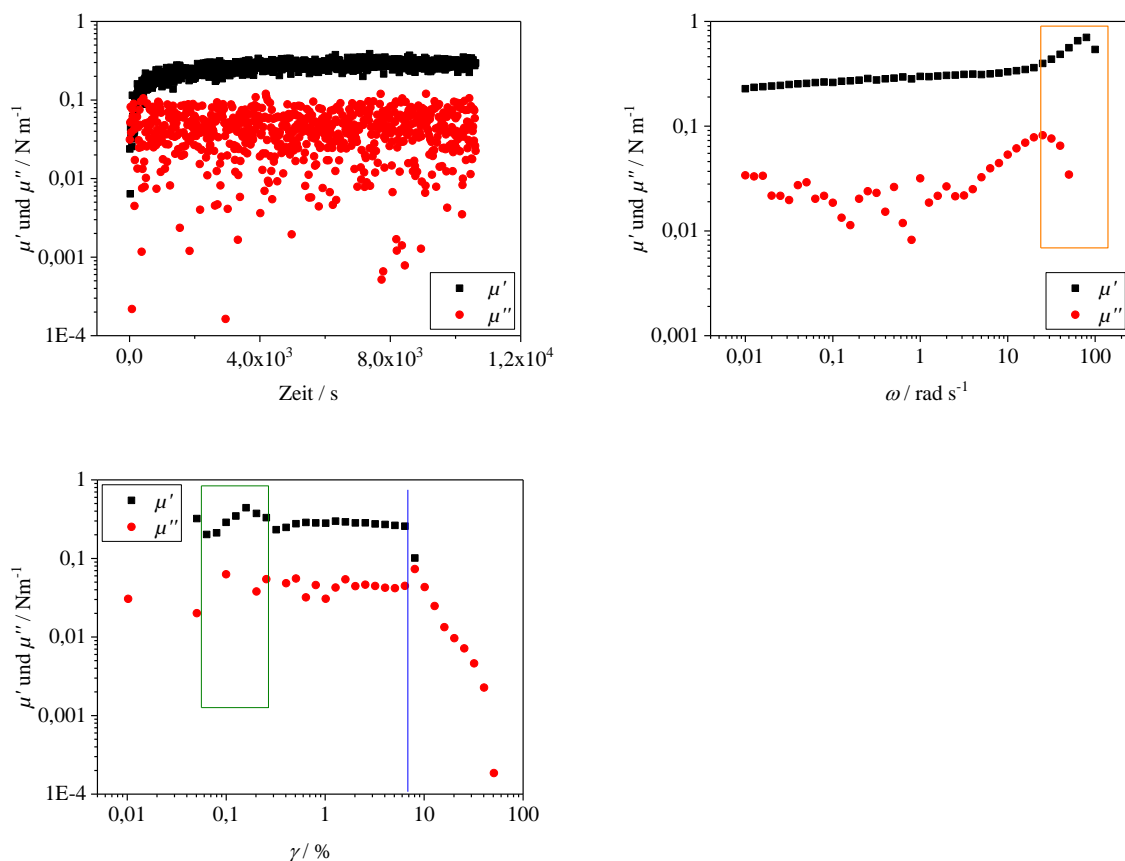


Abbildung 68: Oszillationszeittest (oben links) bei $\gamma = 0,2 \%$ und $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$, Oszillationsfrequenztest (oben rechts) bei $\gamma = 0,2 \%$ und Oszillationsamplitudentest (unten links) bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ eines Chitosan-Netzwerkes am ARES. Wässrige Phase: 10 ml Phase enthalten 2 gewichtsprozentige Chitosan-Stammllösung bei pH-Wert 5,6 mit Glycerin im Verhältnis von 1:10. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 1 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol von 1:1 mit der Dichte $1,16 \text{ g/cm}^3$. Daten von Kemna [203].

Da das Deformations- und Orientierungsverhalten der Kapseln im Scherfeld vom Viskositätsverhältnis λ abhängt, wurde die Viskosität der inneren (Öl-)Phase mit Saccharosebenzoat erhöht. Die Ergebnisse der entsprechenden rheologischen Messungen an der ebenen Grenzfläche sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Resultate bei der Verwendung einer reinen *p*-Xylol-Phase aufgelistet, weil dieses System für die Experimente im Zentrifugalfeld verwendet wird. Aus Kemnas Messungen geht hervor, dass mit zunehmenden Anteil an 1,2,4-Trichlorbenzol der Wert des Speichermodul ansteigt [203 S. 21].

Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der 2D-scherrheologischen Messungen an ebenen Grenzflächen. Die wässrige Phase besteht aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Lösung in einem Essigsäure-Acetat-Puffer mit pH-Wert 5,6 und Glycerin im Verhältnis 1:10. Angegeben ist der Speichermodul μ' nach 2 Stunden Polymerisationszeit. Daten von Kemna [203].

$c(\text{GA}) / \text{mM}$	Verhältnis von pX / TCB	SB-Anteil / Gew-%	$\mu' / \text{N m}^{-1}$	LVE / %
1	1:0	0	0,24	5
1	1:1	0	0,29	5
1	1:0	50	0,19	4
10	1:0	60	0,19	2

- **Chitosan-Membranen bei einem pH-Wert 5,2**

Da die Netzwerkbildung von Chitosan bei einem pH-Wert von 5,6 erfolgreich war und stabile Kapseln hervorgebracht hatte, wurde getestet, ob auch bei niedrigerem pH-Wert Membranen synthetisiert werden können. Die Herstellung der Stammlösung vereinfachte sich dahingehend, dass lediglich Chitosan in 0,1 M Essigsäure gelöst wurde und keine Einstellung des pH-Werts vonnöten war. Der pH-Wert einer 2 gewichtsprozentigen Chitosan-Lösung in 0,1 M Essigsäure betrug demnach 5,0. Durch die Mischung mit Glycerin im Verhältnis 1:10 erhöhte sich der Wert auf 5,2. Es stellte sich heraus, dass auch bei diesem pH-Wert eine Membran mit festkörperartigen Eigenschaften gebildet wurde (Abbildung 69, oben links). Nach ca. einer Stunde wird bereits ein Plateau des Speichermoduls erreicht. Der Modul ist allerdings geringer als bei einem pH-Wert von 5,6 und liegt für das in Abbildung 69 gezeigte System mit 50 % Trichlorbenzol-Anteil bei $\bar{\mu}' = (0,116 \pm 0,006) \text{ N m}^{-1}$.

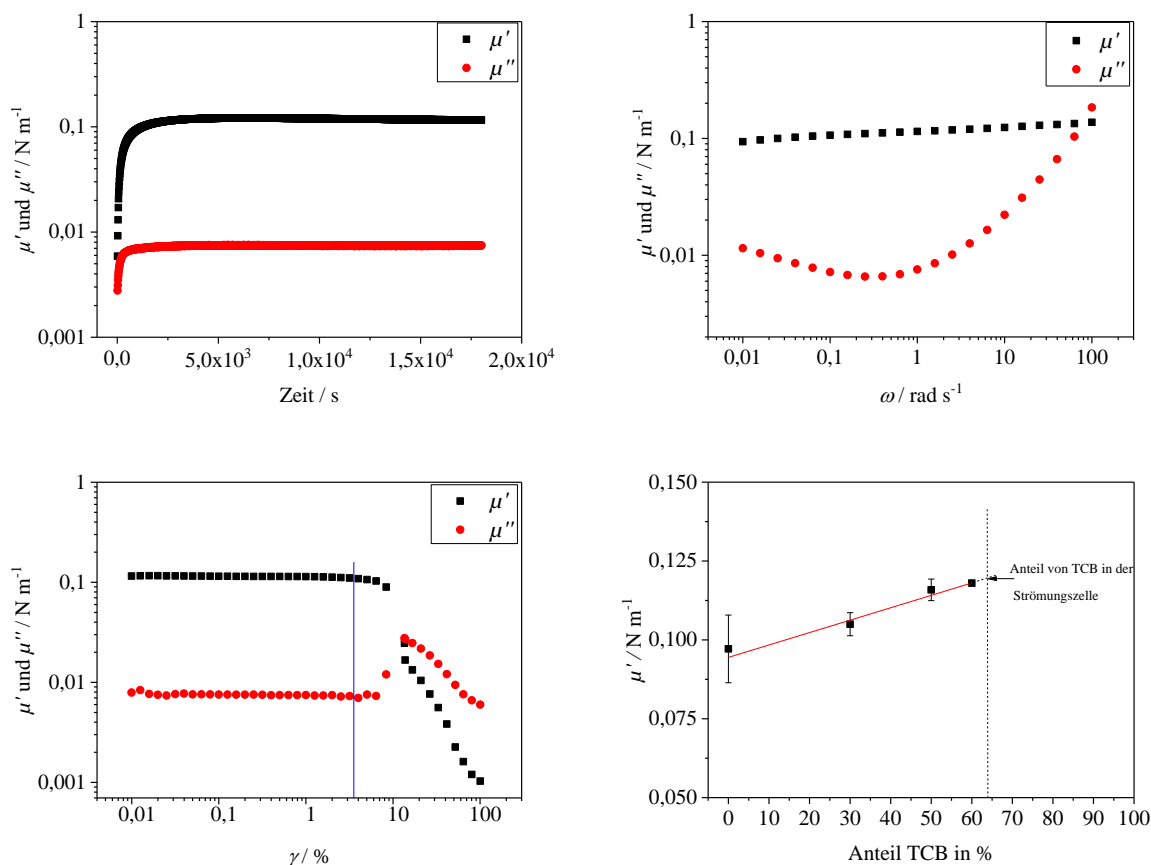


Abbildung 69: Oszillationszeittest (oben links) bei $\gamma = 0,2\%$ und $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$, Oszillationsfrequenztest (oben rechts) bei $\gamma = 0,2\%$ und Oszillationsamplitudentest (unten links) bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ eines Chitosan-Netzwerkes am DHR. **Wässrige Phase:** 20 ml Phase enthalten 2 gewichtsprozentige Chitosan-Stammllösung mit Glycerin im Verhältnis von 1:10 bei pH-Wert 5,2. **Ölphase:** 10 ml Ölphase enthalten 1 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol von 1:1 mit der Dichte $1,16 \text{ g/cm}^3$. Im Diagramm unten rechts sind die Speichermodul in Abhängigkeit des Trichlorbenzol-Anteils zu sehen.

Der geringe Modul war durchaus zu erwarten, weil bei niedrigerem pH-Wert weniger „freie“ Amingruppen zur Verfügung stehen und somit die Vernetzungsdichte sinkt. Genau wie bei Kemna [203 S. 21] wird eine leichte Zunahme des elastischen Schermoduls abhängig von dem Anteil an 1,2,4-Trichlorbenzol beobachtet (Abbildung 69, unten rechts).

Auch der Frequenztest zeigt eine leichte Frequenzabhängigkeit (Abbildung 69, oben rechts). Der starke Anstieg des Verlustmoduls bei hohen Kreisfrequenzen ist auf Trägheitseffekte zurückzuführen. Dasselbe Verhalten wird auch ohne vorhandene Membran an der Glycerin/*p*-Xylol Grenzfläche beobachtet (Anhang 7). Die Grenze des LVE-Bereichs liegt bei allen Systemen zwischen 3,5-5 %. Ob sich das Netzwerk wie bei den OTS-Kapseln oberhalb der Grenze des LVE-Bereichs von der Deformation erholen kann, wird anhand eines stufenförmigen Amplitudentests überprüft. Für eine bessere Übersicht werden nur einige ausgewählte Messungen in Abbildung 70 dargestellt. Bis zu einer Deformation von $\gamma_{max} = 10\%$ (gelbe Dreiecke) liegen die Kurven noch ungefähr auf einer Linie. Die letzten beiden Werte

sind zwar etwas niedriger, aber die anschließende Messung bei 12 % beginnt nahezu bei demselben Ausgangswert des Speichermoduls. Folglich ist das Netzwerk noch intakt. Bei 12 % Deformation (grüne Dreiecke) fällt der Speichermodul am Ende deutlicher, was auf erste irreversible Deformationen hindeutet. Tatsächlich beginnt die nächste Kurve bei 15 % (lila Rauten) im Vergleich bei leicht geringerem Speichermodul. Bei 15 % Deformation (letzter Wert der lila Kurve) sinkt der Modul erheblich ab und die anschließende Messung bei 23 % (graue Dreiecke) fängt bei signifikant niedrigerem Speichermodul an. Bei 15 % Deformation haben somit irreversible Strukturänderungen stattgefunden.

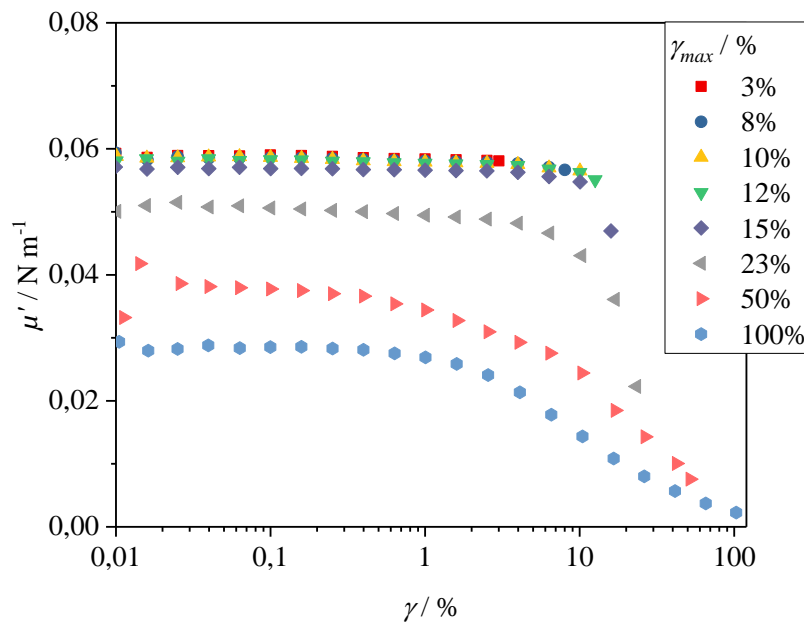


Abbildung 70: Stufenförmiger Amplitudentest eines Chitosan-Netzwerkes am DHR. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 2 gewichtsprozentige Chitosan-Stammlösung mit Glycerin im Verhältnis 1:10 bei pH-Wert 5,2. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 1 mM Glutaraldehyd in *p*-Xylol.

Der stufenförmige Amplitudentest bestätigt den „einfachen“ Amplitudentest aus Abbildung 69. Dort ist bei $\gamma = 10\%$ der LVE-Bereich zwar verlassen, der Speichermodul ist aber immer noch hoch ($\mu' > \mu''$), während bei $\gamma = 12-15\%$ der Wert des Verlustmoduls größer als der des Speichermoduls ist ($\mu'' > \mu'$). Der stufenförmige Amplitudentest offenbart somit, dass im Gegensatz zu den OTS-Netzwerken Chitosan-Membranen keine Reparaturprozesse aufweisen. Höhere Konzentration an Glutaraldehyd erhöhen den Modul nicht wesentlich. Das bedeutet, dass bereits bei einer Vernetzerkonzentration von $c(\text{GA}) = 1\text{ mM}$ alle freien Amingruppen reagiert haben. Erst eine Erhöhung der Chitosan-Konzentration führt bei Vernetzerkonzentrationen über $c(\text{GA}) = 1\text{ mM}$ zu extrem hohen Werten des Speichermoduls von $\mu' = 3,5\text{ N m}^{-1}$. Allerdings wird hier ein dreidimensionales Gel gebildet. Hohe Chitosan-

Konzentrationen können demnach nicht für die zweidimensionale Vernetzung an der Grenzfläche verwendet werden. Eine Übersicht der wichtigsten Ergebnisse ist in Tabelle 8 zu finden.

Tabelle 8: Übersicht der Ergebnisse und Zusammensetzung der Phasen für die Chitosan-Vernetzung bei pH-Wert 5,2. Die Stammlösung aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Lösung in 0,1 M Essigsäure wird in verschiedenen Verhältnissen mit Glycerin gemischt. Analog variiert das Verhältnis von *p*-Xylol zu 1,2,4-Trichlorbenzol in der Ölphase. Der Mittelwert des Speichermoduls ist nach 5 Stunden Polymerisationszeit angegeben.

Verhältnis von Chitosan/Glycerin	$c(\text{GA}) / \text{mM}$	Verhältnis von pX/TCB	$\mu' / \text{N m}^{-1}$	LVE / %
1:10	1	1:0	$0,097 \pm 0,021$	5
1:10	1	1:1	$0,116 \pm 0,006$	3,5
1:10	10	1:0	$0,110 \pm 0,015$	3
1:10	20	1:0	$0,104 \pm 0,001$	4
1:1	1	1:0	$0,084 \pm 0,018$	6,5
1:1	10	1:0	3,55	3

4.2.1.3 Farbigkeit der Chitosan-Membranen

Chitosan-Gele, die mit Glutaraldehyd vernetzt werden, zeigen eine intensive gelbe Farbe, die mit zunehmender Polymerisationszeit oder Konzentration ins gelb-bräunliche übergehen. Dieser Vorgang ist bestens bekannt [205], über die Ursachen wird in der Literatur aber noch diskutiert. Zunächst einmal sind das Chitosan-Pulver und die Stammlösung bereits gelb (Abbildung 71). Die Farbe rührt von Astaxanthin her, einem Carotinoid, das in den Schalen der Krustentiere vorkommt, aus denen Chitosan gewonnen wird [206]. Die intensivere gelbe oder bräunliche Farbe wird erst durch die Polymerisation mit Glutaraldehyd hervorgerufen. Darauf wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Ultradünne Membranen, wie sie hier bei der Grenzflächenpolymerisation entstehen, sind farblos (Abbildung 71, rechts). Das gezeigte Membranstück stammt aus einer Messung am DHR. Durch die Entnahme aus dem Becher hat es sich teilweise gefaltet. Nur an diesen Stellen ist die gelbe Farbe zu erkennen, ansonsten ist die Membran durchsichtig.



Abbildung 71: Das Foto links zeigt die 2 gewichtsprozentige Stammlösung von Chitosan in 0,1 M Essigsäure. Im Foto rechts ist ein Teil einer Membran aus den 2D-scherrheologischen Messungen am DHR zu sehen.

4.2.1.4 Mechanismus der Reaktion mit Glutaraldehyd

Die Vernetzung mit Glutaraldehyd ist längst nicht so einfach zu erläutern wie sie in der Theorie (2.5.2.1, S. 51) dargestellt wird. In der Praxis ist der Mechanismus viel komplexer. Die Farbigkeit der Glutaraldehyd-Produkte (vgl. auch Polyacrylamid-Netzwerke in Kapitel 4.3.1.3.3) weist darauf hin, dass Chromophore gebildet werden. Zudem werden sogar sehr stabile Bindungen trotz extremer pH-Werte beobachtet, was eine Vernetzung mit monomeren Glutaraldehyd nach Abbildung 29 (S. 52) ausschließt [207]. Stattdessen werden Produkte vorgeschlagen, die durch *Michael-Addition* an α , β – ungesättigte Aldehyde entstehen (Abbildung 72 und Abbildung 73, F). Denn Richards and Knowles [208] ermittelten bereits 1968 durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, dass in wässrigen Glutaraldehyd-Lösungen große Mengen polymere Verbindungen vorkommen, die durch Aldol-Kondensation entstehen. Hingegen stellten andere Gruppen [209; 210; 211] nur sehr geringe Mengen der Aldol-Produkte fest. Vorwiegend befindet sich reines Glutaraldehyd in der Lösung, das mit seiner hydrierten Form im Gleichgewicht steht. Auch bei der Untersuchung von Chitosan-Gelen zeigten Roberts und Taylor [205], dass die Menge an α , β – ungesättigten Spezies vernachlässigbar ist und widersprachen der Annahme einer Michael-Addition, zumal das Produkt keinen Chromophor enthält (Abbildung 72).

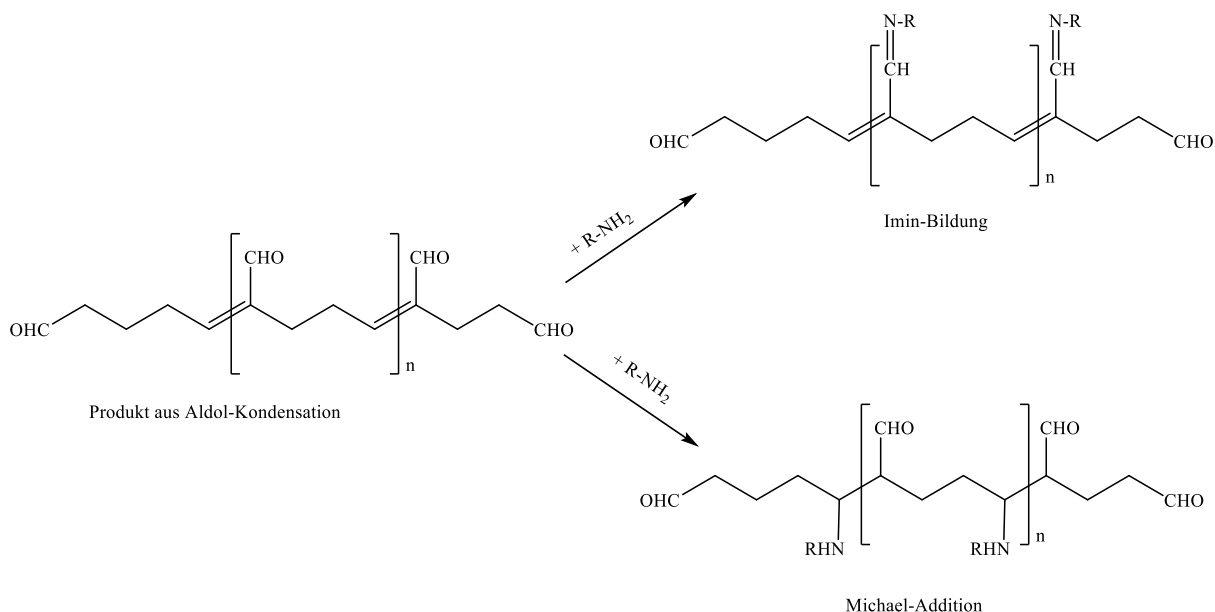


Abbildung 72: Mögliche Reaktionswege an α,β - ungesättigte Aldehyde, die durch Aldol-Kondensation von Glutaraldehyd entstehen. Im Gegensatz zur Imin-Bildung sind im Fall einer Michael-Addition, außer der Carbonyl-Gruppe selbst, keine Doppelbindungen vorhanden, die eine Farbigeit der Produkte erklären könnten. Skizze nach [207].

Um den Mechanismus also verstehen zu können, muss die Struktur des Glutaraldehyds in wässriger Lösung betrachtet werden, in der es als Reagenz zum Einsatz kommt. Dabei sind 13 verschiedene Strukturen entdeckt worden, die vom pH-Wert der Lösung abhängig sind. Eine Übersicht ist in Artikel [207] dargestellt. Abbildung 73 zeigt einige von den möglichen Verbindungen.

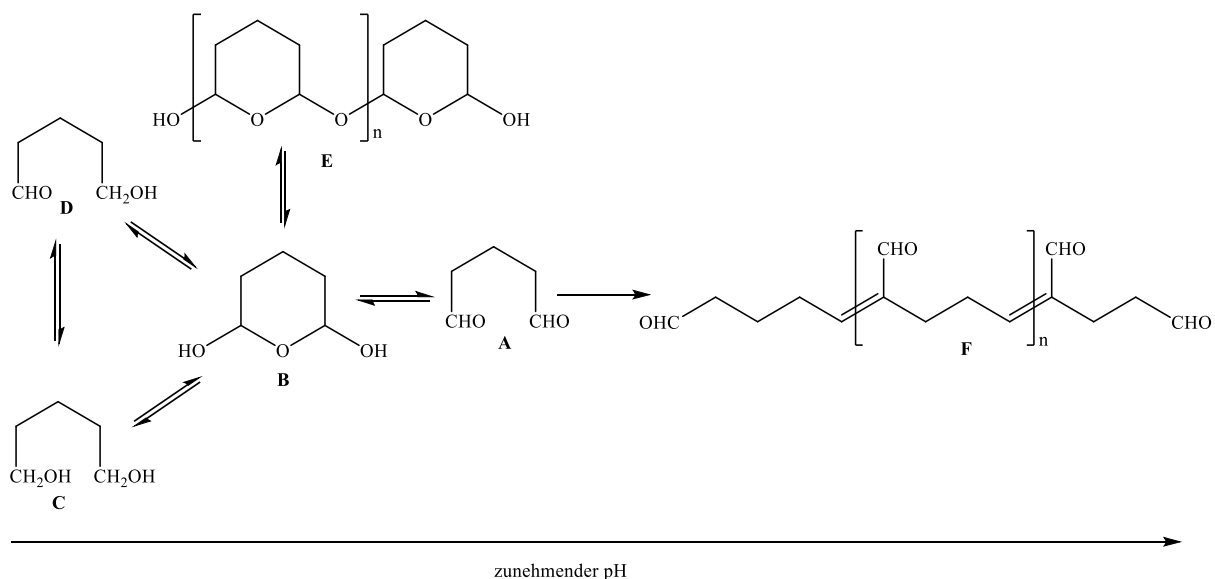


Abbildung 73: Strukturen von Glutaraldehyd in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes. Skizze nach [207].

So kommt das monomere und hydrierte Glutaraldehyd (**A, B, C, D**) vorwiegend im sauren Bereich bei niedrigem pH-Wert und in verdünnten Lösungen vor [211; 212]. Mit zunehmendem pH-Wert werden mehr Aldol- und somit ungesättigte Verbindungen vorgefunden (**F**) [212; 213]. Ebenso kann in wasserfreien Lösungsmitteln durch die Bildung von Wasser bei der Aldol-Reaktion das Gleichgewicht zu den polymeren Produkten verschoben werden [211]. Aufgrund der vielen Strukturen und Konformationen des Glutaraldehyds ist anzunehmen, dass die Vernetzung mit Chitosan nicht nur mit einer Spezies erfolgt. Die Reaktion findet an der Grenzfläche zum leicht sauren Medium bei pH-Werten von 5,2 und 5,6 statt. Die wässrige Lösung von Glutaraldehyd selbst liegt bei einem pH-Wert von 3,1 und ist nicht hochkonzentriert (25 % Glutaraldehyd in Wasser) [212]. Daher sind Verknüpfungen mit cyclischen Formen sowie (reversible) Imin-Bildungen mit freiem, monomerem Glutaraldehyd denkbar. Die leichte Abnahme der Speichermoduln in den Frequenztests unterstützt die Annahme, dass temporäre Vernetzungen ausgebildet werden (Abbildung 68). Als Lösungsmittel werden *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol verwendet, die aber nicht wasserfrei sind. Da die Konzentrationen niedrig sind und die Lösung schnell verbraucht wird, sind Aldol-Kondensationen wahrscheinlich gering. Die Farbe des Produkts weist aber auf Vernetzungen mit konjugierten Doppelbindungen hin. Es müssen trotz des sauren Milieus polymere Verbindungen vorkommen. Eine Erklärung liefern Kildeeva et al. [212], die mittels ¹H-, ¹³C-NMR, UV-Spektroskopie und IR-Spektren wässrige Glutaraldehyd-Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht haben, die auch bei der Chitosan-Synthese von Bedeutung sind. Während bei pH-Wert 4,1 keine Anzeichen von ungesättigten Verbindungen zu beobachten sind, nehmen die Aldol-Produkte bei pH-Wert 5,6 jedoch sehr langsam mit der Zeit zu. Die NMR Spektren zeigen, dass das azide Proton der Carbonylverbindung hier leicht durch Deuterium ausgetauscht werden kann und somit zwischenzeitlich ein Anion, also die Vorstufe der Aldol-Reaktion, gebildet wird. Im Alkalischen werden polymere Formen entdeckt, die als Feststoff ausfallen. Interessanter ist aber die Tatsache, dass eine Chitosan-Lösung mit Glutaraldehyd bei pH-Wert 4,1 im UV- und IR-Spektrum nicht nur die Zunahme von Imin-Gruppen zeigt, sondern auch von konjugierten Aldehyden. Da dies – wie oben beschrieben – nicht an der wässrigen Glutaraldehyd-Lösung (ohne Chitosan) selbst liegen kann, wird vermutet, dass Chitosan die Aldol-Kondensation von Glutaraldehyd katalysiert. Dadurch können Imin-Bindungen in Konjugation mit einer Doppelbindung entstehen [170], die resonanzstabilisiert und stabil gegenüber Säuren sind. Beispiele für mögliche Vernetzungen sind in Abbildung 74 zu sehen.

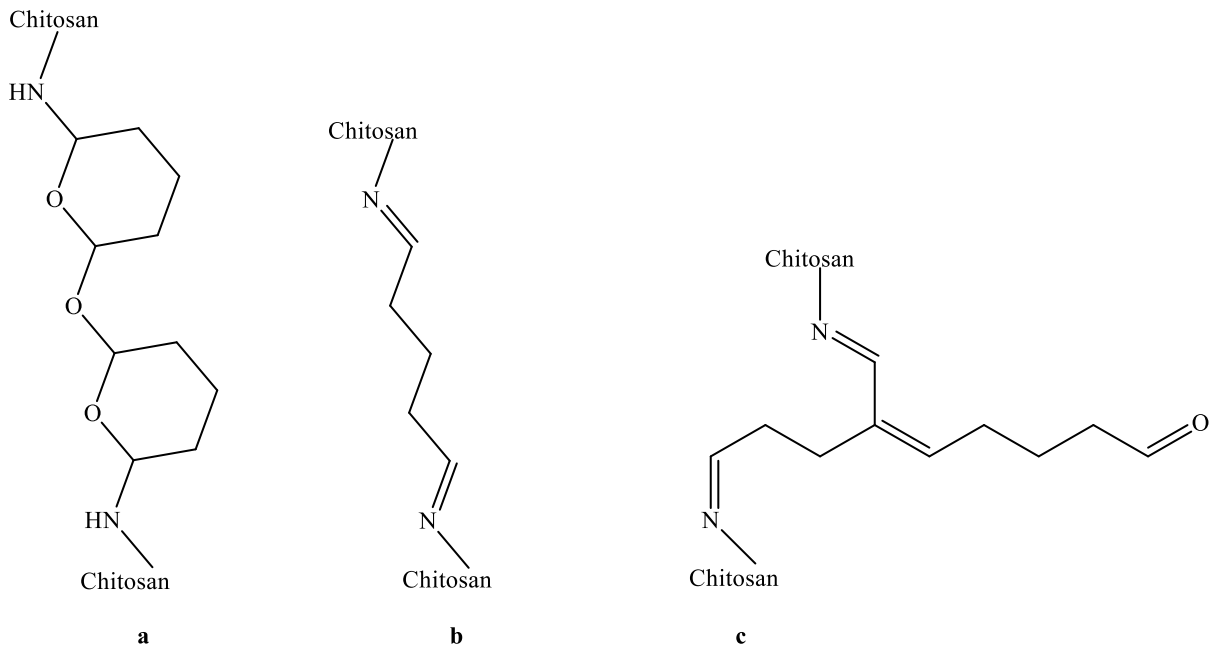


Abbildung 74: Mögliche Vernetzungen von Chitosan mit Glutaraldehyd bei pH-Werten von 5,2 und 5,6. Struktur a zeigt die Verknüpfung mit einer cyclischen, polymeren Form des Glutaraldehyds (E in Abbildung 73), b die Imin-Bildung mit dem freien, monomeren Glutaraldehyd und c Imin-Bindungen mit ungesättigten, polymeren Verbindungen von Glutaraldehyd, die durch Aldol-Kondensation entstehen.

4.2.2 Kapselherstellung

Die Synthese der Chitosan-Mikrokapseln wurden analog zu den Polysiloxan-Kapseln mittels der Mikrofluidik-Apparatur durchgeführt. Im Gegensatz zu den Polysiloxan-Kapseln werden viel weniger nicht-sphärische Kapseln gebildet. Die Achsenverhältnisse variieren im Wesentlichen von $B/L = 0,97$ bis $B/L = 0,99$. Allerdings ist hier die Grenze zwischen sphärisch und nicht-sphärisch nicht so deutlich wie bei den OTS-Kapseln. So zeigen einige Kapseln auch noch „sphärisches Verhalten“ (sie zeigen keine Oszillationen), wenn das Achsenverhältnis unter $B/L = 0,98$ liegt und umgekehrt gibt es Kapseln, die bei diesem Achsenverhältnis Oszillationen aufweisen. Der Young-Modul kann aber auch aus dem Deformationsverhalten von Kapseln ermittelt werden, die Formoszillationen aufweisen. Die Auswertung erfolgt dann über die Mittelwerte des Taylor-Parameters D [44; 3]. Das Fehlen oder Auftreten von Oszillationen wird in dieser Arbeit lediglich als Definition für quasi-sphärische und nicht-sphärische Kapseln verwendet. Nur bei größeren Abweichungen von der Kugelform $B/L < 0,97$ ist eine Auswertung der Kapseldeformation und die Berechnung des Young-Moduls nicht sinnvoll, weil die analytische Lösung von Barthès-Biesel nur für anfänglich sphärische Kapseln gilt.

Die monodisperse Herstellung verlief für die niederviskosen Mikrokapseln sehr gut. Mit höherer Viskosität der inneren Phase durch den Zusatz von Saccharose-Benzoat wurden vermehrt Kapseln uneinheitlicher Größen erzeugt (s. Abbildung 75). Die genaue Größenverteilung ist bei Kemna [203] zu finden. Für die Strömungszelle werden nur gezielt die Kapseln mit einer Größe von ungefähr $300\ \mu\text{m}$ ausgewählt.

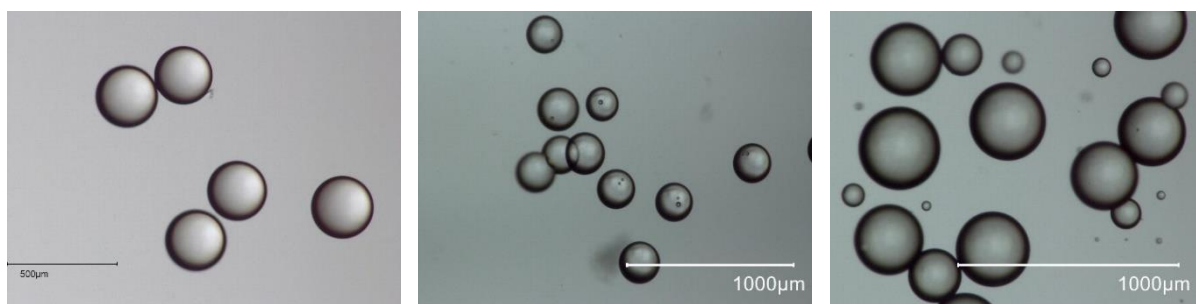


Abbildung 75: Aufnahmen unter dem Mikroskop von Chitosan-Mikrokapseln, die mit der Mikrofluidik-Apparatur hergestellt wurden. Links sind die niederviskosen Kapseln ohne Zusatz von SB zu sehen, in der Mitte Kapseln mit 50 Gew-% SB und rechts mit 60 Gew-% SB. Die Bilder in der Mitte und rechts wurden von Kemna [203] zur Verfügung gestellt.

4.2.3 Deformation im Scherfeld

Im Nachfolgenden werden zunächst die Ergebnisse für die quasi-sphärischen Chitosan-Kapseln erläutert, bevor auf den Einfluss des Viskositätsverhältnisses λ eingegangen wird. Zuletzt werden die nicht-sphärischen Kapseln betrachtet.

4.2.3.1 Quasi-sphärische Kapseln bei $\lambda = 0,001$

Die Messungen im Scherfeld belegen deutlich die pH-Abhängigkeit der Netzwerkbildung. Durch die höhere Vernetzungsdichte der bei pH-Wert 5,6 hergestellten Kapseln (Ch_{5,6}) wird die Deformierbarkeit herabgesetzt. Die Kapseln, die bei einem pH-Wert von 5,2 synthetisiert wurden (Ch_{5,2}), lassen sich wesentlich leichter deformieren. In Abbildung 76 sind beide Kapselarten für eine Polymerisationszeit von zwei Stunden gegenübergestellt. Der Taylor-Parameter D nimmt linear mit der Scherrate zu. Für höhere Scherraten treten zunehmend Streuungen auf, die durch mangelnde Fokussierung und das Ausbilden von Spitzen zustande kommen. Die Young-Moduln werden aus der Steigung der Kurven im LVE-Bereich ermittelt. Um den LVE-Bereich für die Dehnung an gekrümmten Membranen abzuschätzen, kann die Grenze des LVE-Bereichs aus den 2D-scherrheologischen Messungen herangezogen werden. Aus der maximalen Scherdeformation γ wird zunächst das Dehnungsverhältnis λ der ebenen Membranen nach Gleichung (4.22) berechnet. Der maximale Grenzwert für die Dehnung ε_D wird schließlich nach Gleichung (4.23) erhalten [44 S. 105].

$$\lambda_{1,2} = \frac{\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 + 4}}{2} \quad (4.22)$$

$$\varepsilon_D = \lambda - 1 \quad \text{mit } \varepsilon_D = \Delta L / L_0 \quad (4.23)$$

Hierbei entspricht λ dem Dehnungsverhältnis $\lambda = L/L_0$ zwischen der Endlänge L und der Ausgangslänge L_0 . ΔL entspricht der Längenänderung.

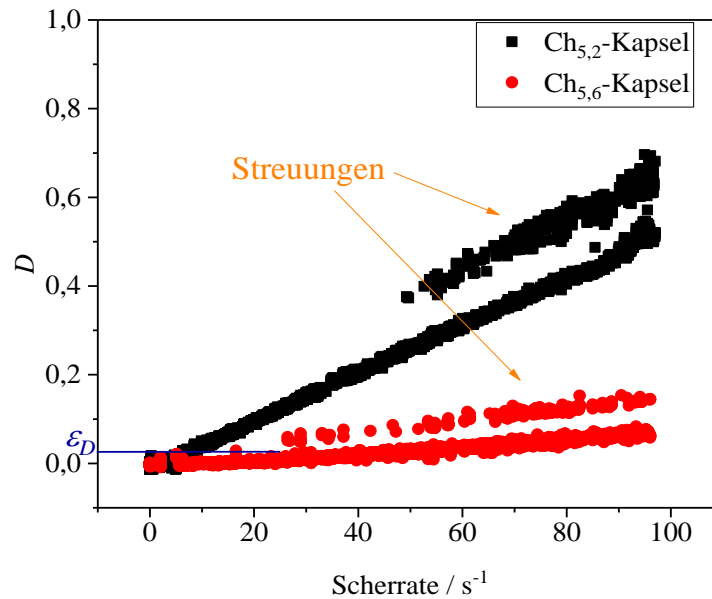


Abbildung 76: Der Taylor-Parameter D als Funktion der Scherrate für Chitosan-Kapseln $\text{Ch}_{5,6}$ und $\text{Ch}_{5,2}$ nach 2 Stunden Polymerisationszeit ($c_{GA} = 1 \text{ mM}$). Die Achsenverhältnisse betragen $B/L = 0,97$ ($\text{Ch}_{5,6}$) und $B/L = 0,98$ ($\text{Ch}_{5,2}$). Der Parameter ε_D (blau) entspricht dem LVE-Bereich für die Dehnung im Scherfeld. Die Vordeformation wurde abgezogen. Die Daten zu $\text{Ch}_{5,6}$ stammen von Kemna [203].

Nach den Gleichungen (4.22) und (4.23) ergibt sich für den theoretischen Grenzwert der Dehnung – der als Richtwert zu sehen ist – ungefähr $\varepsilon_D \approx 2,5 \%$, der näherungsweise einem Taylor-Parameter von $D = 0,025$ entspricht. Für die Berechnung der E-Moduln werden für die $\text{Ch}_{5,6}$ -Kapseln somit die Steigungen bis zu einer Scherrate von maximal 20 s^{-1} herangezogen, weil über diesen Wert hinaus Abweichungen vom linearen Verhalten auftreten können. Die Deformation der $\text{Ch}_{5,2}$ -Kapseln steigt allerdings sehr stark an, so dass der Grenzwert von $D = 0,025$ schnell überschritten ist. Gemäß der von Barthès-Biesel postulierten Grenze von 10 % - 15 % Deformation [62], wird der Bereich auf $D = 0,1$ erweitert, um das Anlegen einer Steigung und die Auswertung des E-Moduls zu ermöglichen. Die E- bzw. Young-Moduln E_s wurden nach Gleichung (4.3) berechnet und sind in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit in Tabelle 9 zu finden.

Tabelle 9: Die Young-Moduln E_s und die Schermoduln μ in Abhängigkeit der Polymerisationszeit und des pH-Wertes bei der Kapselherstellung für $c_{GA} = 1$ mM. Die Daten zu den Ch_{5,6}-Kapseln sind von Kemna [203 S. 29].

	Ch _{5,6} -Kapseln	Ch _{5,2} -Kapseln
Polymerisationszeit / min.	$E_s / \text{N m}^{-1}$	$E_s / \text{N m}^{-1}$
15	$0,69 \pm 0,19$	-
30	$0,94 \pm 0,09$	$0,16 \pm 0,02$
60	$1,02 \pm 0,13$	$0,17 \pm 0,02$
90	$1,17 \pm 0,10$	-
120	$1,37 \pm 0,09$	$0,19 \pm 0,02$
150	-	$0,17 \pm 0,02$
Drei Tage	-	$0,19 \pm 0,02$

Aus den Daten wird ersichtlich, dass mit fortschreitender Polymerisationszeit auch die Young-Moduln zunehmen. Die Moduln der Ch_{5,6}-Kapseln steigen dabei stärker an als die der Ch_{5,2}-Kapseln und sind um ein Vielfaches höher. Die Begründung ist dieselbe wie bei den ebenen Netzwerken. Wegen des höheren pH-Wertes während der Synthese stehen mehr freie Amingruppen zur Verfügung, wodurch sich die Vernetzungsdichte erhöht. Auch korreliert die Zunahme des Young-Moduls gut mit dem Anstieg des Speichermoduls in den Oszillationszeittest (Anhang 8) [203]. Der Young-Modul nimmt zu hohen Polymerisationszeiten zwar etwas mehr zu als der Speichermodul, das Verhältnis vom Young- zum Speichermodul für diese Kapseln liegt jedoch stets zwischen 3 und 4 [203 S. 31] und entspricht somit der Gleichung (4.11). Folglich verhalten sich die Chitosan-Kapseln nach dem Modell von Barthès-Biesel [60].

Die Abweichungen vom postulierten Verhältnis von 3 zwischen dem Young- und Speichermodul für hohe Polymerisationszeiten, wurde auch für die Polysiloxan-Kapseln beobachtet. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich die Polymerisationskinetik der ebenen Grenzflächen von der an den gekrümmten Grenzflächen unterscheidet. Die Ergebnisse aus den 2D-scherrheologischen Messungen können somit nicht direkt mit denen aus dem Scher- und Zentrifugalfeld korreliert werden, zumal für die letzteren Methoden dreidimensionale Objekte betrachtet werden.

Für die Ch_{5,2}-Kapseln liegt das Verhältnis zwischen Young- und Speichermodul nur noch bei knapp 2. Möglicherweise ist die gesetzte Grenze des linearen Bereichs mit $D = 0,1$ (s.o.) doch zu weit gefasst und es haben bereits irreversible Deformationen stattgefunden. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist dieser Wert aber völlig akzeptabel, so dass auch in diesem Fall die Theorie von Barthès-Biesel angewendet werden kann.

Die Polymerisation ist nach ca. zwei Stunden beendet, was gut mit dem Erreichen des Plateaus des Speichermoduls in Abbildung 69 (S. 126) übereinstimmt. Der Young-Modul ändert sich danach nicht mehr signifikant und beträgt $E_s \approx 0,2 \text{ N m}^{-1}$. Allerdings verändert sich das Deformationsverhalten. Nach drei Tagen Polymerisationszeit flacht die Deformationskurve deutlich ab (Abbildung 77).

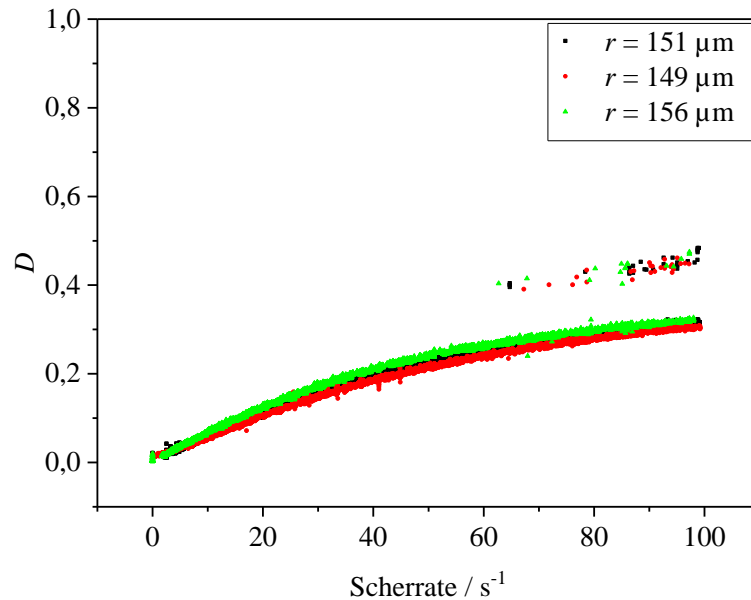


Abbildung 77: Verlauf des Taylor-Parameters D als Funktion der Scherrate für drei Tage alte Chitosan-Kapseln $\text{Ch}_{5,2}$.

Da der Elastizitätsmodul aus der Steigung bei niedrigen Scherraten berechnet wird und sich der Anfangsbereich kaum geändert hat, kann dieses abweichende Verhalten nicht aus der Größe des Elastizitätsmoduls erkannt werden. Fraglich ist, ob es sich hier um eine Scherverfestigung handelt oder ob viskose Effekte eine Rolle spielen. Denn sowohl eine erhöhte Viskosität der inneren Phase als auch der Membran können eine begrenzte Deformation verursachen [90]. Eine Zunahme der inneren Viskosität kann hier allerdings ausgeschlossen werden, denn die innere Ölphase wurde nicht verändert. Möglicherweise hat sich die Membranviskosität durch die sehr gute Quellbarkeit des Chitosan-Netzwerkes verändert und dieser Effekt wird erst nach längerer Polymerisationszeit bemerkbar. Nach den Gleichungen (2.51) und (2.52) kann die Membranviskosität η_s abgeschätzt werden. Durch Kombinieren der beiden Gleichungen wird η_s aus dem Plateauwert D_∞ berechnet.

$$\eta_s = \frac{5\eta_a r}{2D_\infty} \quad (4.24)$$

Für $D_\infty \approx 0,3$ wird eine Membranviskosität von $\eta_s = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ N s m}^{-1}$ erhalten. Dieser Wert ist um eine Dekade größer als bei Proteinkapseln aus humanem Serumalbumin ($\eta_s = 2 \cdot 10^{-4} \text{ N s m}^{-1}$) [73] und um 4 Dekaden größer als bei Erythrozyten ($\eta_s \approx 10^{-7} \text{ N s m}^{-1}$) [214]. Im Vergleich zu den Serumalbumin-Kapseln mit einer Größe von etwa $40 \mu\text{m}$ kann der Wert als durchaus realistisch eingestuft werden. Es ist allerdings fraglich, ob diese Bestimmung der Membranviskosität zulässig ist. So wird keine Scherraten- oder Frequenzabhängigkeit berücksichtigt. Aus den Oszillationsmessungen geht jedoch hervor, dass die komplexe Viskosität der zweidimensionalen, vernetzten Membran von der Kreisfrequenz abhängig ist (s. Anhang 9, vgl. auch [87]). Es ist aber schwierig zu beurteilen, ob und welche Frequenz(en) dem hier vorhandenen Scherratenbereich entsprechen und wie der Wert der Membranviskosität eingeordnet werden kann. Zudem gilt die obige Annahme nur, wenn die Membranviskosität sehr groß ist ($\beta \rightarrow \infty$) (vgl. Gleichung (2.52)).

Die Young-Moduln für die Ch_{5,2}-Kapseln mit einer Vernetzerkonzentration von 10 mM Glutaraldehyd sind in Tabelle 9 nicht angegeben, weil der Großteil der Kapseln nicht-sphärisch ist und daher eine Ermittlung des Moduls schwierig bzw. stark fehlerbehaftet ist. Grob gesehen liegen sie über denen mit der geringeren Vernetzerkonzentration. Dies scheint zunächst sinnvoll, weil eine höhere Konzentration an Glutaraldehyd die Vernetzungsdichte erhöht. Allerdings geht das aus den gemessenen Werten des Speichermoduls an der ebenen Membran nicht hervor (Tabelle 8, S. 128). Die Glutaraldehydkonzentration hatte hier keinen Einfluss auf die elastischen Eigenschaften der Polymermembran.

Das Orientierungsverhalten der Chitosan-Kapseln ist in Abbildung 78 zu sehen. Die stärker ausgeprägten elastischen Eigenschaften der Ch_{5,6}-Kapseln spiegeln sich auch im Kurvenverlauf des Anstellwinkels wider. Analog zu den Polysiloxan-Kapseln wird der Orientierungswinkel zunächst größer, weil aufgrund der geringen Deformierbarkeit und der fast kugelförmigen Gestalt die Identifizierung der Hauptachse fehlerhaft ist (vgl. Abbildung 46, S. 89).

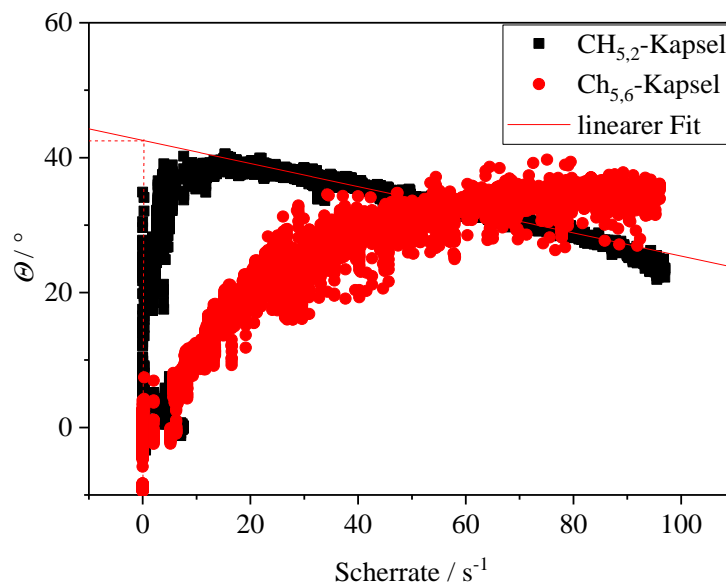


Abbildung 78: Der Orientierungswinkel als Funktion der Scherrate für Chitosan-Kapseln $\text{Ch}_{5,6}$ und $\text{Ch}_{5,2}$ nach 2 Stunden Polymerisationszeit ($c_{GA} = 1 \text{ mM}$). Die Achsenverhältnisse betragen $B/L = 0,97$ ($\text{Ch}_{5,6}$) und $B/L = 0,98$ ($\text{Ch}_{5,2}$). Die Daten zu $\text{Ch}_{5,6}$ stammen von Kemna [203]. Streuungen wurden zu Gunsten der Graphikübersicht maskiert.

Die $\text{Ch}_{5,2}$ -Mikrokapseln werden hingegen schon bei geringeren Scherraten merklich deformiert, wodurch sich die Hauptachse deutlich nachweisen lässt. Unter Vernachlässigung des Anfangsbereichs und Extrapolation des linearen Abschnitts wird ersichtlich, dass die anfängliche Orientierung bei $\Theta = 43^\circ$ liegt. Dieses Verhalten entspricht dem Modell von Barthès-Biesel für elastische Kapseln [59]. Ferner neigen sich die $\text{Ch}_{5,2}$ -Kapseln mit zunehmender Scherrate stärker in Richtung der Strömungslinien als die Kapseln, die bei pH-Wert 5,6 synthetisiert wurden. Die finale Ausrichtung bei 100 s^{-1} unterscheidet sich um 10° . Dies liegt daran, dass stärker gestreckte Kapselformen zu einem niedrigeren Orientierungswinkel führen [70].

Für sphärische Chitosan-Kapseln werden nur Brüche bei den Kapseln beobachtet, die bei einem pH-Wert von 5,2 synthetisiert wurden. Der Bruch erfolgt durch Abschnüren eines Kapselragments (ohne Abbildung). Die Kapseln, die drei Tage lang polymerisiert wurden und die $\text{Ch}_{5,6}$ -Kapseln brechen nicht. Höhere Scherraten als 100 s^{-1} können nicht erzeugt werden, um einen Bruch herbeizuführen. Außerdem zeigen die Chitosan-Kapseln keine scherinduzierte Faltenbildung. Dies ist auf das Quellen der Chitosan-Membran zurückzuführen. Wassermoleküle diffundieren in die Zwischenräume des Netzwerks, wodurch ein positiver osmotischer Druck erzeugt wird, der die negativen Spannungen, die für die Faltenbildung verantwortlich sind, kompensiert [102].

4.2.3.2 Quasi-sphärische Kapseln bei $\lambda = 0,09-0,12$ und $\lambda = 0,8-1,2$

Durch den Zusatz von Saccharose-Benzolat zur inneren Phase wird das Viskositätsverhältnis λ erhöht. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Viskosität schwankten die Viskositätsverhältnisse zwischen $\lambda = 0,09$ und $\lambda = 0,12$ ($\lambda \approx 0,1$) und zwischen $\lambda = 0,8$ und $\lambda = 1,2$ ($\lambda \approx 1$). Die Young-Moduln in Abhängigkeit der Polymerisationszeit wurden nur für die Ch_{5,6}-Kapseln ermittelt und sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Ergebnisse der Young-Moduln für Ch_{5,6}-Kapseln bei einem Viskositätsverhältnis von $\lambda \approx 0,1$ und $\lambda \approx 1$. Für die Herstellung der Kapseln wurde eine wässrige Phase bestehend aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Stammlösung und Glycerin im Verhältnis von 1:10 verwendet. Die Ölphase ist aus 50 Gew-% SB in pX und 1 mM Glutaraldehyd bzw. aus 60 Gew-% SB in pX und 10 mM Glutaraldehyd zusammengesetzt. Die Daten sind von Kemna [203 S. 32].

Polymerisationszeit / min.	E_s / Nm^{-1} (SB 50)	E_s / Nm^{-1} (SB 60)
15	$0,30 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,05$
30	$0,37 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,08$
60	$0,41 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,10$
90	$0,45 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,11$
120	$0,52 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,10$

Wie bei den niederviskosen Kapseln nimmt der E-Modul mit fortschreitender Polymerisationszeit zu. Die absoluten Werte der Moduln sind wie erwartet geringer, weil die hohe Viskosität der inneren Phase die Polymerisation stört. Wegen der ohnehin schon niedrigeren Elastizitätsmoduln war daher auch eine systematische Untersuchung der Ch_{5,2}-Kapseln nicht sinnvoll. Für die Kapseln mit 60 Gew-% SB wurde sogar die Vernetzerkonzentration auf 10 mM erhöht, um die Polymerisation zu beschleunigen und zu gewährleisten.

Interessant ist hier vor allem das Orientierungsverhalten der Kapseln für die verschiedenen Viskositätsverhältnisse. Mit zunehmendem λ neigt sich die Kapsel bei ansteigender Kapillarzahl immer stärker in Richtung der Strömungslinien (s. Anhang 10) [203]. Diese Abhängigkeit wurde bereits von Barthès-Biesel 1980 [59] postuliert und von numerischen Studien [80] bestätigt. Bei hochviskosen Kapseln wird mehr Energie durch die innere Phase dissipiert. Dies führt nicht nur – wie oben erwähnt – zu einer Verringerung der Kapseldeformation, sondern verlangsamt auch die Membranrotation, wodurch die Kapsel in Richtung der Strömungslinien gezwungen wird [80].

4.2.3.3 Nicht-sphärische Kapseln

Nicht-sphärische Kapseln werden vermehrt bei der Synthese von hochviskosen Kapseln und bei höheren Vernetzerkonzentrationen gebildet, treten aber auch bei niederviskosen Kapseln auf. Ein Taumeln wird jedoch nur bei den Kapseln mit den größeren Elastizitätsmoduln (Ch_{5,6}-Kapseln) beobachtet. Wie bei den OTS-Kapseln wird ein scherinduzierter Übergang vom Taumeln ins *intermittent regime* und schließlich ins Schwingen beobachtet. Auch hier sind die Oszillationen asymmetrisch (Anhang 11). Die Kapseln, die bei niedrigerem pH-Wert hergestellt wurden, taumeln nicht, sondern weisen bereits bei sehr niedrigen Scherraten Schwingungen auf, weil die elastischen Eigenschaften der Membran bekanntlich nicht so stark ausgeprägt sind. Bereits Skotheim und Secomb [78] postulierten, dass die kritische Scherrate für einen Übergang der Modi durch Änderung der Scherelastizität beeinflusst werden kann. Für geringere Moduln ist die Energiebarriere zwischen Membranelementen am Rand und in der Mitte (bzw. Vertiefung bei Erythrozyten) kleiner [197], so dass die Einleitung der Membranrotation bei niedrigeren Scherraten erfolgen kann. Um ein Taumeln dieser Kapseln bei niedrigen Scherraten herbeizuführen müsste das Achsenverhältnis B/L sehr klein werden.

Das Deformationsverhalten der nicht-sphärischen Chitosan-Kapseln ähnelt dem der OTS-Kapseln. Ein Beispiel ist in Abbildung 79 zu sehen.

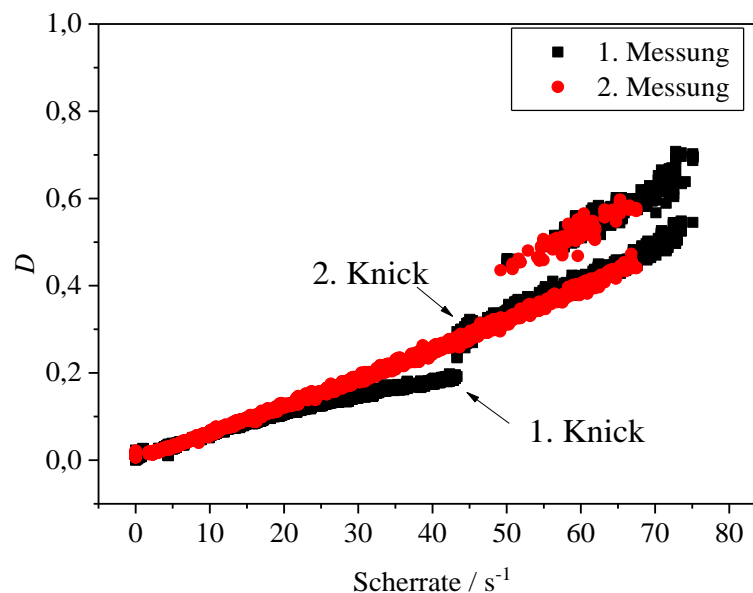


Abbildung 79: Verlauf des Taylor-Parameters D in Abhängigkeit der Scherrate für eine Ch_{5,2}-Kapsel ($B/L = 0,98$; $c_{GA} = 1$ mM). Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten. Die Messung wurde vor einem Kapselbruch erneut gestartet.

Wie bei den Polysiloxan-Kapseln sind zwei Knicke zu beobachten, die das Eintreten von irreversiblen Deformationen ankündigen. Die Deformationszunahme bis zum ersten Knick ist

bei Chitosan-Kapseln aufgrund der geringeren Scher- und Elastizitätsmoduln stärker ausgeprägt als bei den OTS-Kapseln. Ab dem 2. Knick handelt es sich voraussichtlich nur noch um einen Emulsionstropfen, obwohl die Kurve einer erneut gestarteten Messung (2. Messung in Abbildung 79) anfänglich mit der ersten übereinstimmt. Es wird jedoch ein anderer, linearer Deformationsverlauf ohne jegliche Oszillationen erhalten.

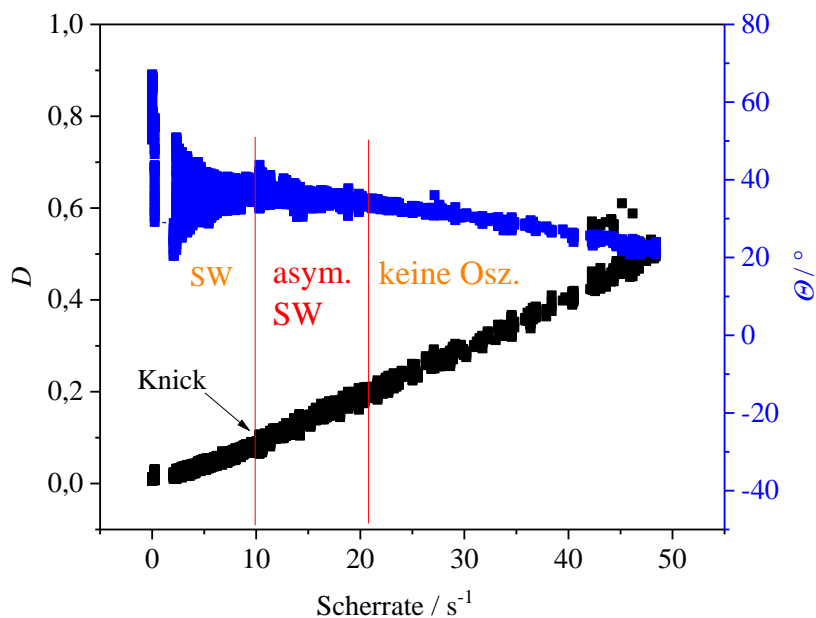


Abbildung 80: Verlauf des Taylor-Parameters D und des Orientierungswinkels Θ als Funktion der Scherrate für eine $\text{Ch}_{5,2}$ -Kapsel ($B/L = 0,98$; $c_{GA} = 1 \text{ mM}$). Die Polymerisationszeit betrug 150 Minuten.

Ebenso werden Deformationsverläufe detektiert, bei denen der 2. Knick fehlt. Auch der 1. Knick ist unterschiedlich stark ausgeprägt. So ist er in Abbildung 80 nur schwer zu erkennen. Dass sich an diesem Punkt aber die Netzwerkeigenschaften ändern, kann aus den Form- und Winkeloszillationen herausgelesen werden. Bis zu einer Scherrate von 10 s^{-1} – und somit bis zum Knick – werden typische Schwingungen beobachtet, die auch bei den OTS-Kapseln auftreten (Abbildung 81). Die Amplitude der Winkeloszillationen nimmt mit zunehmender Scherrate ab, während sich die Frequenz erhöht. Die Deformationsamplitude bleibt nahezu konstant, wobei aber der absolute Wert von D stetig ansteigt. Ab Scherrate 10 s^{-1} verändern sich jedoch die Oszillationen. In diesem Bereich kommt es zu einer Überlagerung von Sinusschwingungen, die durch irreversible Deformationen der Kapsel verursacht werden. Wahrscheinlich werden durch die einwirkenden Scherkräfte Dellen und Beulen gebildet und die Membranstruktur lokal verändert. Optisch sind Strukturänderungen aber nur schwer zu erkennen. Ab Scherrate 20 s^{-1} verschwinden die Oszillationen, was auf eine Zerstörung der Netzwerkstruktur hindeuten könnte. Eventuell sind auch die Scherkräfte hier groß genug, um

ein Abklingen der Schwingungsamplitude zu bewirken. Denn wie nach Formel (4.19) bekannt, ist der Parameter U_e , der als Maß für die Amplitude herangezogen werden kann, umgekehrt proportional zur Scherrate (der elastische Widerstand E_0 gegen die Membranrotation ist verhältnismäßig klein zu den angreifenden Scherkräften). Wird die Kapsel vor Erreichen eines Bruchs aber nochmal gemessen (ohne Abb.), werden keine Oszillationen mehr detektiert, was die Annahme der Netzwerkzerstörung untermauert bzw. zumindest irreversible Strukturänderungen voraussetzt.

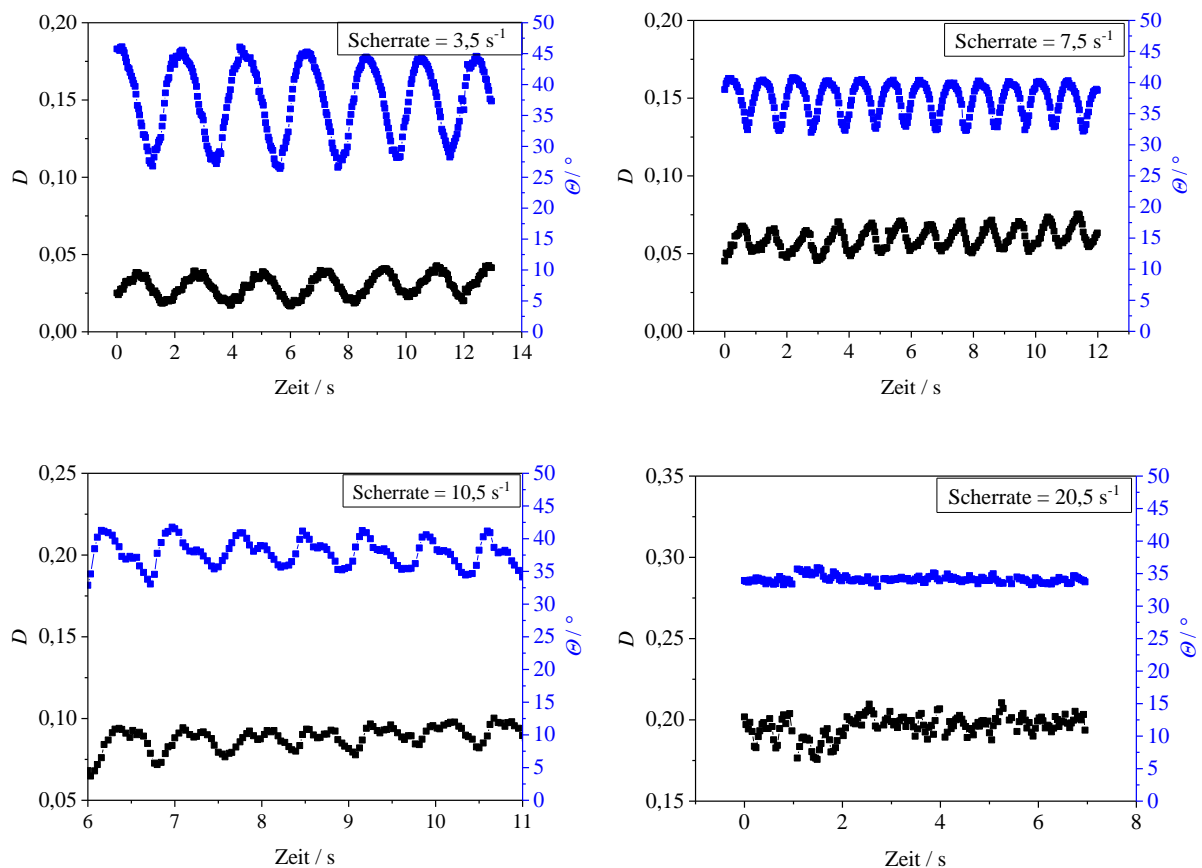


Abbildung 81: Verlauf von D und Θ als Funktion der Zeit bei verschiedenen Scherraten für die Chitosan-Kapsel aus Abbildung 80. Die Skalierung der D - und der Zeit-Achse wurden jeweils für eine bessere graphische Darstellung der Diagramme angepasst.

Plastische Deformationen – zumindest deutlich sichtbare wie bei den OTS-Kapseln – werden für Chitosan-Kapseln nicht beobachtet. Wenn im Chitosan-Netzwerk Bindungen gebrochen werden, kann es sich nicht durch neue Verknüpfungen regenerieren (vgl. stufenförmigen Amplitudentest in Abbildung 70, S. 127).

Ein weiteres Beispiel zu den unregelmäßigen Oszillationen ist in Abbildung 82 gezeigt.

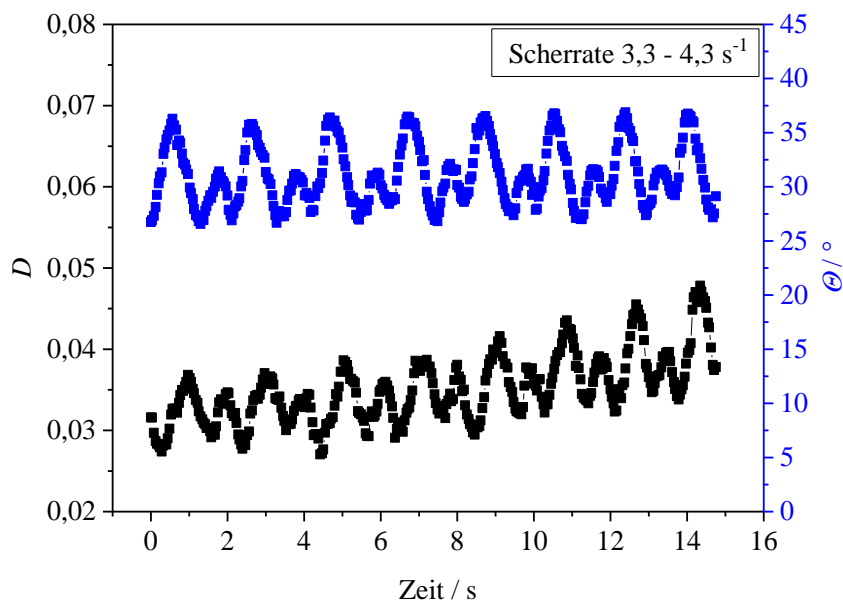


Abbildung 82: Verlauf des Taylor-Parameters D und des Orientierungswinkels Θ als Funktion der Zeit für eine $\text{Ch}_{5,2}$ -Kapsel ($B/L = 0,98$; $c_{GA} = 10 \text{ mM}$). Die Polymerisationszeit betrug 90 Minuten.

Die Form- und Winkeloszillationen fallen durch ihre unterschiedlichen Amplituden auf, die sich regelmäßig abwechseln. Auf eine große folgt stets eine kleine und umgekehrt. Dieses Verhalten ist ähnlich wie das der OTS-Kapseln. In Abbildung 53 (S. 98) wurden solche Oszillationen beim Taylor-Parameter beobachtet. Sie konnten allerdings nicht für den Orientierungswinkel detektiert werden, weil sich die Kapsel im Taumelbereich befand. Im Bereich des Schwingens (Abbildung 57, S. 103) hatte sich die Kapsel wahrscheinlich schon leicht (plastisch) deformiert, so dass sich dieses Verhalten nicht mehr bemerkbar machte.

Wie aus Kapitel 4.1.3.4 bekannt, schwingt die Kapsel während der Membranrotation zweimal um einen mittleren Anstellwinkel. Aufgrund der Symmetrie der Kapsel oder des Erythrozyten erreicht ein Membranelement nach einer halben und einer ganzen Umdrehung wieder sein Energieminimum. Hier gibt es jedoch einen Unterschied, ob sich ein Membranelement von seiner Ausgangsposition weg- oder wieder zurückbewegt. Die elastische Barriere bzw. der Widerstand der Membran müssen dementsprechend auf einer „Seite“ der Kapsel geringer sein als auf der anderen, was auf eine uneinheitliche Polymerisation der Kapsel bzw. des Netzwerkes zurückzuführen sein muss. Wie bereits erwähnt, sind diese Kapseln keine Rotationsellipsoide. Zum Beispiel muss ein Membranelement am Rand nicht zu dem gegenüberliegenden Randelement äquivalent sein. Die Membran kann unterschiedlich dicke Stellen und Krümmungen aufweisen, so dass lokal z. B. unterschiedliche Biegesteifigkeiten oder auch Young-Moduln resultieren. In Abbildung 83 ist diese Kapsel für ausgewählte Scherraten in der Strömungszelle zu sehen. Bereits bei Scherrate 9 s^{-1} fällt auf, dass die deformierte Kapsel von

der Form eines Ellipsoids abweicht. Bei $\dot{\gamma} = 24 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma} = 29 \text{ s}^{-1}$ sind deutlich Beulen zu erkennen (durch rote Pfeile gekennzeichnet). Das könnten möglicherweise Membranteile mit einer höheren Biegesteifigkeit sein. Sui et al. [94], die den Einfluss der Biegesteifigkeit in numerischen Simulationen untersuchten, entdeckten was ganz Ähnliches. Sie variierten die Biegesteifigkeit von anfänglich elliptischen Kapseln bei gleichbleibender, niedriger Kapillarzahl und stellten fest, dass sich bei kleinen Biegemodulen zwei Beulen bildeten, die während der Membranrotation um das Innere der Kapsel kreisten. Die beiden Erhebungen sind hier natürlich auf die stärker gekrümmten Pole des Ellipsoids zurückzuführen. Denn die Biegesteifigkeit bewirkt, dass die momentane Krümmung gegenüber der ursprünglichen möglichst beibehalten wird. Eine Erhöhung des Biegemoduls führt zunächst zur Entstehung größerer Beulen. Bei noch höheren Biegesteifigkeiten wird keine Membranrotation mehr, sondern ein Taumeln beobachtet (der Gradient der elastischen Energie zur Einleitung der Membranrotation wird größer).

Erst bei höheren Scherraten in der Nähe des Bruchs sind keine Ausbuchtungen mehr vorhanden. Der Bruch der Chitosan-Kapsel erfolgt wie bei den nicht-sphärischen Polysiloxan-Kapseln durch Abschnüren eines Fragments an einem oder beiden Enden (Abbildung 83).

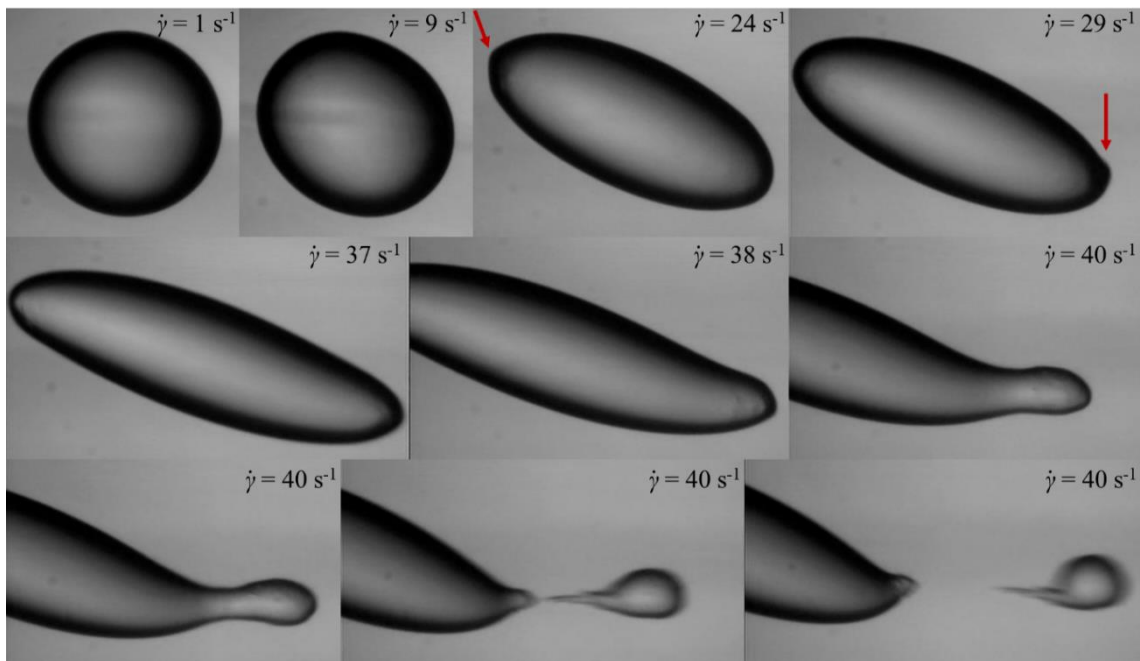


Abbildung 83: Aufnahmen in der Strömungszelle von der Kapsel in Abbildung 82 bei verschiedenen Scherraten (Kapselgröße hier $d \approx 400 \mu\text{m}$). Die roten Pfeile kennzeichnen Beulen.

4.2.4 Deformation im Zentrifugalfeld

Mittels der Spinning-Drop Methode werden die Ergebnisse aus dem Scherfeld überprüft. Durch Auftragung des Taylor-Parameters gegen die Zentrifugalkraft können der Young-Modul und die Poisson-Zahl nach Gleichung (2.68) bestimmt werden. Es ist mit Spinning-Drop Experimenten allerdings nicht möglich die Poisson-Zahl und den Young-Modul der Kapseln getrennt voneinander zu bestimmen. Da aber E_s und ν_s über den zweidimensionalen Schermodul bzw. den Speichermodul zusammenhängen (Gleichung (4.10), S. 84), können durch die Kenntnis des Speichermoduls μ' aus der 2D-Scherrheologie Werte für den E-Modul und die Poisson-Zahl nach den Gleichungen (4.25) und (4.26) berechnet werden [46].

$$E_s = \frac{8\mu'}{32m\mu' - 1} \quad (4.25)$$

$$\nu_s = \frac{5 - 32m\mu'}{32m\mu' - 1} \quad (4.26)$$

Die Steigung m wird graphisch durch Auftragung von D gegen $-\Delta\rho\omega^2r_{sph}^3$ für kleine Deformationen im linearen Bereich ermittelt (Gleichung (4.27)).

$$m = \frac{D}{-\Delta\rho\omega^2r_{sph}^3} \quad (4.27)$$

In Abbildung 84 sind Ch_{5,6}- und Ch_{5,2}-Kapseln, jeweils nach 60 Minuten Polymerisationszeit, einem Tropfen aus *p*-Xylol gegenübergestellt.

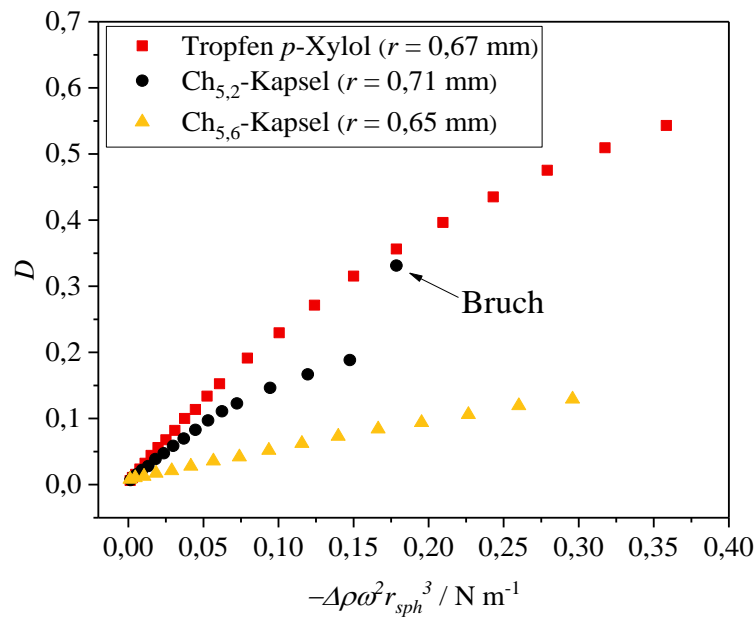


Abbildung 84: Repräsentative Verläufe des Taylor-Parameters für einen Emulsionstropfen und Chitosan-Kapseln ($\text{Ch}_{5,6}$ und $\text{Ch}_{5,2}$) in Abhängigkeit der Zentrifugalkraft. Die wässrige Phase besteht jeweils aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Stammlösung und Glycerin im Verhältnis 1:10. Die Ölphase ist aus p -Xylol mit 1 mM Glutaraldehyd bzw. aus reinem p -Xylol zusammengesetzt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten. Daten zu $\text{Ch}_{5,6}$ von Kemna [203].

Es ist deutlich zu erkennen, wie sehr sich das Deformationsverhalten des Tropfens und von dem der Kapseln unterscheidet. Der Emulsionstropfen lässt sich, wie erwartet, am stärksten deformieren. Im Gegensatz zu den Kapseln setzt hier nur die Grenzflächenspannung den deformierenden Kräften einen Widerstand entgegen. Sie beträgt für dieses System 22 mN m^{-1} . Bei hohen Zentrifugalkräften wird die von Vonnegut [38] beschriebene zylindrische Form mit abgerundeten Kappen erhalten.

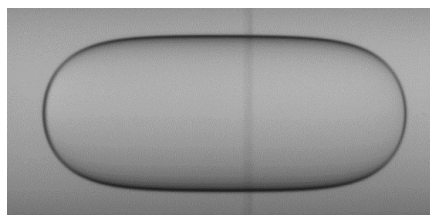


Abbildung 85: Aufnahme eines p -Xylol Tropfens bei 17000 U/min und einer Zentrifugalkraft von $0,36 \text{ N m}^{-1}$ im Spinning-Drop Tensiometer. Die wässrige Phase besteht aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Stammlösung und Glycerin im Verhältnis 1:10 und weist einen pH-Wert von 5,2 auf.

Für die vernetzten Systeme wird der Einfluss der Grenzflächenspannung vernachlässigt, weil der Elastizitätsmodul als dominierend angenommen wird ($E_s \gg \sigma$). Darüber hinaus gibt es auch noch keinen theoretischen Ansatz, der das Öffnen von Poren während der Dehnung beschreibt.

Die kovalent verknüpfte Polymerhülle der Kapseln leistet deutlich mehr Widerstand als der reine Tropfen. Die Ch_{5,6}-Kapseln lassen sich nur schwer deformieren. Der Young-Modul wird nach Gleichung (4.25) berechnet und liegt nach 60 Minuten Polymerisationszeit bei $E_s = (0,73 \pm 0,05) \text{ N m}^{-1}$. Der Modul ist damit etwas niedriger als der aus der Deformation im Scherfeld nach Gleichung (4.3) ermittelte Wert ($E_s \approx 1 \text{ N m}$) (Tabelle 11). Die Größenordnungen stimmen jedoch überein. Beim Vergleich der Moduln muss berücksichtigt werden, dass sich nicht nur die Methoden, sondern auch die Zusammensetzungen der Phasen unterscheiden. So kann für Messungen mit der Spinning-Drop Methode kein Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol verwendet werden, weil ein Dichteunterschied zwischen innerer und äußerer Phase notwendig ist. Es wird daher nur *p*-Xylol als Ölphase eingesetzt. Wie aus den 2D-scherrheologischen Experimenten bekannt, erhöht der Zusatz von 1,2,4-Trichlorbenzol leicht den Speichermodul (Abbildung 69 in Kapitel 4.1.1.2), wodurch die höheren E_s -Werte im Scherfeld zustande kommen können. Auch können zu kleine Kapseln die Konturenerkennung erschweren und damit größere Fehler verursachen [203 S. 27]. Auf der anderen Seite kann bei den Messungen im Zentrifugalfeld eine Nachpolymerisation nicht ausgeschlossen werden, weil – im Gegensatz zu den Messungen im Scherfeld - die Kapseln nicht aus dem Reaktionsmedium entfernt werden. Wie zuvor bei den Untersuchungen im Scherfeld, ist eine Abhängigkeit der Young-Moduln von der Polymerisationszeit zu finden [203 S. 27].

Tabelle 11: Ergebnisse der Young-Moduln nach Gleichung (4.25) und der Poisson-Zahlen nach Gleichung (4.26) von Chitosan-Kapseln aus Messungen mit der Spinning-Drop Methode im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem Scherfeld. Für die Berechnung der Young-Moduln aus der Kapseldeformation im Scherfeld wird eine feste Poisson-Zahl von $\nu_s = 0,5$ angenommen. Daten zu Ch_{5,6} von Kemna [203].

Kapsel	E_s (Spinning Drop)	ν_s (Spinning Drop)	E_s (Strömungszelle)
Ch _{5,6}	$0,73 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,09$	$1,02 \pm 0,13$
Ch _{5,2}	$0,19 \pm 0,02$	$-0,03 \pm 0,10$	$0,17 \pm 0,02$

Für die Ch_{5,2}-Kapseln wird nach 60 Minuten Polymerisationszeit ein Elastizitätsmodul von $E_s = (0,19 \pm 0,02) \text{ N m}^{-1}$ erhalten, der sehr gut mit den Messungen aus dem Scherfeld übereinstimmt (Tabelle 11).

Wie bei den Messungen im Scherfeld brechen nur die Kapseln, die bei pH-Wert 5,2 hergestellt wurden. Der Bruch kann an beiden oder an einem Ende eintreten (Abbildung 86). Der Bruch findet jedoch stets an den Polkappen statt. Nach Husmann herrscht hier die größte Belastung [45 S. 155]. Wenn sich die anfänglich sphärische Kapsel im Zentrifugalfeld zu einem Ellipsoid

deformiert, treten die stärksten Krümmungen an den Polen auf. Nach der Young-Laplace-Gleichung ist somit der Krümmungsdruck hier am größten.

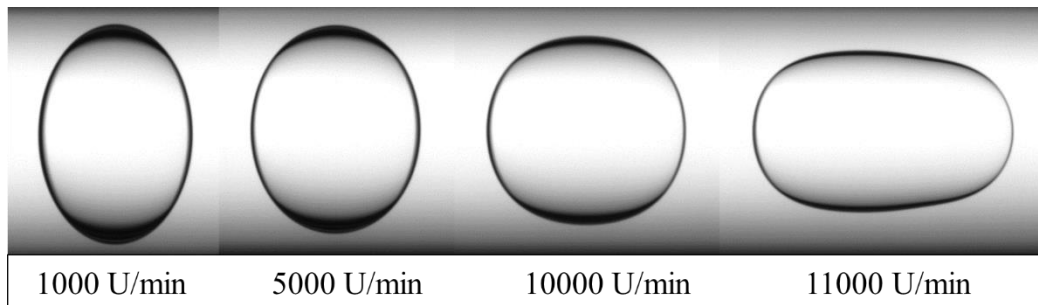


Abbildung 86: Kameraaufnahmen von einer Chitosan-Kapsel (Ch_{5,2}) im Spinning-Drop Tensiometer für unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeiten der Kapillare. Das Bild bei 11000 U/min zeigt den Bruch der Kapsel an der rechten Polkappe. Die langgezogene ovale Kapselform zu Beginn ist eine optische Verzerrung, die durch die runde Kapillare und den Brechungsindex des äußeren Mediums verursacht wird. Die optische Verzerrung wird von der Software berücksichtigt.

Wie zuvor im Scherfeld treten auch im Zentrifugalfeld die beiden Deformationsarten Scherung und Dehnung auf. Husmann ermittelte jedoch, dass an den Polen ausschließlich biaxiale Dehnung und keine Scherung stattfindet. Für den Bruch sind folglich Dehnspannungen verantwortlich [45 S. 155]. Die Scherdeformation der Kapsel ist dafür am Äquator am größten, betrage aber nur 1 %. Sie liegt somit für die Chitosan-Kapseln sogar noch unterhalb der Grenze des LVE-Bereichs mit ca. 5 %.

Die Ch_{5,6}-Kapseln sind stabiler und brechen nicht. Ihr Young-Modul ist um den Faktor 4 größer als der bei den Ch_{5,2}-Kapseln und sie halten mindestens doppelt so großen Zentrifugalkräften stand. Auch wird eine Abweichung vom linearen Verhalten erst bei höheren Zentrifugalkräften von 0,15-0,20 N m⁻¹ beobachtet, während sich der lineare Bereich der Ch_{5,2}-Kapseln nur bis zu einer Zentrifugalkraft von 0,05 N m⁻¹ erstreckt. Diese Ergebnisse belegen, dass die Ch_{5,6}-Kapseln mehr Energie speichern können und irreversible Deformationen erst bei hohen externen Kräften erfolgen. Größere Zentrifugalkräfte können für dieses System nicht erzeugt werden, weil die Umdrehungsgeschwindigkeit der Kapillare auf 20000 U/min beschränkt ist.

Die beiden Systeme unterscheiden sich aber nicht nur in der Größe des Young-Moduls, sondern auch in der Poisson-Zahl. Während für die Ch_{5,6}-Kapseln eine Querkontraktionszahl von $\nu_s = 0,53$ erhalten wird (Tabelle 11), beträgt der Wert für die Ch_{5,2}-Kapseln nur $\nu_s \approx 0$. Nur wenige Materialien haben eine Poisson-Zahl von $\nu_s = 0$. Bei diesen Stoffen hat die Längsdehnung kaum einen Einfluss auf die Querdehnung. Es ist verwunderlich, dass annähernd gleiche Netzwerke, die sich nur in der Vernetzungsdichte unterscheiden, sich so verschieden bzgl. der Querkontraktion zeigen. Wie oben erläutert, könnte wegen der verschiedenen Formen

des Glutaraldehyds hier die Art der Verknüpfung anders sein (siehe Kapitel 4.2.1.4). Hingegen entspricht eine Poisson-Zahl von $\nu_s = 0,53$ einem volumeninkompressiblen Mooney-Rivlin-Material.

Es muss allerdings beachtet werden, dass die Poisson-Zahl kaum einen Einfluss auf den Young-Modul hat. Wird in Gleichung (2.68) eine Poisson-Zahl von 0,5 eingesetzt, wie für ein volumeninkompressibles Elastomer nach Mooney-Rivlin, und der Modul für alle Messungen nochmals berechnet, verändern sich die Moduln nur leicht. Für die Ch_{5,2}-Kapsel wird ein leicht höherer Wert des Young-Moduls von $E_s = (0,21 \pm 0,02) \text{ N m}^{-1}$ erhalten. Der Wert für die Ch_{5,6}-Kapsel ändert sich logischerweise nur marginal (in der dritten Nachkommastelle) und beträgt weiterhin $E_s = (0,73 \pm 0,04) \text{ N m}^{-1}$. Die Werte liegen noch innerhalb der Fehlergrenze des ursprünglichen Werts und sind nach wie vor in hervorragender Übereinstimmung mit den Messungen aus dem Scherfeld. Da zur Berechnung der E-Moduln im Scherfeld die Poisson-Zahl fest als $\nu_s = 0,5$ angenommen wird, ist auch die Berechnung der Spinning-Drop Ergebnisse mit dieser Poisson-Zahl sinnvoll.

4.3 Polyacrylamid

4.3.1 Charakterisierung der ebenen Membran

4.3.1.1 Wahl der Parameter und Vorkenntnisse

Die Parameterwahl für dieses System richtet sich im Wesentlichen nach der Arbeit von Zhao Chen [46], der sich intensiv mit der Charakterisierung von Polyacrylamid-Membranen beschäftigt hat. Die wichtigsten Ergebnisse seiner Forschung werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

Chen hat sich u.a. mit dem Einfluss der Monomer-Zusammensetzung, der Konzentration des eingesetzten unvernetzten Polyacrylamids, der Vernetzerkonzentration und des pH-Wertes auf die Bildungskinetik der Membran beschäftigt. Seine Untersuchungen zeigen, dass der Speichermodul und die Membranbildungsgeschwindigkeit linear mit der NAPMAAm-Konzentration zunehmen. Diese Beobachtungen stimmen gut mit einer erhöhten Vernetzungsdichte aufgrund eines höheren Amingruppen-Anteils und einer Reaktion erster Ordnung überein. Für die eingesetzte Menge an unvernetztem Polyacrylamid existiert ein optimaler Konzentrationsbereich von 0,5-1 Gew-%, bei dem die Polymerisation am schnellsten verläuft. Bei höheren Konzentrationen an PAAm wird die Reaktion durch die erhöhte Viskosität und die damit erschwerte Diffusion der Moleküle an die Grenzfläche verlangsamt. Eine Proportionalität zwischen der Konzentration des Vernetzers Sebacinsäuredichlorid und der Polymerisationsgeschwindigkeit ist nicht zu finden, weil die erhöhte Vernetzerkonzentration nur Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem „ersten“ PAAm-Molekül, jedoch nicht auf die intermolekulare Brückenbildung mit dem „zweiten“ Molekül hat. Für die Reaktion ist ein optimaler pH-Wert von 12 berechnet worden, der später allerdings von Sarah Demand [215] durch einen gemessenen pH-Wert von $\text{pH} \approx 9$ korrigiert worden ist. Die Basizität der wässrigen Phase ist erforderlich, um die bei der Reaktion entstehende Salzsäure zu neutralisieren und um eine ausreichende Deprotonierung der Amingruppen zu erzielen.

Aus den Untersuchungen schließt Chen auf die Ausbildung einer einheitlichen Membrandicke, unabhängig von den verwendeten Konzentrationen. Ist die Grenzfläche vollständig mit PAAm-Molekülen belegt, wird die Adsorption und Reaktion weiterer Moleküle durch die entstandene Membran verhindert. Seine Interpretationen beruhen auf der Annahme, dass stets „der gleiche Prozentsatz der Amingruppen zur Netzwerkbildung beiträgt“ ([46] S.73).

Ein weiterer wichtiger Aspekt aus Chens Forschungsarbeit ist die Untersuchung des Einflusses von Tensiden auf die Grenzflächenpolymerisation. Es sind sowohl öl- als auch wasserlösliche

sowie kationische und anionische Tenside unterschiedlicher Kettenlängen und nichtionische Tenside untersucht worden. Die Zugabe von Tensid erhöht die ansonsten geringe Grenzflächenaktivität des Polyacrylamids und beschleunigt die Reaktion somit maßgeblich. Besonders bewährt hat sich das 16-kettige, anionische Tensid Natriumhexadecylsulfat (SHS), das in Konzentrationen von 1/5 unterhalb der CMC am wirksamsten ist. Daher wird es für diese Arbeit verwendet.

Die Forschungen an den Polyacrylamid-Membranen und -Kapseln sind von Sarah Demand und Melanie Leurs [216] unterstützt worden, die im Rahmen von Forschungspraktika [217] und einer Masterarbeit [215] an diesem Projekt mitgewirkt haben. Basierend auf den Kenntnissen von Chens Studien stand die Erarbeitung eines Systems für die Mikrofluidik-Apparatur im Vordergrund, um Mikrokapseln im linearen Scherfeld messen zu können.

Die Grenzflächenpolymerisation mit PAAm erfolgte mit zwei verschiedenen Vernetzern: Sebacinsäuredichlorid und Glutaraldehyd. An diesen beiden Systemen werden die eben genannten Einflüsse nochmals kurz erläutert, um neue Erkenntnisse und Aspekte aus Leurs und Demands und dieser Forschungsarbeit zu ergänzen. Zunächst erfolgt eine kurze Angabe über die Eigenschaften des unvernetzten Polyacrylamids.

4.3.1.2 Charakterisierung des linearen Polyacrylamids

Die einzelnen Fraktionen des synthetisierten Polyacrylamids sind natürlichen Schwankungen unterworfen. Die Molmassen wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) von Demand zu 100000 g/mol bestimmt, der Polydispersitätsindex liegt zwischen 3-4. Das stöchiometrische Verhältnis von AAm zu NAPMAAm konnte anhand von NMR-Daten bestätigt werden. Die Messungen wurden vom Arbeitskreis *Prof. Dr. Weberskirch, Lehrstuhl für Polymere Hybridsysteme, TU Dortmund* unterstützt [215 S. 33f.].

In der Annahme, dass die Molmassen im Mittel in derselben Größenordnung lagen, wurde die Charakterisierung nicht für alle Polymerfraktionen gemacht. Denn nach wochenlanger Aufarbeitung wurden pro Fraktion nur geringe Mengen PAAm gewonnen, so dass die Volumina der Stammlösungen lediglich um $V \approx 30$ ml lagen. Das Polymer sollte erstrangig für die 2D-Scherrheologie und die Kapselherstellung verwendet werden. Größere Mengen zu produzieren, wäre praktikabel schwierig geworden, weil zum Ausfällen des Polymers das 10-fache Volumen an MeOH benötigt worden wäre (Kapitel 3.1.3.1, S. 59). Des Weiteren ist das Molekulargewicht für die Grenzflächenpolymerisation nicht so entscheidend, da laut *Perkolationstheorie* am Gelpunkt ein „unendliches“ Makromolekül gebildet wird [45 S. 26f.].

Allerdings muss erwähnt werden, dass das zu Beginn und das in Demands und Leurs Arbeit hergestellte PAAm sich von späteren Synthesen unterscheidet. Das kann anhand der Viskositäten der Stammlösungen abgeleitet werden. Letztere zeigten eine viel höhere Viskosität, weshalb die Stammlösungen auf 2,5 Gew-% verdünnt werden mussten. Es ist anzunehmen, dass die Molmassen hier größer sind, was vermutlich durch ein sorgfältigeres und längeres Ausgasen des Wassers vor Reaktionsbeginn zurückzuführen ist. Nach den Ergebnissen von Seiffert und Oppermann wird die Molmasse auf 232.000 g/mol geschätzt.

Die unterschiedlichen Molekulargewichte werden nur deshalb explizit erwähnt, weil dadurch unterschiedliche Zusammensetzungen der Phasen und Polymerisationszeiten zu Stande gekommen sind. Die PAAm-Fractionen mit niedrigem Molekulargewicht werden im Folgenden mit dem Index n versehen, die mit höherem Molekulargewicht mit h .

4.3.1.3 2D-Scherrheologie

Mit Hilfe der 2D-Scherrheologie wird untersucht, inwieweit sich Chens System modifizieren lässt. Es wird die ideale Zusammensetzung für die Kapselherstellung gesucht. Dabei ist neben der Viskositäts- und Dichteanpassung, auf eine moderate Polymerisationszeit und einen möglichst geringen Verbrauch an Polymer zu achten.

4.3.1.3.1 Referenzsystem für die Kapselsynthese

- **Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid**

Die Viskositätserhöhung mit Glycerin und die Dichteanpassung mit *1,2,4*-Trichlorbenzol führte für PAAm^{*n*} zu erheblichen Problemen bei der Polymerisation, die sehr stark verlangsamt wurde [215]. Selbst eine Reduktion der beiden Komponenten erforderte eine Polymerisationszeit von 1-2 Tagen. Zudem wurden die Kapselherstellung und die Messungen im Scherfeld erschwert. Aufgrund der geringen Viskosität wurden für die Kapselherstellung in der Mikrofluidik-Apparatur sehr hohe Geschwindigkeiten und Volumina der wässrigen Phase benötigt (und somit auch PAAm). In der Strömungszelle rahmten die Kapseln aufgrund der geringeren Mengen an *1,2,4*-Trichlorbenzol während der Messung auf. Aus diesem Grund wurde PAAm im Verhältnis AAm:NAPMAAm von 1:1 synthetisiert. Durch den höheren Anteil an NH₂-Gruppen konnte die Vernetzung beschleunigt und auch höhere Anteile an *1,2,4*-Trichlorbenzol und Glycerin verwendet werden. Allerdings entsprach die Bildung einer dicht vernetzten Schicht nicht dem ursprünglichen Ziel. Im Vergleich zu den Polysiloxan-Kapseln sollte eine Polymermembran mit höherer Deformierbarkeit erhalten werden.

Weitere Untersuchungen mit dem 9:1 PAAm^h waren trotz Zugabe von Glycerin und 1,2,4-Trichlorbenzol schließlich erfolgreich. Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse aus den rheologischen Tests für das 9:1 PAAm^h erläutert.

Tabelle 12: Übersicht der Ergebnisse und Konzentrationen der Komponenten in den beiden Phasen für die Vernetzung von PAAm^h mit Sebacinsäuredichlorid. In 20 ml der wässrigen Phase sind 15 ml Glycerin enthalten. Die Ölphase ist ein Gemisch aus *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,1 g/cm³.

PAAm ^h / %	<i>c</i> (SHS) / mM	pH	<i>c</i> (SDC) / mM	$\bar{\mu}'$ (24 h) / N m ⁻¹	LVE / %
0,25	0,05-0,1	9-10	10	0,013 ± 0,004	11,5

Ein exemplarischer Zeittest ist in Abbildung 87 zu sehen. Der Speichermodul ist stets größer als der Verlustmodul, so dass von der Bildung einer festkörperartigen Membran ausgegangen werden kann. Ein Plateau des Speicher- oder Verlustmoduls, das das Ende der Polymerisation anzeigt, wird auch nach 24 h nicht erreicht. Längere Messungen wurden nicht durchgeführt. Der resultierende Speichermodul nach 24 h schwankt von $\mu' = 0,007$ bis $0,017$ N m⁻¹. Die Schwankungen könnten möglicherweise auf eine nicht ausreichende Homogenisierung der wässrigen Phase zurückzuführen sein. Die Verdünnung der hochviskosen Stammlösung auf die gewünschte Konzentration erforderte mehrere Stunden Rührzeit. Der Mittelwert des Speichermoduls beträgt $\mu' = (0,013 \pm 0,004)$ N m⁻¹ (Tabelle 12). Der niedrige Wert weist auf eine geringe Vernetzungsdichte hin.

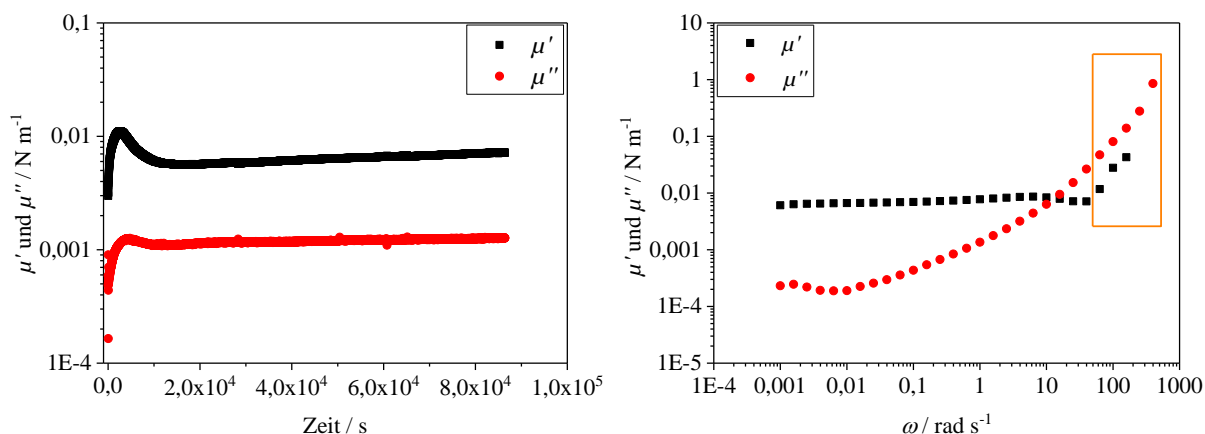


Abbildung 87: Oszillationszeittest (links) und Oszillationsfrequenztest (rechts) von 9:1 PAAm^h bei $\omega = 1$ rad s⁻¹ und $\gamma = 1$ % am DHR. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm^h, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,1 g/cm³.

Alle Messungen zeigen zu Beginn einen steilen Anstieg des Speichermoduls (und Verlustmoduls), der dann aber wieder abfällt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Chen

[46] gemacht. Nach Durchlaufen dieses Maximums steigen beide Moduln wieder an. Die mögliche Ursache für das Absinken von μ' und μ'' wird im Kapitel 4.3.2 (S. 166) diskutiert. Die Struktur der Membran ist in Abbildung 88 (links) zu sehen. Sie weist selbst im Ruhezustand Falten auf. Kahner [200 S. 84 ff.] beobachtete diese auch an β -Casein-Membranen. Er begründet die Entstehung dieser *radialen Ruhefalten*, die ohne Anlegen einer Deformation in Erscheinung treten, mit fortschreitendem Wachstum der Membran. Bedingt durch die Abgrenzungen der Geometrie bzw. des Rheometerbechers, kommt es zu einem „Durchhängen“ der Membran.

Des Weiteren entstehen Bläschen in der Membran (s. Abbildung 88), die auf osmotische Vorgänge schließen lassen. Vergleichbare Phänomene werden an mit dünnen Polymerfilmen überzogenen Metallen beobachtet. Das Polymer soll hier z. B. dem Schutz des Metalls vor Korrosion oder der Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit dienen [218]. In der Literatur finden sich die Begriffe *nanobubbles* [219; 220] und *blister formation* [218; 221]. *Nanobubbles* (Nanobläschen) sind mit Gas gefüllte Blasen, die im Nanometerbereich liegen. Da die Bläschen hier viel größer sind und zudem Gas in größeren Mengen vorhanden sein muss, ist der Mechanismus einer mit Wasser gefüllten Blase (engl.: *blister*) wahrscheinlicher.



Abbildung 88: Oberflächenstruktur einer Polyacrylamid-Membran mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer am ARES (links) und am DHR (rechts). Die Membran weist Falten und Bläschen auf. Abbildung links ist aus der Forschungsarbeit von Demand ([217] S. 23) entnommen.

Das Wasser diffundiert in Mikroporen des entstehenden Polymerfilms aufgrund eines osmotischen Drucks. Da die Glutaraldehyd-Membranen keine Bläschen aufweisen, müssen Sebacinsäuredichlorid bzw. die Hydrolyse-Produkte HCl und Sebacinsäure für diesen Effekt verantwortlich sein. Die bei der Polymerisation entstehende Salzsäure bzw. die H^+ - und Cl^- -Ionen diffundieren in die wässrige Phase. Dabei bildet sich ein Konzentrationsgradient aus mit der höchsten Konzentration an der Grenzfläche bzw. an der Schicht. Auch Sebacinsäure ist bei

dem anfänglichen pH-Wert von 10 nahezu vollständig dissoziiert und sollte daher gut wasserlöslich sein (Rechnung im Anhang 12). Während der Polymerisation reichern sich die Ionen in den Poren des Netzwerkes an. Wasser diffundiert daraufhin in die Poren, um ein Konzentrationsgleichgewicht wiederherzustellen. In der Literatur wird auch über kleinste Defekte durch Unreinheiten diskutiert, die für die Anreicherung von Wasser an diesen Stellen verantwortlich sind. Gelöste Stoffe, wie hier z. B. HCl, diffundieren nach und erhöhen den osmotischen Druck weiter [218]. Wird der innere Druck in der Pore groß genug, kommt es zur lokalen, plastischen Deformation der Polymerschicht und das Bläschen wächst. Die Größe der Bläschen ist relativ einheitlich, wie die Bilder in Abbildung 88 belegen. Somit muss es eine Grenze für das Wachstum geben. Diese kann durch den Ausgleich der Konzentration oder durch die Druckverringerung mit zunehmender Größe des Bläschens begründet werden, wodurch das Wachstum schließlich aufhört. Blasen können auch koaleszieren und kollabieren. Sie hinterlassen an dieser Stelle dann Falten [218].

Der in Abbildung 87 gezeigte Frequenztest weist auf die Entstehung einer permanent vernetzten Membran hin. Der Anstieg bei hohen Frequenzen (orangener Kasten) könnte auf den Übergang in einen Glaszustand hindeuten. Dieser Anstieg ist auch in Messungen am ARES zu sehen (Anhang 13), also nicht rheometerbedingt und kein Messartefakt. Die noch stärkere Zunahme des Verlustmoduls ist allerdings nur am DHR zu sehen und vermutlich auf Trägheitseffekte zurückzuführen (Anhang 7). Bei Erreichen des Glaszustandes sollte der Verlustmodul nämlich kontinuierlich fallen [53 S. 185].

Der Amplitudentest ist in Abbildung 89 zu sehen. Die Grenze des LVE-Bereichs liegt im Mittel bei 11,5 % (Tabelle 12). Darüber hinaus ist ein Anstieg der Moduln zu beobachten, der auf eine Scherverfestigung schließen lässt. Chen [46 S. 71f.] erklärt dieses mit einem unterschiedlichen Deformationsmechanismus bei starker Scherung. Das leicht vernetzte Polymer liegt in Abwesenheit von Scherkräften zunächst geknäuelte vor und wird durch die Scherung gestreckt. Wenn sich das Polymer schließlich in Scherrichtung ausgestreckt hat und keine Konformationsänderung mehr eingehen kann, können nur noch die kovalenten Bindungen gedehnt und Bindungswinkel geändert werden. Das erfordert mehr Kraft als das Ändern der Konformation.

Möglicherweise ist alternativ oder zusätzlich ein ähnlicher Effekt wie beim *strain-hardening* [222; 223; 224] in Spannungs-Dehnungs-Experimenten für den Anstieg der Moduln verantwortlich. Vor allem bei Polymeren mit langkettigen Verzweigungen nimmt die Spannung bei höheren Deformationen zu, weil sich Kettensegmente orientieren und anisotrope, kristalline Bereiche entstehen [53 S. 318]. Dieses Verhalten wird bei PAAm nur mit Sebacinsäuredichlorid

als Vernetzer beobachtet, nicht aber bei der Vernetzung mit Glutaraldehyd oder bei Chitosan- oder Polysiloxan-Netzwerken. Die Kettenlänge des Sebacinsäuredichlorids ist mit 10 C-Atomen am längsten und führt zu weitmaschigeren Netzwerken. Dadurch können sich Kettensegmente einfacher orientieren und zu Scherverfestigung führen.

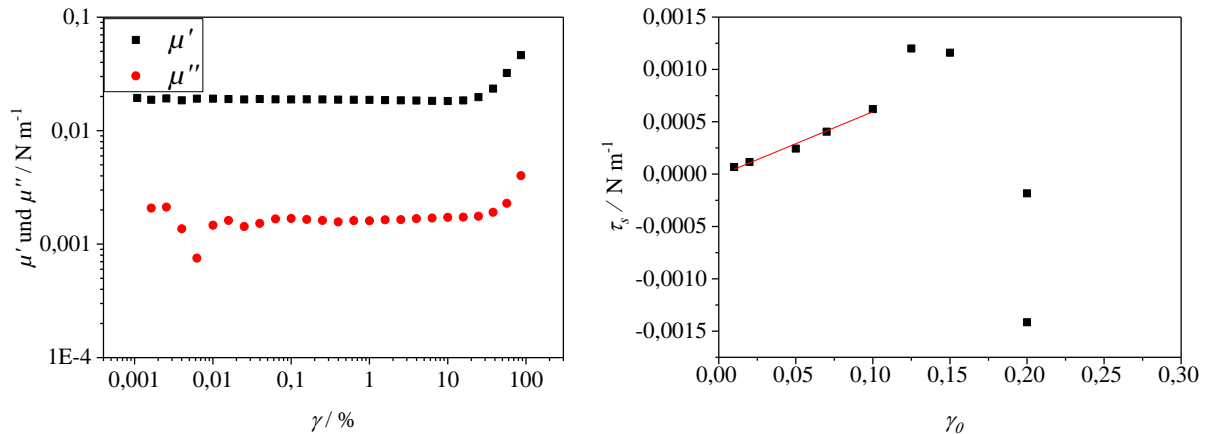


Abbildung 89: Amplitudentest (links) bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ am DHR und Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung τ_s als Funktion von γ_0 (rechts). Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm^h, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,1 \text{ g/cm}^3$.

Anhand eines Relaxationstests kann der LVE-Bereich von 11,5 % für das Polyacrylamid-Netzwerk bestätigt werden. Die Auswertung erfolgt durch Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung gegen die Deformation. Wie in Abbildung 89 (rechts) zu erkennen ist, wird ein lineares Verhalten bis mindestens 10 % Deformation beobachtet. Der resultierende Modul mit $0,006 \text{ N m}^{-1}$ stimmt gut mit den erhaltenen Ergebnissen aus dem Oszillationszeittest (hier $\mu' = 0,007 \text{ N m}^{-1}$) überein. Wie im Amplitudentest, steigt auch im Relaxationstest der Relaxationsmodul bzw. die Schubspannung zunächst an, um bei Deformationen über 15 % wieder zu sinken.

- **Vernetzung mit Glutaraldehyd**

Ein Oszillationszeittest von PAAm^h mit Glutaraldehyd als Vernetzer ist in Abbildung 90 zu sehen. Es handelt sich hierbei um das für die Kapselherstellung benötigte Referenzsystem mit Glycerin und 1,2,4-Trichlorbenzol als Zusatz. Die Vernetzung läuft sehr schnell. Bereits zu Beginn ist $\mu' > \mu''$. Der Speichermodul nach 10 h beträgt im Mittel $\bar{\mu}' = (0,033 \pm 0,006) \text{ N m}^{-1}$ (Tabelle 13) und liegt somit höher als der für das mit Sebacinsäuredichlorid vernetzte PAAm. Die Membran ist folglich stärker vernetzt. Aber auch hier wird selbst nach 24 h kein Plateau erreicht (nicht gezeigt). Das Durchlaufen eines Maximums der Moduln wird bei Glutaraldehyd

nicht beobachtet. Außerdem finden sich hier weder Bläschen noch Falten (Bilder in Kapitel 4.3.1.3.3; Abbildung 94, S. 162).

Tabelle 13: Übersicht der Ergebnisse und Konzentrationen der Komponenten in den beiden Phasen für die Vernetzung von PAAm^h mit Glutaraldehyd (GA). 20 ml der wässrigen Phase enthalten 15 ml Glycerin. Die Ölphase besteht aus einem Gemisch von *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,1 g/cm³.

$c(\text{PAAm})/\%$	$c(\text{SHS})/\text{mM}$	pH	$c(\text{GA})/\text{mM}$	LVE/ $\%$	$\mu'(10\text{ h})/\text{N m}^{-1}$	$\mu'(24\text{ h})/\text{N m}^{-1}$
0,25	0,1	9	10	10	$0,033 \pm 0,006$	0,043

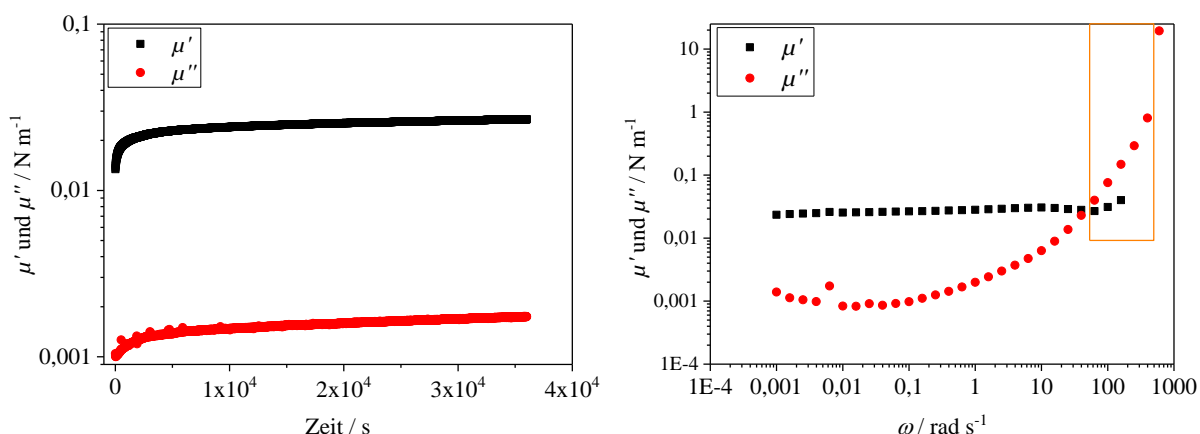


Abbildung 90: Oszillationszeittest (links) und Oszillationsfrequenztest (rechts) von 9:1 PAAm am DHR bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 1 \%$. Wässrige Phase: 20 ml Probe enthalten 0,25 % PAAm^h, 15 ml Glycerin, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,1 g/cm³.

Die Moduln im Frequenztest (Abbildung 90) verlaufen nahezu identisch zu dem Sebacinsäuredichlorid-System. Zum Teil wird eine leichte Frequenzabhängigkeit beobachtet, die auf reversible Bindungen schließen lässt (Anhang 14). Dies kann sehr gut durch die Reversibilität von Imin-Bindungen erklärt werden. Der Anstieg der Moduln bei hohen Frequenzen zeigt sich auch hier (orangenes Kästchen).

Aus dem Amplitudentest (Abbildung 91) kann ein LVE-Bereich von $\gamma = 10 \%$ abgelesen werden. Im Gegensatz zur Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid wird bei Glutaraldehyd keine Zunahme von μ' und μ'' bei hoher Deformation beobachtet, sondern das typische Absinken der Moduln. Diese Ergebnisse belegen, dass trotz der Verwendung desselben Polymers unterschiedliche Netzwerke entstehen.

Die Grenze des LVE-Bereichs kann wiederum durch einen Relaxationstest bestätigt werden. Erst ab Deformationen über 10 % fällt der Relaxationsmodul ab (ohne Abbildung). Die Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung als Funktion der Deformation ist in Abbildung 91 zu sehen. Der Modul, der aus der Geradensteigung des linearen Bereichs ermittelt

wird, beträgt 0,033 N/m und stimmt sehr gut mit dem Speichermodul aus den Oszillationstest überein.

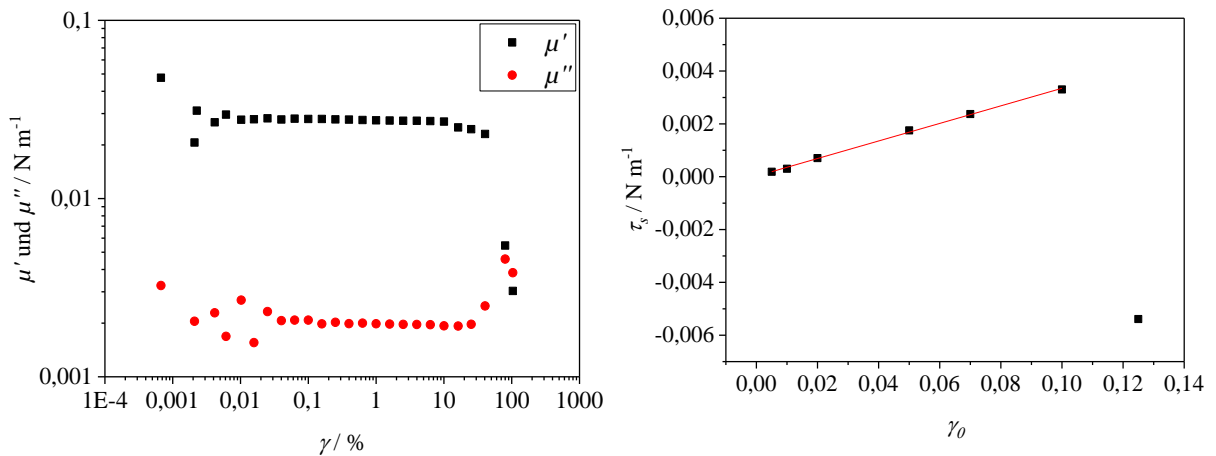


Abbildung 91: Amplitudentest (links) bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung τ_s als Funktion von γ (rechts) für 9:1 PAAm am DHR. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 0,25 % PAAm^h, 15 ml Glycerin, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 8,5-9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,1 g/cm^3 .

4.3.1.3.2 Einfluss der Polymerkonzentration

- **Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid**

Anhand des Systems Wasser/*p*-Xylol wurde der Einfluss der Polymerkonzentration auf die Polymerisation untersucht. Demand stellte fest, dass 0,5 Gew-% PAAmⁿ vonnöten sind, um innerhalb von einer Stunde ein Netzwerk zu bilden. Der Speichermodul von $\mu' = 0,07 \text{ N m}^{-1}$ stimmt gut mit den Ergebnissen von Chen überein [46 S. 95f.]. Bei 0,25 Gew-% PAAmⁿ wird die Polymerisation erheblich verlangsamt und bei 0,05 Gew-% PAAmⁿ konnte keine Vernetzung mehr festgestellt werden (Demand [215] S. 41).

Geringere Polymerkonzentrationen sind aufgrund der sehr langen Polymerisationszeit nicht praktikabel, wurden jedoch für Experimente mit PAAm^h verwendet, weil die Homogenisierung der hochviskosen Polymerlösung in der wässrigen Phase dadurch erleichtert wurde.

Der LVE-Bereich liegt für die 0,5 Gew-% PAAmⁿ bei $\gamma = 22 \%$ und für die 0,25 Gew-% PAAm^h bei $\gamma = 10 \%$ (nicht gezeigt). Aus diesem Grund wurde auch eine geringere Deformation von $\gamma = 1 \%$ für die Oszillationstests an PAAm^h-Netzwerken gewählt.

- **Vernetzung mit Glutaraldehyd**

Auch bei der Vernetzung mit Glutaraldehyd ist eine Abhängigkeit der Moduln von der Polymerkonzentration zu erkennen. Wie aus Abbildung 92 ersichtlich, steigt der Speichermodul mit zunehmender Konzentration leicht an. Die Moduln liegen für den Konzentrationsbereich insgesamt höher als für das Sebacinsäuredichlorid-System. So betragen die Werte der Speichermoduln für 0,1 Gew-% PAAm^h nach 10 Stunden im Mittel $\mu' = 0,049 \text{ N m}^{-1}$ und für 0,25 Gew-% PAAm^h $\mu' = 0,074 \text{ N m}^{-1}$. Möglicherweise werden mit Glutaraldehyd dickere Schichten als mit Sebacinsäuredichlorid gebildet. Glutaraldehyd ist sowohl öl- als auch wasserlöslich und kann daher in die Wasserphase diffundieren und somit nicht nur an der Grenzfläche, sondern auch in tieferen Schichten reagieren.

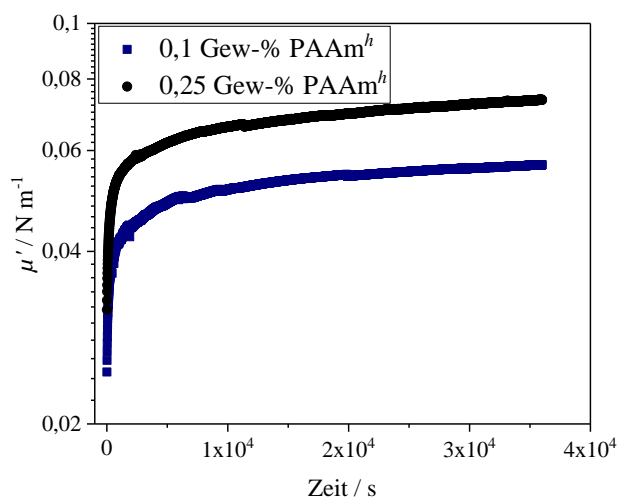


Abbildung 92: Oszillationszeittest von PAAm 9:1 am DHR bei $\gamma = 1 \%$, $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$. Wässrige Phase: 20 ml deionisiertes Wasser enthalten 0,25 Gew-% PAAm^h (schwarz) bzw. 0,1 Gew-% PAAm^h (blau), 0,1 mM SHS, KOH, pH = 8,5. Ölphase: 10 ml Ölphase *p*-Xylol enthalten 10 mM Glutaraldehyd.

4.3.1.3.3 Einfluss des pH-Werts

- **Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid**

Die Wahl des pH-Wertes hat maßgeblich Einfluss auf die gesamte Polymerisation. So ist die Polymerisationsgeschwindigkeit bei pH-Wert 9,4 [215] am größten. Der Wert liegt nahe an dem isoelektrischen Punkt des Polymers, der von L. Nachtigall²⁹ zu pH = 10 bestimmt wurde. Die meisten Amingruppen liegen somit als NH₂-Gruppen vor, wodurch die Nukleophilie für die Vernetzungsreaktion gewährleistet ist. Warum nicht bei einem pH-Wert von 10 selbst die Reaktionsrate am höchsten ist, könnte mit der Veränderung der Konformation

²⁹ Zitiert nach Chen [46 S. 70]

zusammenhängen. Bei pH-Wert 10 liegt das Polymer geknäuelt vor, weil keine geladenen Gruppen vorhanden sind, die sich untereinander elektrostatisch abstoßen. Dadurch sind einzelne Amingruppen für den Vernetzer schlecht zugänglich. Bei einem pH-Wert um 9 sind jedoch protonierte Amingruppen vorhanden, die eine Streckung des Moleküls erzeugen und der sterischen Hinderung entgegenwirken.

Durch die entstehende Salzsäure bei der Reaktion mit Sebacinsäuredichlorid (s. Kapitel 2.5.3.1, S. 54), nimmt der pH-Wert zum Ende der Polymerisation auf 3-4 ab. Bei einem pH-Wert von 3 findet keine Reaktion mehr statt (vgl. Demand [215 S. 42]). Dies warf die Frage auf, ob die Reaktion durch das Absinken des pH-Wertes und nicht durch Ausbilden einer geschlossenen Schicht oder den Verbrauch an Reaktanden beendet wird. Tatsächlich konnte Demand [215 S. 43] zeigen, dass durch Zugabe von HCl die Polymerisation gestoppt werden konnte. Der Versuch ein Puffersystem zu etablieren, war allerdings erfolglos. Die hohen Salzkonzentrationen behindern die Synthese. Damit konnte nicht belegt werden, dass höhere Moduln erzielt werden können, wenn der pH-Wert konstant gehalten wird.

Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass das hoch reaktive Säurechlorid an der Grenzfläche zur Sebacinsäure hydrolysieren kann. Da Amine die besseren Nucleophile sind, wird die Reaktion zum Amid bevorzugt stattfinden. Es ist aber möglich, dass ein gewisser Anteil des Säurechlorids als Sebacinsäure mit dem PAAm reagiert. Sebacinsäure reagiert mit Aminen unter Raumtemperatur allerdings nur zum Ammoniumsalz (Abbildung 93) [225]. Anstelle von chemischen Bindungen liegen hier ionische Verknüpfungen vor, die auf Coulomb-Wechselwirkungen beruhen. Letztere gehören zu den temporären Vernetzungen und können der Grund für den leichten Abfall des Speichermoduls bei niedrigen Frequenzen sein. Aufgrund der Wasserlöslichkeit der Sebacinsäure bei hohen pH-Werten, kann Diffusion in die Wasserphase erfolgen. Das wird bei der Kapselherstellung sehr deutlich sichtbar. An vielen Kapseln hängen Membranfetzen, die in die wässrige Phase ragen. Näheres hierzu ist in Kapitel 4.3.2 zu finden.

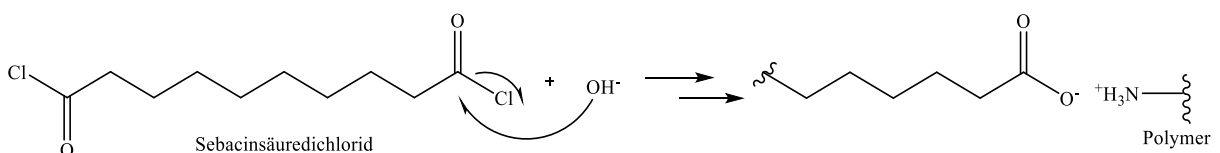


Abbildung 93: Hydrolyse von Sebacinsäuredichlorid zu Sebacinsäure im basischen Milieu mit anschließender Bildung eines Ammoniumsalzes.

Eine weitere Nebenreaktion ist die basenbedingte Amidspaltung. Diese wird bei höheren pH-Werten und Temperaturen beschleunigt. Zum Beispiel ist bei 95 °C und 27 mmol/l NaOH

(Amidkonzentration = 54 mmol/l) Polyacrylamid nach 90 Minuten zu 20 % hydrolysiert [226]. Unter den hier stattfindenden Reaktionsbedingungen (pH = 9, Raumtemperatur, 10 mmol/l KOH) verläuft die Hydrolyse allerdings sehr langsam (mehrere Tage) [227] und ist daher zu vernachlässigen.

- **Vernetzung mit Glutaraldehyd**

Auch die Vernetzung mit Glutaraldehyd ist pH-abhängig. Wie in Kapitel 4.2.1.4 (S. 129) erläutert, kann das Glutaraldehyd in Lösung verschiedene Strukturen aufweisen (Abbildung 73). Die Vernetzung findet wie bei Sebacinsäuredichlorid im Basischen statt. Denn im Gegensatz zum sauren Bereich, wird zwischen pH-Wert 7 und 9 nur eine geringe Reversibilität beobachtet [228]. Die Messungen werden daher zwischen pH-Wert 8 und 9 durchgeführt. In diesem Bereich ist auch gewährleistet, dass ausreichend freie Amingruppen vorhanden sind.

Das vernetzte Polymer weist eine tief orangene Farbe auf, welche belegt, dass nicht nur einfache Imin-Bindungen, sondern auch konjugierte Verbindungen – hervorgerufen durch Aldol-Kondensation – vorhanden sind.

Als Vergleich ist die Grenzflächenpolymerisation bei pH-Wert 5,5 zu sehen. Die Farbe des entstandenen Netzwerks ist gelb. Diese Ergebnisse untermauern die in Abschnitt 4.2.1.4 (S. 129) geführte Diskussion, dass Glutaraldehyd in Abhängigkeit des pH-Werts unterschiedliche Strukturen aufweist und somit auch verschiedene intermolekulare Vernetzungen entstehen.

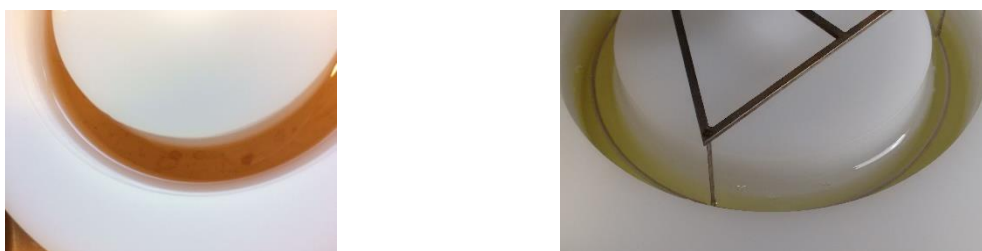


Abbildung 94: Grenzflächenpolymerisation von 9:1 PAAm^h mit 10 mM Glutaraldehyd bei pH = 8,5 (links) und pH = 5,5 (rechts).

Die dunklen Stellen in Abbildung 94 weisen auf eine unterschiedliche Dicke der Membran hin. Diese ist vermutlich auf eine unzureichende Homogenisierung der wässrigen Phase zurückzuführen. Die intensiven Farben deuten zudem darauf hin, dass die Membran eine dreidimensionale Ausdehnung hat, weil auch bei den Chitosan-Netzwerken erst eine Färbung bei den dickeren Schichten zu erkennen ist. Die ultradünnen Membranen hingegen erscheinen farblos.

4.3.1.3.4 Einfluss von SHS

- **Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid**

Der Zusatz von SHS zur wässrigen Phase bewirkt eine Beschleunigung der Polymerisation und eine leichte Erhöhung der Moduln [217 S. 21]. Die SHS-Moleküle erhöhen die Grenzflächenkonzentration der PAAm-Moleküle, wodurch die Vernetzungsdichte zunimmt. Wie das Tensid wirkt, ist nicht zweifelsfrei zu klären. Es ist jedoch anzunehmen, dass eine Mischung aus elektrostatischen und hydrophoben Wechselwirkungen beteiligt ist. Das SHS mit der negativ geladenen Kopfgruppe kann ionische Bindungen zu den teils positiv geladenen Amingruppen eingehen. Dadurch werden beide Komponenten hydrophober, wodurch ihre Grenzflächenaktivität steigt [229]. Untersuchungen mit dem kürzerkettigen SDS (Natriumdodecylsulfat) zeigen aber eine viel schlechtere Wirkung [46 S. 95]. Daher können elektrostatische Wechselwirkung nicht der einzige Grund für die höhere Grenzflächenaktivität sein. Die lange C16-Kette des SHS muss dementsprechend maßgeblich dazu beitragen. Die Hydrophobizität wird bei einer längeren Kette noch stärker erhöht. Möglicherweise tragen die Tensid-Moleküle durch van-der-Waals-Wechselwirkungen auch zu einer Stabilisierung des Netzwerkes bei. In den Frequenztests ist schließlich eine geringe Reversibilität zu beobachten, die für nicht-kovalente Bindungen spricht. In Oszillationszeittests in Abwesenheit von PAAm (Negativtests) wird keine Netzwerkbildung beobachtet. SHS alleine oder SHS mit Vernetzer trägt somit nicht zur Erhöhung des Speichermoduls bei. Es muss also an der Assoziation von PAAm und SHS liegen.

- **Vernetzung mit Glutaraldehyd**

Nicht nur bei der Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid, sondern auch mit Glutaraldehyd werden jeweils in Anwesenheit von SHS höhere Moduln beobachtet. Abbildung 95 zeigt den Vergleich der Netzwerkbildung einer 0,1 prozentigen PAAm^h-Lösung mit und ohne SHS-Zugabe. Die Beschleunigung der Reaktion ist bei der Verwendung von Glutaraldehyd nicht so stark ausgeprägt wie bei der Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid, weil die Polymerisation bereits schnell verläuft.

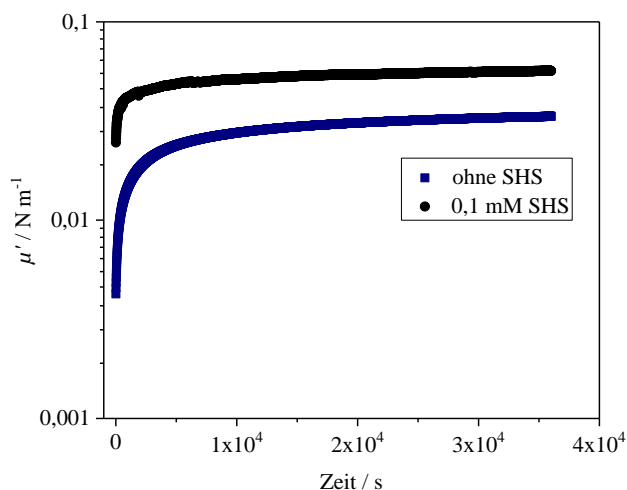


Abbildung 95: Oszillationszeittest am DHR von PAAm^h mit und ohne Zusatz von SHS bei $\gamma = 1 \%$, $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$. Wässrige Phase: 20 ml deionisiertes Wasser enthalten 0,1 Gew-% PAAm^h, 0,1 mM SHS (schwarz) bzw. kein SHS (blau), KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd in *p*-Xylol.

Die mittleren Moduln und die Grenze des LVE-Bereichs nach 10 Stunden Polymerisationszeit sind in Tabelle 14 aufgelistet. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Zugabe von SHS nicht nur den Speichermodul beeinflusst, sondern auch den LVE-Bereich. Der höhere Modul und der gleichzeitig niedrigere LVE-Bereich mit Zusatz von SHS weisen auf die Ausbildung einer stärker vernetzten Membran hin, die zugleich steifer ist.

Tabelle 14: Übersicht der Ergebnisse zum Einfluss von SHS auf die Polymerisation an der Wasser/*p*-Xylol-Grenzfläche.

$c(\text{PAAm}^h) / \%$	$c(\text{SHS}) / \text{mM}$	pH	$c(\text{Glutaraldehyd}) / \text{mM}$	LVE / %	$\bar{\mu}' / \text{N m}^{-1}$
0,1	0,1	9	10	10	$0,049 \pm 0,008$
0,1	-	9	10	23	$0,026 \pm 0,011$

4.3.1.3.5 Einfluss von Glycerin und 1,2,4-Trichlorbenzol

- **Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid**

Sowohl die Zugabe von Glycerin zu wässrigen Phase als auch der Zusatz von 1,2,4-Trichlorbenzol zu Ölphase beeinflussen die Polymerisation. Nicht nur die Ausbildung des Netzwerkes dauert wesentlich länger, auch die erhaltenen Speicher- und Verlustmoduln sind niedriger [215 S. 45f.]. Im Fall von Glycerin ist dies durch höhere Viskosität und die dadurch verlangsamte Diffusion an die Grenzfläche zu erklären. Der negative Einfluss von Trichlorbenzol ist aber schwierig zu deuten. Dass Trichlorbenzol in irgendeiner Form mit den freien Amingruppen des Polymers reagieren kann, trifft vermutlich nicht zu. Chitosan, das

ebenfalls über Amingruppen vernetzt, zeigt nämlich den gegenteiligen Effekt. Möglicherweise adsorbieren weniger SHS-Moleküle an der Grenzfläche, wodurch der positive Effekt der vermehrten Grenzflächenaktivität des Polyacrylamids gemildert wird. Die Wirkung von Trichlorbenzol kann folglich nicht hinreichend geklärt werden.

- **Vernetzung mit Glutaraldehyd**

Die Einflüsse der Viskositätserhöhung durch Glycerin und des Zusatzes von *1,2,4*-Trichlorbenzol zur Ölphase wurden für die Vernetzung mit Glutaraldehyd nicht systematisch untersucht. In Betrachtung vergleichbarer Systeme an der Wasser/*p*-Xylol-Grenzfläche zeigen sich aber auch hier unter der Verwendung von Glycerin und *1,2,4*-Trichlorbenzol geringere Moduln.

4.3.2 Kapselsynthese

- **Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid**

Aufgrund der Erfahrungen mit PAAmⁿ und den Ergebnissen aus der 2D-Scherrheologie wurden die mit der Mikrofluidik hergestellten PAAm^h-Kapseln 24 Stunden lang polymerisiert. Die Membranen sind stark zerknittert und die Kapseln weisen teils sehr große Deformationen auf (Abbildung 96). Die Kapselhüllen scheinen zu groß für den Inhalt zu sein.



Abbildung 96: Aufnahmen von 9:1-PAAm^h-Kapseln unter dem Mikroskop. Die Bilder mittig und rechts wurden mit der Funktion „Tiefenschärfe“ erstellt. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm^h, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,243 g/cm³.

Diese unförmigen und geknitterten Membranen wurden ebenfalls von Leurs [216] und Demand [217; 215] für das PAAmⁿ beobachtet. Wenn die Phasen vertauscht werden – die wässrige Phase innen und die Ölphase³⁰ außen - erscheinen die Membranen glatt (nicht gezeigt). Demand erklärt die Inhomogenität der Membran mit dem Herausragen der polaren Säurechlorid-Gruppe des Sebacinsäuredichlorids in die Wasserphase, wodurch die Vernetzung außerhalb der organischen Tropfenphase stattfindet [215 S. 58]. Bei einer Umkehrung der Phasen befindet sich die raue Seite dementsprechend im Kapselinnern. Auch entstehende Sebacinsäure, die bei dem anfänglichen pH-Wert von 9-10 noch sehr gut löslich ist, könnte in die Wasserphase diffundieren und mit PAAm „außerhalb“ des Kapselkerns reagieren. Die Hydrolyse zu Sebacinsäure könnte auch für ein weiteres Phänomen verantwortlich sein. An dem Großteil der Kapseln hängen Membranfetzen. Diese sind nicht unter dem Mikroskop, sondern nur in der Strömungszelle zu sehen (Abbildung 97). Unter dem Mikroskop liefert nur eine „narbenähnliche“ Struktur (Abbildung 96) einen Hinweis auf das Vorhandensein der Membranfetzen, die an dieser Stelle aus der Kapsel herausragen.

³⁰ Die Ölphase ist ein Gemisch aus Silikonöl, *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol mit Vernetzer.

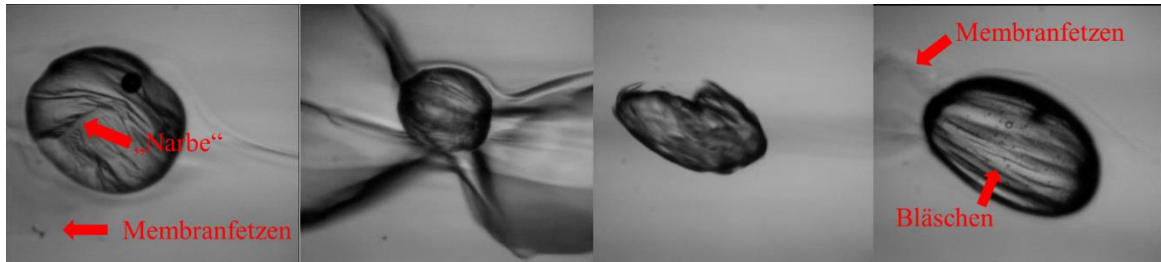


Abbildung 97: Aufnahmen von 9:1-PAAm^h-Kapseln in der Strömungszelle. An der Oberfläche der Kapsel sind „narbenähnliche“ Strukturen zu erkennen, an denen Membranfetzen hängen. Teilweise weisen die Kapseln starke Deformationen auf (2. Bild von rechts). Beim Fokussieren der Oberfläche werden Bläschen sichtbar (rechts).

Die Entstehung dieser Membranlappen könnte ähnlich wie die Bläschenbildung erklärt werden. Wenn während der Membranbildung auch wasserlösliche Sebacinsäure entsteht, wird ein osmotischer Druck generiert. In der Folge diffundiert Wasser durch die Poren des Netzwerks, um die Konzentration auszugleichen. Die Sebacinsäuremoleküle sind wahrscheinlich zu groß, um selbst durch die Poren zu diffundieren. Wenn der Druck in der Kapsel einen kritischen Wert erreicht, reißt die frisch entstandene Membran auf und Sebacinsäure kann ungehindert in die Wasserphase strömen und gegebenenfalls mit weiteren PAAm-Molekülen reagieren. Die Bruchstelle der Membran wächst schnell wieder zu. Der Membranfetzen ist somit ein Stück „alte“ Membran, die beim Platzen mit in die Wasserphase gerissen wurde, oder aber frisch vernetztes Polyacrylamid, das durch Austreten der Sebacinsäure ins Wasser entstanden ist. Weiterhin ist denkbar, dass sich während der Polymerisation zwischenzeitlich die Hydrophilie des Polyacrylamids erhöht. Wenn eine Säurechlorid-Gruppe des Sebacinsäuredichlorids mit dem Polymer reagiert hat und die andere Gruppe zu einer Carboxylat-Gruppe hydrolysiert ist, wird das Polymer in die Wasserphase gezogen, was so zu einem Reißen der Membran führen könnte. Möglicherweise diffundiert durch das Platzen der Membran auch mehr Öl in die wässrige Phase, weshalb die Kapseln so aussehen, als ob Volumen abgelaufen wurde. Ein zwischenzeitliches Aufbrechen der Membran mit anschließender Regenerierung ist zumindest nicht nur durch die vernarbte Struktur abzulesen, sondern auch durch den Abfall der Moduln im Zeittest (Abbildung 87, S. 154).

Die Kapseln mit den Membranfetzen können nicht in der Strömungszelle gemessen werden. Sie behindern nicht nur die Konturerkennung, sondern auch die ganze Bewegung der Kapseln. Daraufhin wurde eine kürzere Polymerisationszeit von drei Stunden gewählt. Die Anzahl der Kapseln, die hier Membranlappen aufweisen, ist gering genug (aber immer noch bei ca. 90 %), um für die Strömungszelle verwertbare Kapseln auszuwählen.

- **Vernetzung mit Glutaraldehyd**

Wenn für die Vernetzung Glutaraldehyd verwendet wird, werden Kapseln mit überwiegend homogener Membran erzeugt. Die Kapseln nach 24 Stunden Polymerisationszeit sind in Abbildung 98 zu sehen. An einigen Stellen ist die Membran dicker, was bereits an den ebenen Grenzflächen zu beobachten war (Abbildung 94, S. 162). Damit die Eigenschaften dieser Kapseln mit den obigen verglichen werden können, werden die Kapseln zusätzlich bei einer geringeren Polymerisationszeit von 3 Stunden untersucht.

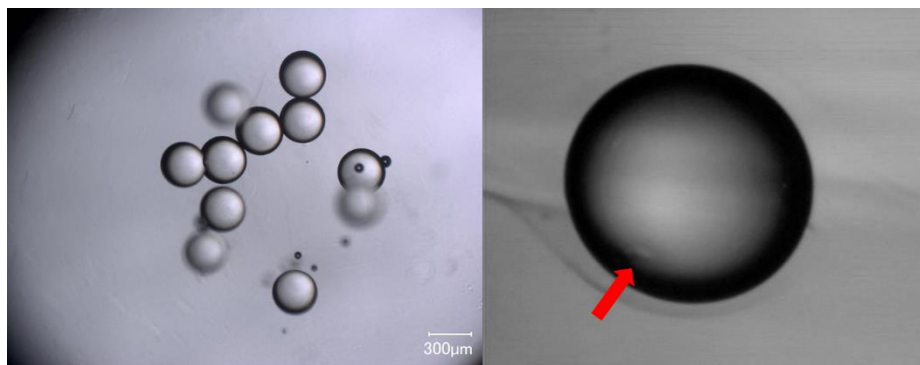


Abbildung 98: Aufnahmen von 9:1-PAAm^h-Kapseln unter dem Mikroskop (links) und in der Strömungszelle (rechts) nach 24 h Polymerisationszeit. Der rote Pfeil deutet auf eine vergleichsweise dicke Membranstelle. Wässrige Phase: 20 ml Probe enthalten 0,25 % PAAm^h, 15 ml Glycerin, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,243 g/cm³.

4.3.2.1 Membrandicke

Mittels TEM konnte die Membrandicke der Kapseln ermittelt werden. Hierfür wurden halbgefrorene Kapseln zum Platzen gebracht³¹. Die PAAm-Kapseln mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer weisen sehr dünne Membranen unter 10 nm auf. Die Membran ist kaum von dem darunterliegenden Kohlefilm zu unterscheiden (Abbildung 99), weshalb die Dicke sogar nur auf 5 nm geschätzt werden kann. Des Weiteren sieht die Struktur sehr homogen aus, nur vereinzelt sind etwas dickere Stellen (dunklere Flecken in Abbildung 99) zu sehen.

³¹ Die Präparation der Proben und die Durchführung der Messungen wurden von Monika Meuris gemacht (s. Experimentelles)

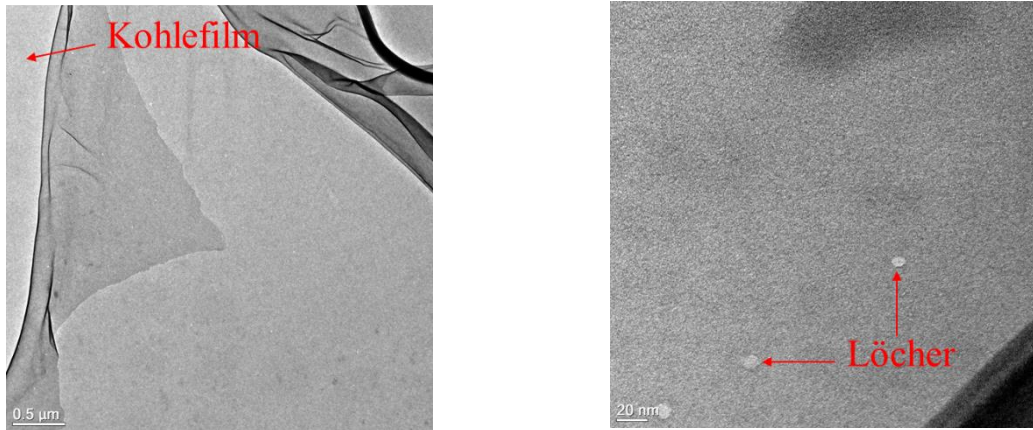


Abbildung 99: TEM-Bilder von vernetztem 9:1-PAAm^h mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer.

Die Kapselmembranen mit dem Vernetzer Glutaraldehyd werden auf 10-15 nm geschätzt. Auch hier ist die Membran an einigen Stellen dicker, was bereits an den ebenen Membranen in der 2D-Scherrheologie und an den Kapseln im Strömungsfeld zu beobachten war. Im Gegensatz zu dem mit Sebacinsäuredichlorid vernetzten Polymer weist das mit Glutaraldehyd vernetzte eine etwas inhomogenere Struktur auf.

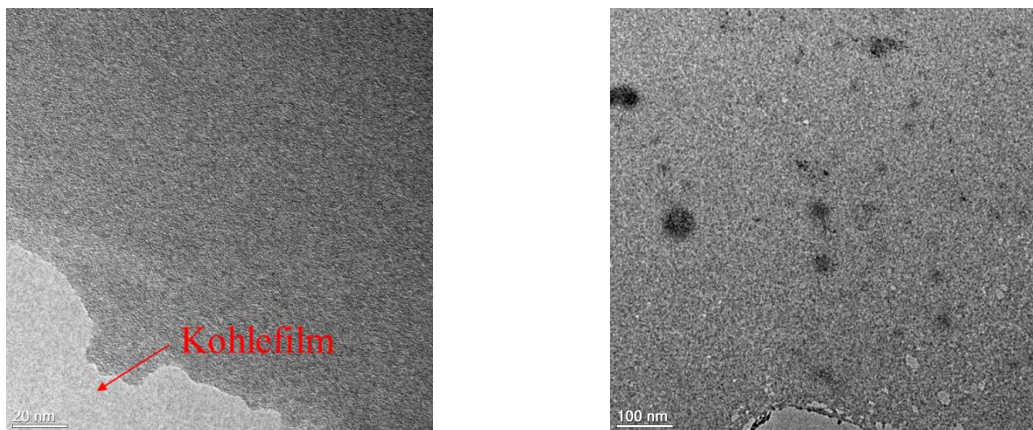


Abbildung 100: TEM-Bilder von vernetztem 9:1-PAAm^h mit Glutaraldehyd als Vernetzer.

Die Struktur der Membran sieht aus, als ob sie aus einzelnen Partikeln zusammengesetzt sei oder aus einem Grundgerüst mit Freiräumen bestehe. Es ist durchaus möglich, dass im gequollenen Zustand die Membran ein sehr dünnes, dreidimensionales Gel ist, in dem sich Wassermoleküle frei durch die Gerüststruktur bewegen können. Bei den oben geschätzten Membrandicken muss daher berücksichtigt werden, dass die oben gezeigten Strukturen den wasserfreien Zustand der Membran zeigen.

4.3.3 Deformation im Scherfeld

4.3.3.1 Vernetzung mit Sebacinsäuredichlorid

Wie im Kapitel 4.3.2 erwähnt, konnten nur die Kapseln nach drei Stunden Polymerisationszeit in der Strömungszelle gemessen werden. Es wurden keine quasi-sphärischen, sondern nur nicht-sphärische Kapseln erhalten, die Form- und Winkeloszillationen aufwiesen. Ein typischer Kurvenverlauf der PAAm^h-Kapseln ist in Abbildung 101 zu sehen. Zu Beginn steigt die Deformation schlagartig an, strebt dann aber asymptotisch einem konstanten D -Wert entgegen. Dieses Verhalten könnte auf die bereits in 2D-scherrheologischen Messungen beobachtete Scherverfestigung oder auf eine ausgeprägte Membranviskosität zurückzuführen sein.

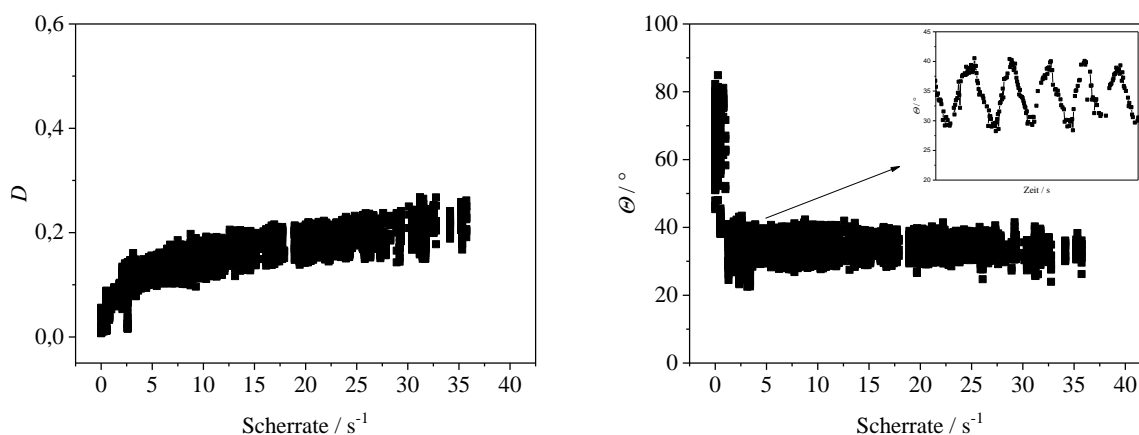


Abbildung 101: Beispielhafter Verlauf des Taylor-Parameters D (links) und des Orientierungswinkels Θ (rechts) als Funktion der Scherrate für eine 9:1-PAAm^h-Kapsel. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm^h, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,243 g/cm³.

Die Polyacrylamid-Kapseln konnten nur bis maximal $\dot{\gamma} = 60 \text{ s}^{-1}$ gemessen werden, weil die Kapsel bei höheren Scherraten nicht im Beobachtungsfeld gehalten werden konnte. Ein Brechen der Kapsel konnte bis zu dieser Scherrate nicht beobachtet werden.

Erwartungsgemäß werden Form- und Winkeloszillationen (Abbildung 101, rechts), aber keine Taumelbewegungen detektiert, weil der Schermodul der PAAm-Netzwerke sehr klein ist und somit die Energiebarriere zur Einleitung der Membranrotation sehr gering ist. Der Orientierungswinkel bleibt trotz Erhöhung der Scherrate nahezu konstant zwischen 30° und 40°, was mit der Deformation zusammenhängt, die sich nach dem anfänglich schnellen Anstieg nur noch geringfügig erhöht.

Die Ermittlung des Elastizitätsmoduls erwies sich als schwierig. Um diese Problematik zu verdeutlichen, sind in Abbildung 102 am Beispiel einer Kapsel die Mittelwerte des Taylor-Parameters für verschiedene Scherraten aufgetragen, um die Streuungen der Messwerte und

Formoszillationen zu eliminieren. Dadurch kann der Deformationsverlauf besser betrachtet werden. Es können zwei lineare Bereiche identifiziert werden, die in Abbildung 102 durch eine rote und gelbe Ausgleichsgerade markiert sind. Es ist nun fraglich, welche der Steigungen zur Berechnung des E-Moduls herangezogen werden sollte. Zunächst scheint es sinnvoller, die gelbe Regressionsgerade zu verwenden. Denn der erste lineare Anstieg ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich die übergroße Hülle der Kapseln strafft. Erst danach wird die Membran gedehnt und geschert. Auf der anderen Seite birgt diese Auswertung (anhand der gelben Steigung) ein großes Fehlerpotential, weil die Kapsel schon stark vordeformiert ist ($D > 0,1$) und die Analyse nach Barthès-Biesel nur für anfänglich sphärische Kapseln gilt. Des Weiteren ist der LVE-Bereich schon überschritten. Wenn die Grenze des LVE-Bereichs ($\gamma = 11,5\%$) aus den 2D-scherrheologischen Messungen nach den Formeln (4.22) und (4.23) umgerechnet wird, resultiert ein Grenzwert für die Dehnung von $\varepsilon_D = 6\%$ (entspricht ungefähr $D = 0,06$).

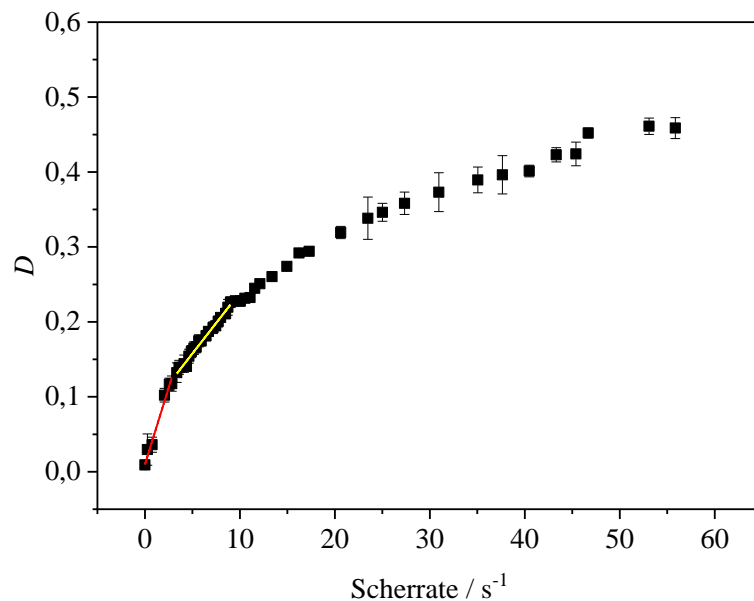


Abbildung 102: Mittelwerte von D in Abhängigkeit der Scherrate für eine 9:1-PAAm^h-Kapsel. Die Berechnung des E-Moduls kann anhand des ersten (rot) oder des zweiten (gelb) linearen Bereichs erfolgen.

Für beide Deformationsarten befindet sich der lineare Anstieg somit außerhalb des LVE-Bereichs. Unter Berücksichtigung der eben genannten Fehlerquellen werden dennoch die Young-Moduln nach Gleichung (4.3) ermittelt, um die verschiedenen Netzwerke besser vergleichen zu können. Auch der erste Anstieg (rot markiert) wird ausgewertet und der resultierende Modul mit E_s^1 bezeichnet. E_s^2 repräsentiert dann den ermittelten Modul aus dem zweiten Anstieg (gelb).

Tabelle 15: Vergleich der Young-Moduln von PAAm^h nach drei Stunden Polymerisationszeit mit den Schermoduln aus der 2D-Scherrheologie. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm^h, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,243 g/cm³.

$E_s^1 / \text{N m}^{-1}$	$E_s^2 / \text{N m}^{-1}$	$\mu' (3 \text{ h}) / \text{N m}^{-1}$	$\mu' (24 \text{ h}) / \text{N m}^{-1}$
$0,034 \pm 0,007$	$0,084 \pm 0,018$	$0,005 \pm 0,001$	$0,013 \pm 0,004$

Ein Verhältnis von drei zwischen Scher- und Young-Modul, wie es nach Gleichung (4.11) für ein Mooney-Rivlin Material üblich ist, wird nur für E_s^1 und dem Wert des Speichermoduls nach 24 Stunden erfüllt. Das mag Zufall sein. Eigentlich müsste der Speichermodul nach drei Stunden zum Vergleich herangezogen werden. Aber wie schon bei OTS- und Chitosan-Kapseln beobachtet wurde, driften die Polymerisationsgeschwindigkeit der ebenen und gekrümmten Membranen oftmals auseinander. Der Modul E_s^2 weicht um das 10-20-fache vom Speichermodul ab. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Analyse mit der Theorie der kleinen Deformationen nicht möglich ist und der Modul E_s^1 korrekt ist.

Werden die Ergebnisse mit dem PAAmⁿ verglichen, zeigen sich deutliche Unterschiede. Die Moduln sind höher (Tabelle 16). Allerdings wurden hier nicht dieselben Wasser- und Ölphasen für die Polymerisation verwendet, was bereits in Kapitel 4.3.1.3.1 erklärt wurde. Die Ergebnisse für das 9:1-funktionalisierte PAAmⁿ sind stark fehlerbehaftet, weil die Kapseln aufgrund der geringen Dichte während der Messung aufrahmten und somit die Fokussierung der Kapseln und die Konturerkennung erschwerten. Folglich streuen die Werte des Taylor-Parameters stark [215 S. 76 ff.].

Die unterschiedlichen Ergebnisse von PAAm^h und PAAmⁿ zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Polyacrylamid-Netzwerke schwierig ist, weil bereits die Eigenschaften des linearen Polymers von Fraktion zu Fraktion unterschiedlich sind.

Tabelle 16: Ergebnisse der Young-Moduln nach Gleichung (4.3) für das 9:1- und 1:1-funktionalisierte PAAmⁿ und die Zusammensetzungen der wässrigen und der organischen Phasen für die Kapselsynthese mittels der Mikrofluidik-Apparatur. Die Konzentration des Vernetzers Sebacinsäuredichlorid beträgt 10 mM. Die Daten sind von Demand [215].

PAAm ⁿ	Gew-% PAAm ⁿ	Anteil Glycerin in der Wasserphase / %	Verhältnis von pX/TCB in der Ölphase / %	$E_s / \text{N m}^{-1}$
9:1	0,5	0	50:50	0,20
	0,5	0	60:40	0,15
1:1	1,0	50	50:50	0,36
	1,0	50	64:36	0,51

4.3.3.1.1 Tank-treading Frequenz

Anhand von Markern (Staubpartikel), die an der Kapselhülle haften, oder auffälligen randnahen Oberflächenstrukturen kann die *tank-treading* Frequenz (Membranrotationsfrequenz) ermittelt werden. Die Kreisfrequenz ω_{TT} ist nach $\omega_{TT} = 2\pi/T$ definiert, wobei die Periodendauer T der Membranumdrehung von dem Gleichgewicht zwischen den angreifenden Scherkräften und der viskosen Dissipation durch die Membran und das innere Fluid abhängig ist. So wird mit Ausnahme sehr hoher Viskositätsverhältnisse die Membranbewegung mit zunehmender Viskosität der inneren Phase oder der Membran verlangsamt [80; 90; 192]. Die Rotationsfrequenz der Membran ist im Diagramm in Abbildung 103 in Abhängigkeit der Scherrate aufgetragen.

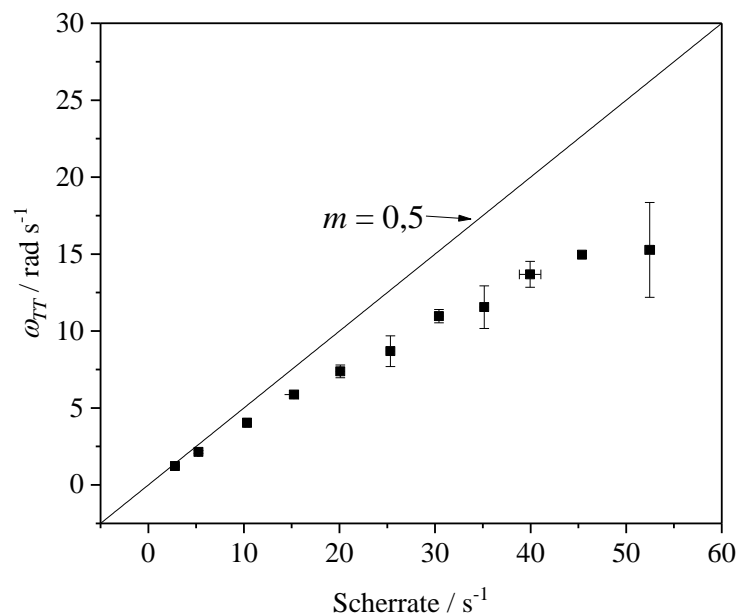


Abbildung 103: Gemittelte *tank-treading* Kreisfrequenzen ω_{TT} in Abhängigkeit der Scherrate. Die Steigung $m = 0,5$ illustriert einen theoretischen, linearen Verlauf.

Ähnlich wie bei den Polyamid-Kapseln von Walter [3 S. 84], wird nur bei niedrigen Scherraten ein linearer Verlauf nach $\dot{\gamma} \approx 2 \cdot \omega_{TT}$ gefunden. Die lineare Beziehung ist durch die Steigung $m = 0,5$ in der Abbildung 103 illustriert. Mit zunehmender Scherrate weicht die Kurve immer stärker vom linearen Verlauf ab. Diese Beobachtungen stimmen mit Yazdani, Kalluri und Bagchi [192] überein und werden mit stärker deformierten und gedehnten Kapselformen begründet [69]. Für die Umdrehung eines Membranelements wird folglich bei hohen Scherraten und Deformationen vergleichsweise mehr Zeit benötigt.

4.3.3.1.2 Relaxationsverhalten

Im Gegensatz zu den Chitosan- und OTS-Kapseln, kann bei Polyacrylamid-Kapseln ein Relaxationsverhalten beobachtet werden. Wenn die Scherrate auf 0 s^{-1} zurückgesetzt wird, relaxiert die Kapsel zeitlich verzögert in ihre ursprüngliche Form zurück (Abbildung 104). Die verbleibende Deformation von $D \approx 0,013$ (siehe Plateau in Abbildung 104) ist nicht auf plastische Deformationen, sondern auf die nicht-sphärische Grundform der Kapsel zurückzuführen.

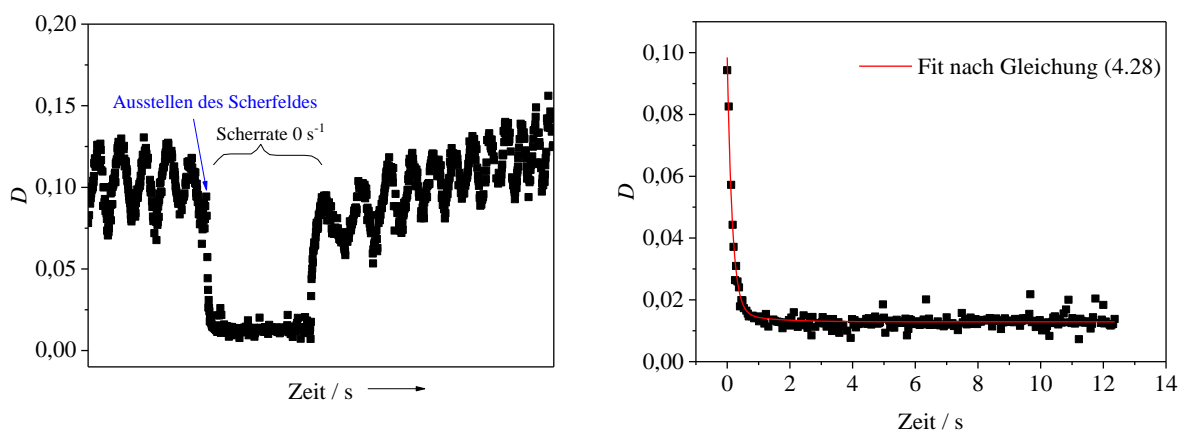


Abbildung 104: Relaxation einer Polyacrylamid-Kapsel im Scherfeld. Wenn das Scherfeld ausgestellt wird, resultiert eine typische Relaxationskurve (links). Die Relaxationskurve kann mittels eines exponentiellen Abfalls zweiter Ordnung angepasst werden (rechts).

Das Relaxationsverhalten der Kapseln hängt von den elastischen Eigenschaften und von der Dissipation in der Membran und im umgebenden Medium ab. Die Eigenschaft der Polyacrylamid-Membran kann vereinfacht mit Hilfe des Kelvin-Voigt-Modells für viskoelastische Festkörper beschrieben werden (s. Kapitel 2.2.2, S. 14), wobei die elastischen Eigenschaften (Scher- oder Young-Modul) [90; 91; 230; 231] durch die Feder und die Membranviskosität durch den Dämpfer repräsentiert wird. Separat kann die Feder nach Anlegen einer Spannung unmittelbar in den Ausgangszustand zurückkehren. Durch die Parallelschaltung mit dem Dämpfer-Element wird die Rückverformung der Feder gebremst, und das umso mehr, je größer die Membranviskosität oder je kleiner der Dehn- bzw. Schermodul ist. Polysiloxan- und Chitosan-Netzwerke zeigen ausgeprägte elastische Eigenschaften und relaxieren daher schnell in den Grundzustand zurück. Das Relaxationsverhalten kann deshalb nicht detektiert werden, weil die Relaxationszeit außerhalb des Auflösungsvermögens der Strömungszelle liegt ($< 0,04 \text{ s}$). Bei Polyacrylamid-Membranen ist die Membranviskosität vergleichsweise bzw. relativ zu den elastischen Eigenschaften groß, so dass Relaxationsphänomene beobachtet werden können. Dennoch sind die elastischen

Eigenschaften dominierend, was durch das steile Absinken der Deformation zu Beginn (Abbildung 104, rechts) impliziert wird.

- **Zweistufige Relaxation**

In den numerischen Studien von Gounley und Peng [231] wird gemäß dem Kelvin-Voigt-Modell³² ein exponentieller Abfall erster Ordnung für die Ermittlung der Relaxationszeit der Kapsel verwendet. Für die Polyacrylamid-Kapseln ist die Güte des Fits aber wesentlich besser, wenn ein exponentieller Abfall zweiter Ordnung an die Relaxationskurve angepasst wird ((4.28)).

$$y = y_0 + A_1 e^{(-x/\lambda_F)} + A_2 e^{(-x/\lambda_M)} \quad (4.28)$$

Der Achsenabschnitt y_0 repräsentiert hier den Taylor-Parameter D_0 , der in Abwesenheit von Scherkräften resultiert und der somit der Vordeformation der Kapsel entspricht. Die Parameter λ_F und λ_M drücken die Relaxationszeiten der Kapselform und der -membran aus. Die Bezeichnungen basieren auf der Arbeit von Barthès-Biesel und Rallison [63], die die beiden Relaxationszeiten auf die Deformation der globalen Form und der Dehnung der Oberfläche (*in-surface stretching*) zurückführen.

Das Vorhandensein von zwei Relaxationszeiten wurde schon von Engelhardt et al. [31] für Erythrozyten gefunden, die im elektrischen Feld deformiert wurden. In dieser Studie wurde das Relaxationsverhalten mittels des Burger-Modells (ein Kelvin-Voigt- und ein Maxwell-Element sind in Reihe geschaltet) charakterisiert, wobei jeweils eine Feder und ein Dämpfer dem Zytoskelett und der Lipid-Doppelschicht zugeordnet wurden. Die Relaxationszeiten lagen im Bereich von 0,1 s und 1 s. Auch Braunmüller beobachtete eine zweistufige Relaxation der Erythrozyten aus der Fallschirmform im Kapillarfluss in ihre bikonkave Ruheform [232]. Der Formrelaxation – die Relaxation in die bikonkave Form – folgte im Abstand von einigen Sekunden eine Rotationsrelaxation, bei der sich die Vertiefung über die Oberfläche des roten Blutkörperchens bewegte. In neueren Studien von Cordasco und Bagchi [233] und Gounley und Peng [230] wird ein Relaxationsprozess beobachtet, der aus drei Phasen besteht. Unmittelbar nach Ausstellen des Scherfeldes findet eine schnelle Kompression des Erythrozyten statt, wobei der Taylor-Parameter ein Minimum durchläuft. Anschließend folgt die Rückbildung in die bikonkave Form, die von der Rotation der Membran begleitet wird. Die

³² Für die Stabilität der numerischen Simulationen wird das Kelvin-Voigt-Modell modifiziert, indem ein Hooke-Element hinzugefügt wird. In diesem *linear solid model* ist ein Maxwell-Element parallel zu einer Feder geschaltet. Das Kelvin-Voigt-Modell wird annähernd erhalten, wenn die Hooke'sche Feder im Maxwell-Element sehr steif wird.

dritte Phase wird durch die abschließende Rotation der Membranelemente zur ursprünglichen Position bestimmt. Für Kapseln hingegen wird keine Kompression gefunden. Das Deformationsminimum entspricht dem Ruhezustand der Kapsel (Abbildung 104, vgl. Walter [3 S. 104]).

Für Kapseln mit ausgeprägter Membranviskosität postulierten Barthès-Biesel und Sgaier [64] ein Verhältnis der zwei Relaxationszeiten von β und 3β . Diese beiden Relaxationszeiten sind dabei auf die Deformationsarten Scherung und Dehnung zurückzuführen. Mikrokapseln mit dominierendem elastischen Verhalten, wie z. B. Polyamid-Kapseln [3 S. 103ff.], weisen einen Faktor von ungefähr zehn zwischen den Relaxationszeiten auf. Pozrikidis [68] formulierte dieses Verhältnis ausgehend von den Arbeiten von Brunn [234; 235] und Barthès-Biesel und Rallison [63] zu $\lambda_R = 12,1\eta_{ar}/Eh$ und $1,36\eta_{ar}/Eh$ (mit $Eh = E_s$ und der Relaxationszeit λ_R).

Ein Verhältnis von zehn stimmt annähernd mit den oben dargestellten Ergebnissen überein (λ_M/λ_F in Tabelle 17). Die Relaxationszeit der Form λ_F liegt dabei im Bereich von Millisekunden und die der Membran λ_M zwischen 1 s und 3 s.

Tabelle 17: Relaxationszeiten für drei verschiedene Polyacrylamid-Kapseln. Der Parameter D_{stop} kennzeichnet den Wert des Taylor-Parameters, bei dem das Scherfeld ausgestellt wurde. D_0 entspricht dem Taylor-Parameter der in Abwesenheit von Scherkräften erhalten wird. Die Form- und die Membranrelaxation λ_F und λ_M werden nach Gleichung (4.28) erhalten. Zusätzlich ist die Güte des exponentiellen Fits in R^2 angegeben.

Kapsel	Größe / μm	D_{stop}	D_0	λ_F / s	λ_M / s	λ_M / λ_F	Güte des Fits (R^2)
1	377	0,143	0,005	0,13	2,40	18	0,93
2	312	0,111	0,027	0,12	1,56	13	0,96
3	276	0,094	0,013	0,16	1,15	7	0,93

Anhand der Kameraaufnahmen in der Strömungszelle können die unterschiedlichen Relaxationsprozesse optisch verfolgt werden. Für Kapsel 1 in Tabelle 17 wurde eine Bildreihe erstellt. Die Kapselrelaxation beginnt bei Sekunde 0 s. Nach 6,16 s sind visuell keine Änderung der Oberflächenstruktur mehr zu erkennen. Für das Entspannen der Membran wird somit mindestens dieser Zeitraum benötigt. Die aus der Anpassung der Relaxationskurve erhaltene Relaxationszeit λ_M bestätigt den optischen Eindruck. Nach obiger Gleichung (4.28) ist für eine Zeit $t = x = 3\lambda_M = 7,2 \text{ s}$ die Membran zu 95 % relaxiert. Die Werte der optischen und der mathematischen Auswertung stimmen folglich im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut überein.

Die Relaxationszeiten schwanken leicht je nach Kapsel. Bei der Interpretation der Werte muss darauf geachtet werden, dass die Relaxation nicht aus einem Gleichgewicht heraus erfolgt. Die Deformation ändert sich wegen der Formoszillationen periodisch. Deshalb kann nicht

kontrolliert werden, bei welchem Taylor-Parameter D_{stop} das Scherfeld ausgestellt wird. Außerdem sind die Kapseln unterschiedlich vordeformiert und unterschiedlich groß. Die Größe konnte bei den Polyacrylamid-Kapseln nur schwer kontrolliert werden. Walter [3] stellte jedoch an Polyamid-Kapseln fest, dass die Größe der Kapsel Einfluss auf das Relaxationsverhalten hat. Kleinere Kapseln relaxieren demnach schneller als große.

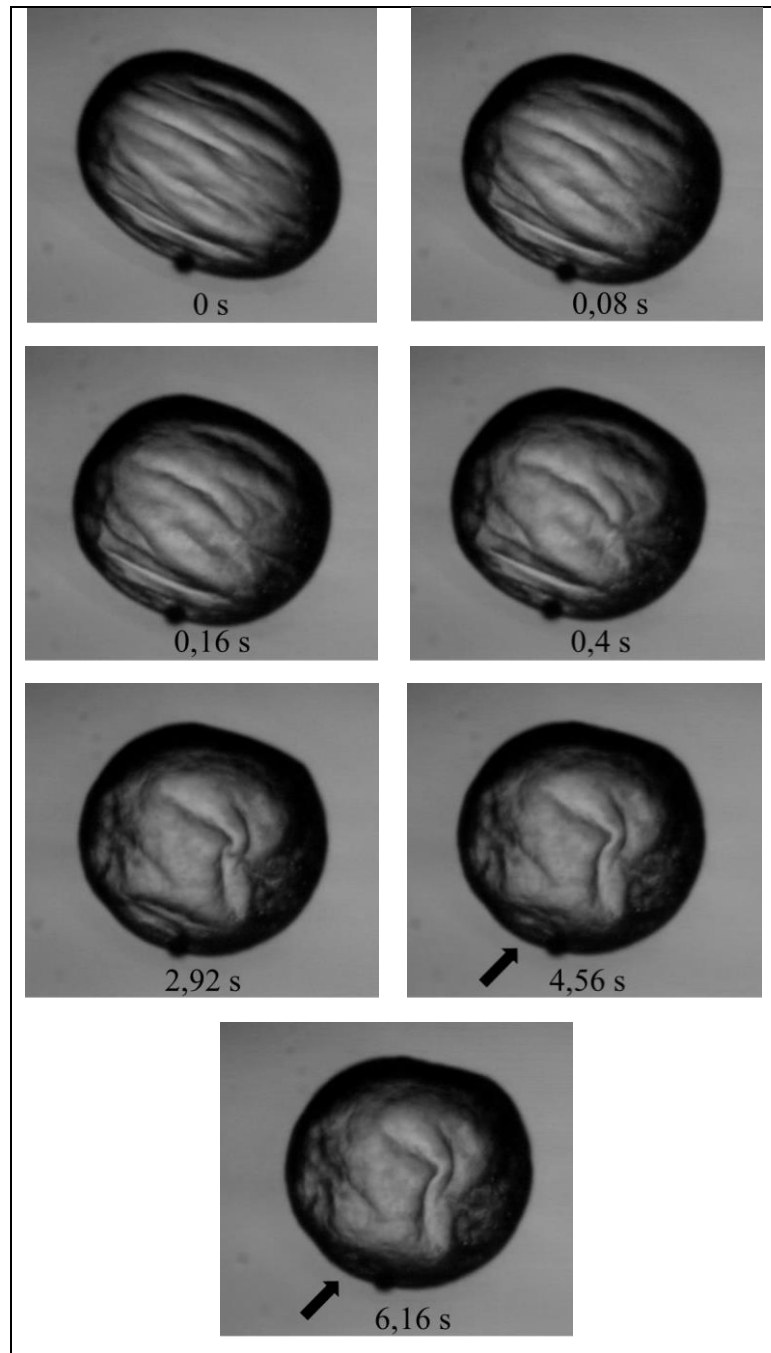


Abbildung 105: Aufnahmen in der Strömungszelle, die die Form- und Membranrelaxation der Polyacrylamid-Kapsel zeigen. Die schwarzen Pfeile weisen auf einen Teil der Kapsel, der sehr langsam relaxiert.

4.3.3.1.3 Membranviskosität

Der asymptotische Kurvenverlauf der Deformation lässt auf eine signifikante Membranviskosität schließen. Anlehnend an die Arbeiten von Loubens et al. [73] wird die Größe der Membranviskosität abgeschätzt. Loubens et al. untersuchten Mikrokapseln aus humanem Serumalbumin in Kapillarströmungen. Basierend auf den Studien von Yazdani und Bagchi [90] und Barthès-Biesel und Sgaier [64], ermittelten sie die Membranviskosität durch Analyse der *tank-treading* Frequenz und des Deformationsverlaufs. Eine wichtige Kenngröße ist dabei die dimensionslose Boussinesq-Zahl Bq ((4.29)).

$$Bq = \frac{\eta_s}{\eta_a r} \quad (4.29)$$

Loubens et al. rechnen im Gegensatz zu Barthès-Biesel und Sgaier nicht mit dem Young-Modul E_s , sondern mit dem Schermodul μ , der aus Gleichung (4.12) erhalten wird. Für Polyacrylamid-Kapseln beträgt der Schermodul $\mu = 0,011 \text{ N m}^{-1}$ ($1/3 E_s$). Das von Barthès-Biesel und Sgaier eingeführte Verhältnis β steht mit der Boussinesq-Zahl und der Kapillarzah $Ca_s = \eta_a \dot{\gamma} r / \mu$ nach Gleichung (4.30) in Zusammenhang.

$$\beta = \frac{\eta_s \dot{\gamma}}{\mu} = Bq Ca_s \quad (4.30)$$

Durch Ersetzen des Young-Moduls durch den Schermodul ist β dreimal so groß wie die von Barthès-Biesel und Sgaier definierte Zahl (vgl. Gleichung (2.52), S. 32). Für moderate Werte von β kann der Deformationsverlauf einer Kapsel nach Gleichung (4.31) beschrieben werden [73].

$$D = \frac{25}{12} Ca_s \left(\frac{1 + \left(\frac{2}{5}\beta\right)^2}{(1 + \beta^2) \left(1 + \left(\frac{1}{3}\beta\right)^2\right)} \right)^{1/2} \quad (4.31)$$

Um die Membranviskosität abzuschätzen, wird der Verlauf des Taylor-Parameters der Polyacrylamid-Kapseln mit Deformationsverläufen für verschiedene Boussinesq-Nummern verglichen. Die Auswertung erfolgt mit der „Kapsel 1“ aus Tabelle 17, weil diese Mikrokapsel bis zu einer vergleichsweise hohen Scherrate gemessen werden konnte. Die Auftragung ist in Abbildung 106 zu sehen.

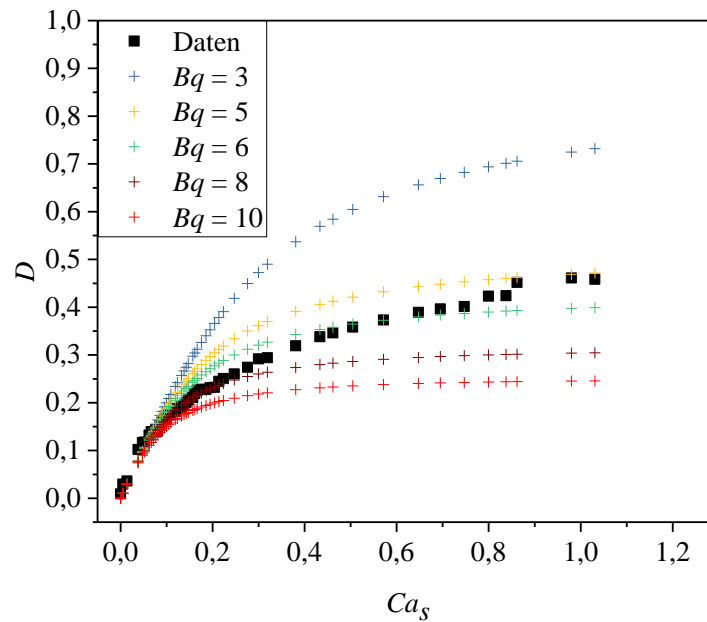


Abbildung 106: Vergleich des Deformationsverlaufs einer Polyacrylamid-Kapsel für verschiedene Werte der Boussinesq-Nummer.

Der Deformationsverlauf der Polyacrylamid-Kapsel stimmt am ehesten mit einer Boussinesq-Nummer von $Bq = 6$ (grün +) überein. Für $Bq = 8$ wird zwar der Verlauf von D bis zu einer Kapillanzahl von $Ca_s = 0,2$ besser beschrieben, die Kurve weicht jedoch für höhere Ca_s -Werte stark von den experimentellen Daten ab. Für eine Boussinesq-Nummer von $Bq = 6$, einem Radius von $r = 188 \mu\text{m}$ und einer Viskosität von $\eta_a = 1,08 \text{ Pa s}$ wird nach Gleichung (4.29) eine Membranviskosität von $\eta_s = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ N s m}^{-1}$ erhalten³³.

Dieser Wert wird anhand der Relaxationszeit λ_F überprüft, die für Kapsel 1 $\lambda_F = 0,13 \text{ s}$ beträgt (s. Tabelle 17, S. 176). Nach Braunmüller [232 S. 90] kann die Formrelaxation nach Gleichung (4.32) ermittelt werden. Bei der Berechnung der Formrelaxationszeit wird der Einfluss der Biegesteifigkeit ignoriert, weil diese mit $E_B \approx 10^{-15} \text{ N m}$ [199] im Vergleich zum Schermodul vernachlässigbar klein ist.

$$\lambda_F = \frac{\eta_s + \eta_a r}{\mu} \quad (4.32)$$

Nach Einsetzen obiger Werte in Gleichung (4.32) resultiert wiederum eine Relaxationszeit von $\lambda_F = 0,13 \text{ s}$ (mit Abweichungen in der dritten Nachkommastelle), die hervorragend mit dem Ergebnis aus dem exponentiellen Fit übereinstimmt.

³³ Bei der Berechnung wird eine scherratenunabhängige Membranviskosität angenommen.

4.3.3.2 Vernetzung mit Glutaraldehyd

Die PAAm^h-Kapseln, die mit Glutaraldehyd als Vernetzer synthetisiert wurden, wurden in Abhängigkeit der Polymerisationszeit untersucht. Obwohl die Achsenverhältnisse zum Teil $B/L = 0,99$ betragen, werden stets Form- und Winkeloszillationen beobachtet. Repräsentative Kurvenverläufe des Taylor-Parameters und des Orientierungswinkels sind in Abbildung 107 zu sehen.

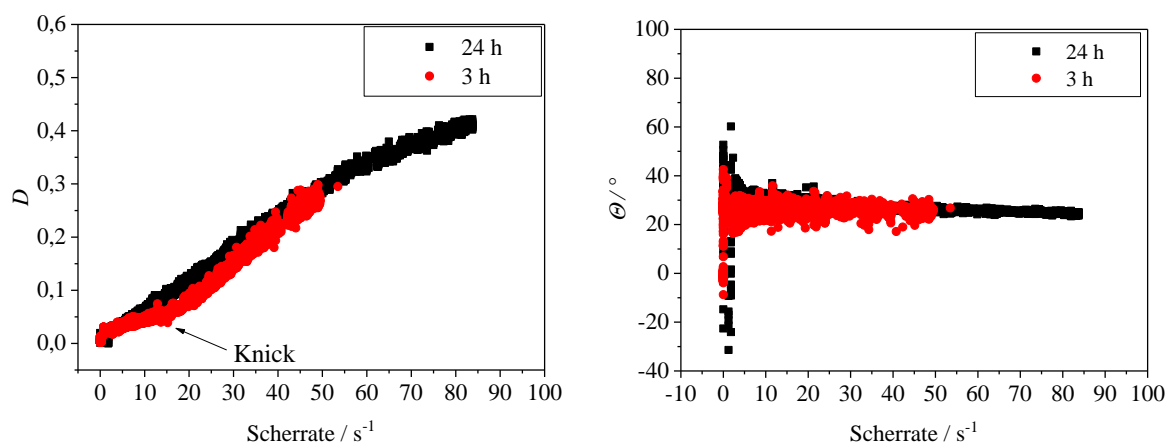


Abbildung 107: Verlauf des Taylor-Parameter D (links) und des Orientierungswinkels θ für Polyacrylamid-Kapseln bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten.

Es ist auffällig, dass sich das Deformationsverhalten wie bei den Chitosan-Kapseln mit zunehmender Polymerisationszeit verändert. Die Deformationskurve der Kapsel, die drei Stunden polymerisiert worden ist, zeigt einen Knick, der auf das Eintreten irreversibler Strukturveränderungen hinweist und der auch bei Deformationskurven von nicht-sphärischen Polysiloxan- und Chitosan-Kapseln detektiert wurde. Das Auftreten der irreversiblen Deformationen bei $D \approx 0,06$ korreliert sehr gut mit der Grenze des LVE-Bereichs, der für die Scherung der ebenen Membran $\gamma = 0,1$ (Tabelle 13, S. 158) und für die Dehnung $\varepsilon_D = 0,05$ beträgt (umgerechnet nach den Gleichungen (4.22) und (4.23)). Wie bei den PAAm^h-Kapseln, die mit SDC vernetzt wurden, konnten diese Mikrokapseln durch zunehmendes „unruhiges Verhalten“ nur bis Scherrate $50 s^{-1}$ gehalten werden. Wann und ob diese Kapseln brechen, konnte daher nicht ermittelt werden.

Die Kapseln, die 24 Stunden polymerisiert worden sind, konnten bis zu einer maximalen Scherrate von ca. $100 s^{-1}$ gemessen werden. Sie brechen nicht und weisen auch keinen signifikanten Knick in der Deformationskurve auf, der auf irreversible Deformationen schließen lässt. Es wird im Gegenteil bei einer erneuten Messung der Kapsel ein identischer Kurvenverlauf festgestellt (ohne Abb.). Selbst Oberflächenstrukturen wie dickere Membranstellen (s. nochmals Abbildung 98) bleiben erhalten. Die Schlussfolgerung liegt nahe,

dass trotz Überschreiten des LVE-Bereichs, keine Strukturveränderungen stattgefunden haben. Diese Kapseln lassen sich demnach über einen größeren Bereich reversibel deformieren, als aus den Ergebnissen des Oszillationsamplitudentests an den ebenen Grenzflächen geschlossen werden kann (Abbildung 91, links, S. 159). Ähnlich wie bei den Chitosan-Kapseln (vgl. Abbildung 77, S. 137) flacht die Deformationskurve bei hohen Scherraten ab. Im Gegensatz zu den PAAm^h-Kapsel nach drei Stunden Polymerisationszeit, lassen sich die PAAm^h-Kapseln nach 24 Stunden Polymerisationszeit anfänglich leichter deformieren. Dieses Deformationsverhalten spiegelt sich auch in der Größe des Elastizitätsmoduls wider, der nach Gleichung (4.3) berechnet wurde (Tabelle 18).

Tabelle 18: Ergebnisse der Young-Moduln für Polyacrylamid-Kapseln nach verschiedenen Polymerisationszeiten, die mit Glutaraldehyd vernetzt wurden.

Polymerisationszeit / Stunden	$E_s / \text{N m}^{-1}$
1	$0,20 \pm 0,10$
3	$0,40 \pm 0,11$
24	$0,21 \pm 0,01$

Der Young-Modul nimmt zunächst mit fortschreitender Polymerisationszeit zu, wird aber bei sehr hohen Polymerisationszeiten wieder kleiner. Möglicherweise haben sich hier reversible Bindungen gelöst. Wie aus dem Deformationsverlauf im Scherfeld zu erkennen ist, sind die Kapselmembranen nach 24 Stunden Polymerisationszeit flexibler und stabiler.

Die resultierenden Elastizitätsmoduln sind wiederum um ein Vielfaches höher als die Speichermoduln (Tabelle 13, S. 158) und lassen sich nicht mit Gleichung (4.11) in Einklang bringen. Zur Überprüfung der Ergebnisse, wurden daher Messungen im Zentrifugalfeld durchgeführt. Nach einer Stunde Polymerisationszeit wird ein Young-Modul von $E_s = (0,16 \pm 0,01) \text{ N m}^{-1}$ erhalten. Der Wert wurde aus dem Deformationsverlauf der Kapseln in Abhängigkeit der Zentrifugalkraft nach Gleichung (2.68) ermittelt, wobei eine feste Poisson-Zahl von $\nu_s = 0,5$ angenommen wurde (Anhang 15). Der E-Modul ist zwar etwas geringer als der nach einer Stunde Polymerisationszeit erhaltene Wert aus den Messungen im Scherfeld, die Polymerisation der Kapsel wurde aber ohne Zusatz von SHS durchgeführt. Wie aus den 2D-scherrheologischen Messungen an ebenen Grenzflächen bekannt ist, werden ohne die Zugabe des Tensids niedrigere elastische Moduln erhalten. Die Resultate aus dem Scher- und Zentrifugalfeld stimmen folglich sehr gut miteinander überein.

Im Gegensatz zum Deformationsverhalten, hat die Polymerisationszeit keinen Einfluss auf das Orientierungsverhalten. Die Kurvenverläufe des Neigungswinkels θ sind nahezu identisch

(Abbildung 107, rechts). Die Kapseln nehmen mit zunehmender Scherrate eine konstante Orientierung von etwa 30° ein.

Wie zu Beginn erwähnt, werden stets Form- und Winkeloszillationen beobachtet, obwohl die Kapseln nahezu sphärisch sind. Die Oszillationen werden hier durch die Inhomogenität der Membranen, z. B. durch lokal unterschiedliche Dicken, hervorgerufen. In Abbildung 108 sind die Achsenlängen in Abhängigkeit der Zeit mit zunehmender Scherrate zu sehen. Abbildung 108 (rechts) zeigt den durch das schwarze Kästchen gekennzeichneten Ausschnitt.

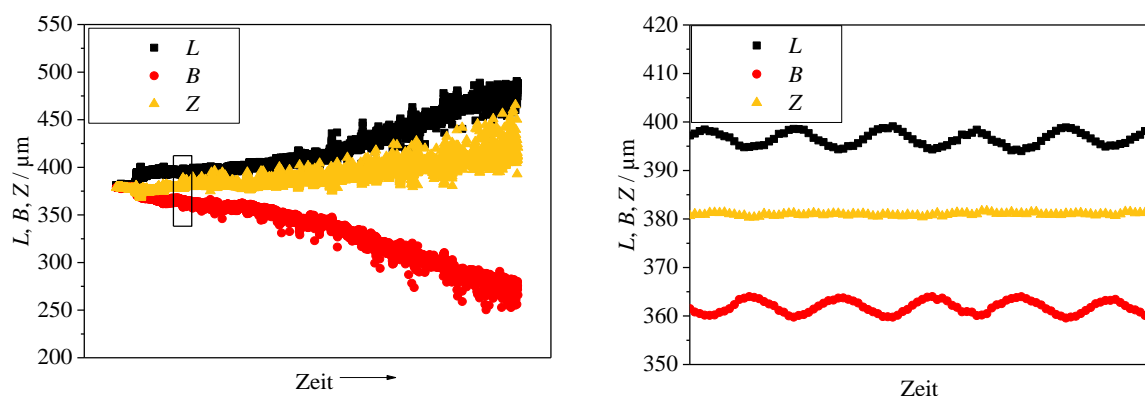


Abbildung 108: Zeitliche Veränderung der Achsenlängen mit zunehmender Scherrate (links) und Oszillationen der Achsen L und B (rechts).

Taumbewegungen werden nur für Kapseln mit sehr kleinen Achsenverhältnissen beobachtet (Abbildung 109). Diese nicht-sphärischen Mikrokapseln sind durch Koaleszenz zweier Kapseln entstanden und wurden im Scherfeld gemessen.

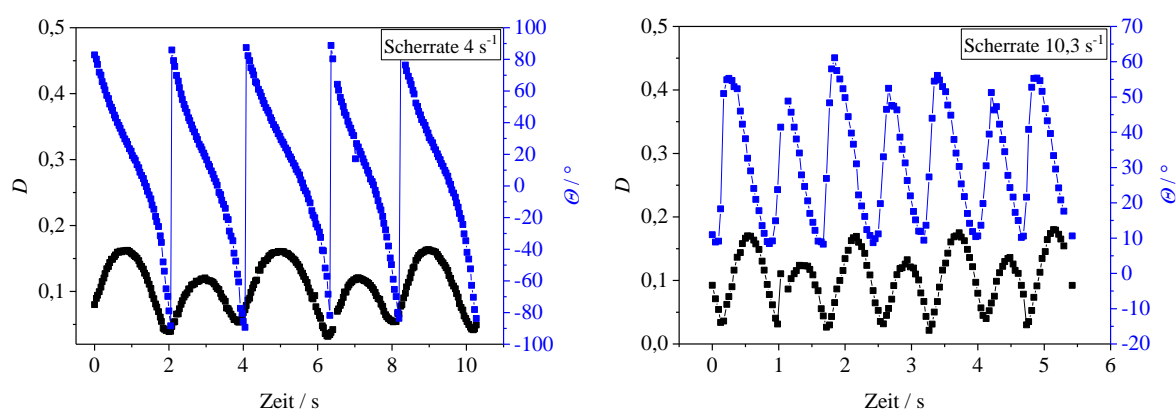


Abbildung 109: Taumel- (links) und Schwingungsbewegungen einer mit Glutaraldehyd vernetzten Polyacrylamid-Kapseln bei einem Achsenverhältnis von $B/L = 0,8$.

Es werden wiederum Formoszillationen mit unterschiedlichen Amplituden detektiert (vgl. Chitosan- und Polysiloxan-Kapseln). Im Gegensatz zu den Polysiloxan-Kapseln weisen auch die Form- und Winkeloszillationen im SW-Bereich abwechselnd große und kleine Amplituden

auf. Wie im Abschnitt 4.2.3.3 (S. 141 ff.) erörtert, wird diese Eigenart durch die asymmetrische Form der Kapsel verursacht (Abbildung 110), wodurch gegenüberliegende Membranelemente nicht äquivalent sind.

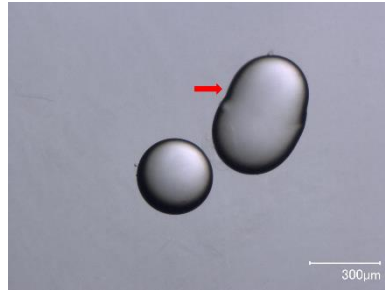


Abbildung 110: Aufnahme unter dem Mikroskop. Die mit dem roten Pfeil gekennzeichnete Kapsel wurde im Scherfeld gemessen und zeigt die in Abbildung 109 dargestellten Taumel- und Schwingungsbewegungen.

Der Übergang vom Taumeln ins Schwingen und umgekehrt, ist reversibel. Dies kann durch einen Test belegt werden, bei dem die Scherrate bis zum Erreichen des Schwingungsbereichs erhöht und anschließend wieder gesenkt wird (Abbildung 111). Die kritischen Scherraten für den Übergang von TU nach SW (orangene 1 in Abbildung 111) mit zunehmender Scherrate, $\dot{\gamma}_c^+$, und von SW nach TU (orangene 2 in Abbildung 111) mit abnehmender Scherrate, $\dot{\gamma}_c^-$, sind gleich und liegen jeweils bei $\dot{\gamma}_c^+ = \dot{\gamma}_c^- = 8,5 \text{ s}^{-1}$. Der sehr kleine Übergangsbereich wird vernachlässigt.

Für Erythrozyten ist die kritische Scherrate $\dot{\gamma}_c^+$ stets größer als $\dot{\gamma}_c^-$ [77]. Allerdings beobachteten Dupire et al. [77] auch unterschiedliche Übergangsmodi. Der Übergang vom Schwingen ins Taumeln mit abnehmender Scherrate erfolgte über das in Kapitel 4.1.3.4.2 diskutierte *intermittent regime* mit abwechselnden Taumel- und Schwingungsbewegungen. Wenn die Scherrate erhöht wird, erfolgt der Übergang vom Taumeln ins Schwingen über das *rolling*. Hierbei ändert sich zwischenzeitlich die Ausrichtung der Erythrozyten.

Bei erneuter Erhöhung der Scherrate wird auch für die Polyacrylamid-Kapsel eine höhere kritische Scherrate von $\dot{\gamma}_c^+ = 10,1 \text{ s}^{-1}$ verzeichnet (orangene 3 in Abbildung 111). Ob die Kapsel hier analog zu einem Erythrozyten zwischenzeitlich ins *rolling* übergeht, kann nicht beobachtet werden. Die Differenz zum Übergang (1) kann auch auf irreversible Strukturveränderungen der Membran zurückzuführen sein.

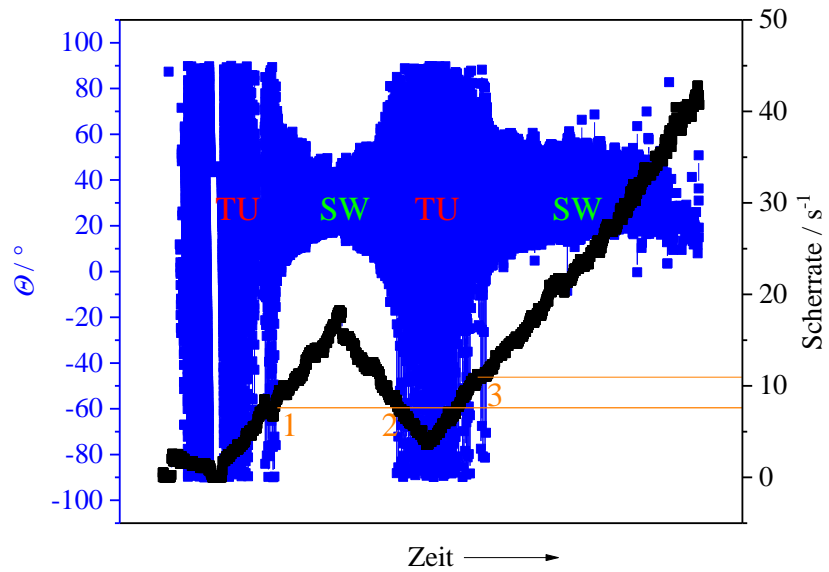


Abbildung 111: Verlauf des Orientierungswinkels und der Scherrate als Funktion der Zeit. Die Übergänge vom Taumbereich (TU) ins Schwingen (SW) sind durch die orangenen Ziffern 1, 2 und 3 gekennzeichnet.

4.4 Vergleich des Deformations- und Orientierungsverhaltens der Mikrokapselformen

Abhängig von der Kapselmembran, der Polymerisationszeit und dem Achsenverhältnis der Mikrokapselformen wird ein unterschiedliches Deformationsverhalten gefunden. In Abbildung 112 sind beispielhafte Deformationsverläufe in Abhängigkeit der Scherrate und der Kapillarnzahl für die verschiedenen Mikrokapselformen dargestellt.

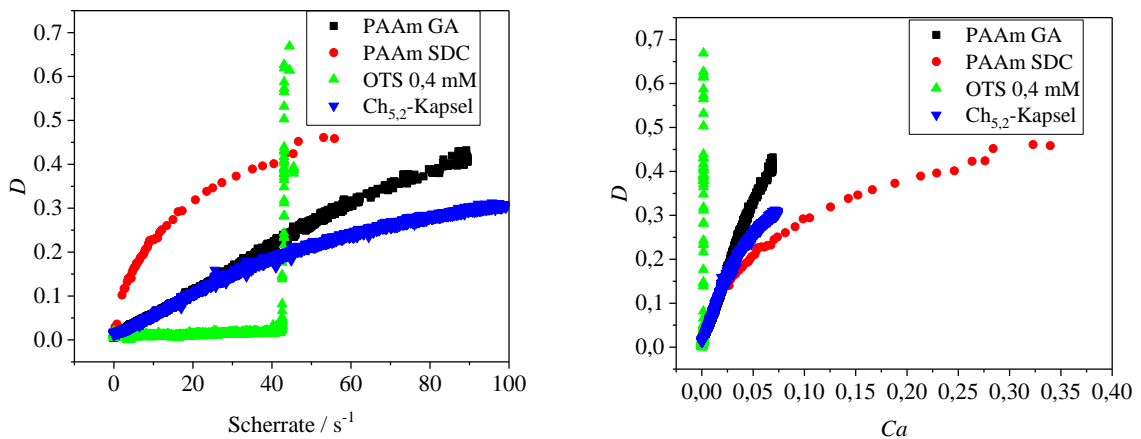


Abbildung 112: Repräsentative Kurvenverläufe des Taylorparameters D in Abhängigkeit der Scherrate (links) und der Kapillarnzahl (rechts) für verschiedene Mikrokapselformen.

Polysiloxan- sowie Chitosan-Kapseln, die bei einem pH-Wert von 5,6 synthetisiert wurden, weisen die größten Young-Moduln von $E_s = 1,5-3,0 \text{ N m}^{-1}$ bzw. $E_s = 1,0-1,4 \text{ N m}^{-1}$ auf und lassen sich im Scherfeld nur schwer deformieren. Im Gegensatz zu den Chitosan-Kapseln brechen Polysiloxan-Kapseln bei höheren Scherraten. Der Bruchmechanismus hängt dabei von der anfänglichen Form der Kapsel ab. Der Bruch quasi-sphärischer Kapseln erfolgt abrupt, während nicht-sphärische Kapseln durch Abschnüren eines Fragments der langgezogenen Kapsel brechen.

Die mit Glutaraldehyd vernetzten Polyacrylamid-Kapseln und die Chitosan-Kapseln, die bei einem pH-Wert von 5,2 hergestellt wurden, zeigen ähnliche Eigenschaften. Die Elastizitätsmoduln liegen im selben Bereich bei $E_s = 0,2-0,4 \text{ N m}^{-1}$ für Polyacrylamid und bei $E_s = 0,2 \text{ N m}^{-1}$ für Chitosan. Beiden ist gemeinsam, dass sich die Deformationseigenschaften nach langen Polymerisationszeiten ändern. Es werden keine Brüche mehr beobachtet, sondern ein mehr oder weniger ausgeprägter asymptotischer Kurvenverlauf des Taylor-Parameters. Diese Besonderheit wird zum einen auf die Quellbarkeit des Polymermaterials und zum anderen auf die Reversibilität der Glutaraldehydbindungen zurückgeführt, wodurch sich die Bindungsstruktur im Laufe der Polymerisation ändern kann.

Die niedrigsten Young-Moduln werden für Polyacrylamid-Mikrokapselformen erhalten, die mit Sebacinäuredichlorid vernetzt wurden. Sie betragen für das hochmolekulare PAAm^h

$E_s = 0,03 \text{ N m}^{-1}$. Nach einem anfänglich starken Anstieg strebt auch hier der Taylor-Parameter D einem asymptotischen Wert entgegen.

Das Orientierungsverhalten quasi-sphärischer Kapsel sieht sehr ähnlich aus. Unabhängig vom Membranmaterial wird mit zunehmender Scherrate ein Neigungswinkel von ca. 30° erreicht. Das Orientierungsverhalten nicht-sphärischer Mikrokapseln ist wesentlich komplexer und hängt wie das der sphärischen Kapseln von dem Viskositätsverhältnis λ ab. In Anlehnung an die Arbeiten von Kessler et al. [88] und Bagchi und Kalluri [70] wird ein Phasendiagramm erstellt, in dem die kritischen Scherraten für die Übergänge vom Taumeln in den Übergangsbereich (TU \rightarrow IR) und vom Übergangsbereich in das Schwingen (IR \rightarrow SW) als Funktion von λ dargestellt sind. Es werden nur die Polysiloxan- und die bei einem pH-Wert von 5,6 synthetisierten Chitosan-Kapseln zur Analyse herangezogen, weil diese Mikrokapseln alle drei Bewegungsmodi durchlaufen. Die roten Datenpunkte in Abbildung 113 kennzeichnen das Ende des TU-Bereichs, die blauen die mittlere Scherrate des IR-Bereichs und die orangenen den Anfang des SW-Bereichs. Es war leider nicht möglich, analog zu Bagchi und Kalluri oder Kessler et al. die kritischen Kapillarzahlen als Funktion von λ aufzutragen, weil die Bestimmung der Elastizitätsmoduln der hochviskosen OTS-Kapseln nicht durchzuführen war. Es wurden keine sphärischen Kapseln erhalten, die mit der Theorie von Barthès-Biesel ausgewertet werden konnten. Des Weiteren variiert auch das Achsenverhältnis von Kapsel zu Kapsel, was ein Grund für die teilweisen großen Fehler ist.

Wie in Abbildung 113 zu sehen, nehmen die kritischen Scherraten mit zunehmendem Viskositätsverhältnis ab. Die Übergänge erfolgen also für hochviskose Kapseln früher. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu theoretischen und numerischen Studien. Das gegenläufige Verhalten kann durch veränderte Membraneigenschaften erklärt werden. Die hohe Viskosität der inneren Phase behindert die Polymerisation der Membranen sehr stark, so dass z. B. niedrigere Elastizitätsmoduln oder Biegesteifigkeiten resultieren. Für die Polysiloxan-Kapseln musste die OTS-Konzentration für das SB 60-Gemisch wie bei Koleva [44] sogar auf 55 mM erhöht werden. An der ebenen Grenzfläche resultiert trotz der hohen Konzentration ein Speichermodul von nur $0,33 \text{ N m}^{-1}$, der im Vergleich zu der niederviskosen Ölphase aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol ($\lambda = 0,001$) kleiner ist ($\mu' = 0,43 \text{ N m}^{-1}$ bei $c = 0,4 \text{ mM}$). Um ein noch höheres Viskositätsverhältnis zu erzielen, um z. B. den physiologischen Wert für Erythrozyten von $\lambda = 5-10$ [80] zu erhalten, müsste das untersuchte System geändert und andere Öl- und Wasserphasen verwendet werden. In diesen experimentellen Arbeiten war es nicht möglich, das Viskositätsverhältnis unabhängig von den anderen Parametern zu variieren.

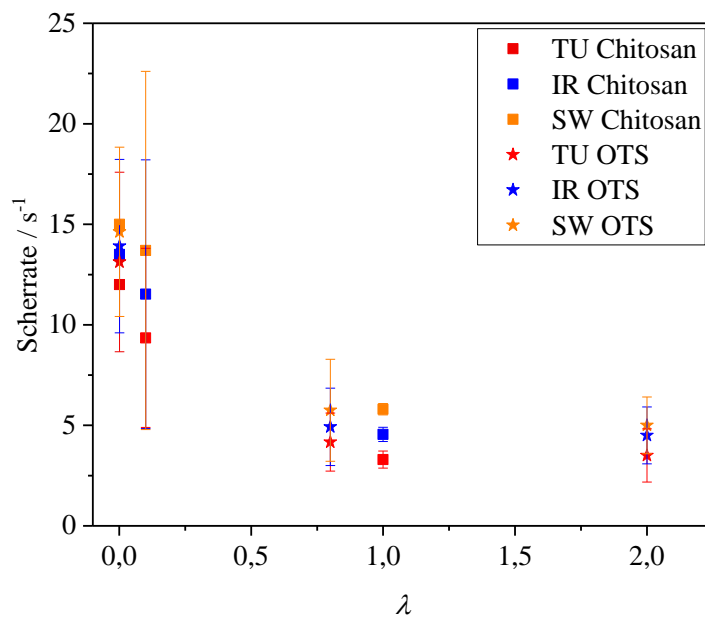


Abbildung 113: Kritische Scherraten für die Übergänge der Bewegungsmodi in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses λ . Für die hochviskosen OTS-Kapseln (Sterne) wurde eine innere Phase aus 60 Gew-% SB in pX/TCB verwendet (s. Experimentelles). Die Kapseln wurden in reinem Glycerin ($\lambda = 0,8$) und in einer wässrigen Glycerin-Lösung von 95 Vol-% ($\lambda = 2$) gemessen. Für die hochviskosen Chitosan-Kapseln wurden innere Phasen von 50 Gew-% SB in pX ($\lambda = 0,1$) und 60 Gew-% SB in pX ($\lambda = 1$) verwendet. Die Messung im Scherfeld erfolgte für die Chitosan-Kapseln stets in reinem Glycerin.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden mittels Grenzflächenpolymerisation ölgefüllte Mikrokapseln mit verschiedenen dünnen Polymermembranen hergestellt und im Scherfeld hinsichtlich auf ihr Deformations- und Orientierungsverhalten untersucht. Durch 2D-scherrheologische Messungen an den ebenen Netzwerken konnten die Polymerisationszeiten, die Vernetzungsarten und der linear viskoelastische Bereich abgeschätzt werden. Die Experimente dienten der Grundlagenforschung für industrielle Anwendungen und als Modell für das Proteinskelett von Erythrozyten.

Die Synthese der Polysiloxan-Netzwerke erfolgte durch basenkatalytische Hydrolyse mit anschließender Polykondensation von n-Octadecyltrichlorsilan an der Öl-Wasser-Grenzfläche. Das Polysaccharid Chitosan wurde bei leicht sauren pH-Werten über die Amingruppen mit Glutaraldehyd vernetzt. Die Polyacrylamide mussten zunächst durch radikalische Copolymerisation von Acrylamid und N-(3-Aminopropyl)methacrylamid hergestellt werden. Für die Synthese wurden zwei unterschiedliche Monomerverhältnisse von 9:1 und 1:1 gewählt. Durch Zugabe des Tensids Natriumhexadecylsulfat wurde die Grenzflächenaktivität des Polymers erhöht, wodurch die Quervernetzung an der Öl-Wasser-Grenzfläche mit Sebacinsäuredichlorid und Glutaraldehyd gewährleistet werden konnte.

Für die Auswertung des scherratenabhängigen Deformationsverlaufs und die Berechnung der Young-Moduln wurde die Theorie von Barthès-Biesel herangezogen, die für anfänglich sphärische Kapseln und im Bereich kleiner Deformationen gültig ist. Mit wenigen Ausnahmen bei langen Polymerisationszeiten, wurden im Allgemeinen gute Übereinstimmungen mit der Theorie gefunden. Die ermittelten Young-Moduln konnten durch Messungen im Zentrifugalfeld bestätigt werden. Die Mikrokapseln mit dicht vernetzten Polysiloxan- und Chitosan-Membranen wurden in externen Feldern nur geringfügig deformiert. Chitosan-Kapseln waren dabei flexibler und stabiler gegenüber Brüchen. Polyacrylamid-Kapseln hingegen konnten schon mit geringem Kraftaufwand deformiert werden.

Die Membrandicken konnten mittels Transmissionselektronenmikroskopie und der Faltenanalyse von hängenden Kapseln bestimmt werden. Während die Schichtdicken der Chitosan- und Polyacrylamid-Kapseln im einstelligen Nanometerbereich lagen, wiesen die Polysiloxan-Kapseln Membrandicken von 130 nm bis zu einigen hundert Nanometern auf.

Das Orientierungsverhalten der Mikrokapseln hing von ihrer anfänglichen Form ab. Während sphärische Kapseln eine stationäre Orientierung einnahmen und sich mit zunehmender Scherrate streckten und weiter in Richtung der Strömungslinien neigten, wurden bei nicht-sphärischen Kapseln Oszillationen beobachtet. Bei niedrigen Scherraten drehten sich die Mikrokapseln um ihre eigene Achse – sie taumelten – und bei hohen Scherraten rotierte die Membran um das Innere. Die Membranrotation wurde dabei von einem Auf- und Abschwingen der Kapsel begleitet. Der Übergangsbereich zwischen diesen Bewegungen war von starken Formoszillationen geprägt. Mit Ausnahme dieser Art des Übergangsbereichs, wird dieses Orientierungsverhalten auch für Erythrozyten beobachtet.

Membranfaltung zeigten neben Polyacrylamid-Kapseln, die bereits im Ruhezustand eine stark geknitterte Membran aufwiesen, nur Polysiloxan-Kapseln, die mit organischen Lösungsmitteln mittleren Wassergehalts hergestellt wurden. Diese Eigentümlichkeit wurde auf die vom Wassergehalt abhängigen unterschiedlichen Wachstumsmechanismen mit den einhergehenden veränderten Membraneigenschaften (z. B. Biegesteifigkeit) der Polysiloxan-Schicht begründet.

Die Reproduzierbarkeit erwies sich besonders für die Polyacrylamid-Netzwerke als sehr schwierig, weil bereits durch die radikalische Polymerisation die Eigenschaften des linearen Polymers variierten. Bei der Synthese von Polysiloxan-Kapseln musste gründlich auf den Wassergehalt der Ölphasen geachtet werden. In Hinsicht auf industrielle Anwendungen muss daher die Reproduzierbarkeit verbessert werden. Darüber hinaus müssen die organischen Lösungsmittel durch biokompatible Substanzen ausgetauscht und die Permeabilität der Membranen geprüft werden. Ferner war eine Variation des Viskositätsverhältnisses ohne Änderung der elastischen Parameter nicht möglich. So konnten die für Erythrozyten relevanten physiologischen Bedingungen nicht erfüllt werden. Dennoch wurden viele Gemeinsamkeiten zwischen Mikrokapseln und roten Blutkörperchen gefunden, deren komplexes Fließverhalten durch die Kombination der Deformierbarkeit, der Orientierung und der Membranrotation bestimmt wird. Um das Modellsystem weiter an die realen Bedingungen anzupassen, ist eine Verkleinerung der Kapselgröße, die Anpassung des Viskositätsverhältnisses sowie die Untersuchung der Wechselwirkung mit benachbarten Partikeln nötig. Die Modellsysteme – bestehend aus Mikrokapseln oder Vesikeln – sind wichtig, um spezifische Eigenschaften den unterschiedlichen Bestandteilen der Erythrozyten-Membran zuschreiben zu können. Zuletzt sind die Experimente notwendig, um bestehende Theorien zu bestätigen oder zu widerlegen und auf der anderen Seite Denkansätze für neue Theorien zu schaffen.

Summary and Outlook

In the scope of this study the deformation and orientation behaviour of various microcapsules was investigated in simple shear flow. The oil-filled microcapsules exhibited different thin polymer layers which were synthesized via interfacial polymerisation. By means of 2D-shear rheology measurements the polymerisation time, the type of network and the linear-viscoelastic regime of the flat membranes were determined. These experiments served as the research basis for industrial application and as model systems for erythrocytes.

The polysiloxane networks were produced through base catalysed hydrolysis followed by polycondensation of *n*-octadecyltrichlorosilane at the oil-water interface. The polysaccharide chitosan was cross-linked with glutaraldehyde at slightly acidic pH-values. Before cross-linking polyacrylamide, it was necessary to synthesize the linear polymer via radical copolymerization of acrylamide and N-(3-Aminopropyl)methacrylamide. For synthesis, two monomer compositions of 9:1 and 1:1 were chosen. By adding the surfactant sodium hexadecyl sulfate the surface activity of the polymer was raised, thereby ensuring cross-linking at the oil-water interface with sebacoyl chloride and glutaraldehyde.

The analysis of the deformation behaviour and the calculation of the Young's modulus were performed by applying the Barthès-Biesel's theory regarding initially spherical capsules and small deformations thereof. Except for long polymerisation times, the results closely agree with the model. The calculated Young's moduli were verified by experiments in a centrifugal field. The microcapsules with densely cross-linked polysiloxane and chitosan networks were only slightly deformed in external fields. In comparison to polysiloxane capsules, chitosan capsules were more flexible and resistant to breaking. Polyacrylamide capsules were, however, easily deformed at low shear rates.

The membrane thicknesses were determined by means of transmission electron microscopy and wrinkling analysis of pendant capsules. Whereas the layer thicknesses of polyacrylamide and chitosan capsules were in the range of a few nanometres, polysiloxane membranes were 130 nm to a few hundred nanometres thick.

The orientation behaviour of the microcapsules was dependent upon their initial shape. Spherical capsules reached a stationary orientation; with increasing shear rate the capsule was elongated and tended to align with the streamlines. However, non-spherical capsules showed oscillations. At low shear rates the microcapsule rotated around its axis – in essence, tumbling–

and at high shear rates the capsule's membrane rotated around the interior; this rotation was accompanied by an up-and-down motion of the capsule itself (swinging). Between these types of movement a transition area existed, which was affected by strong shape oscillations and in which the capsule instantaneously reached a spherical shape preventing it from a complete tumbling motion. Except for this type of transition area, this orientation behaviour was observed for erythrocytes as well.

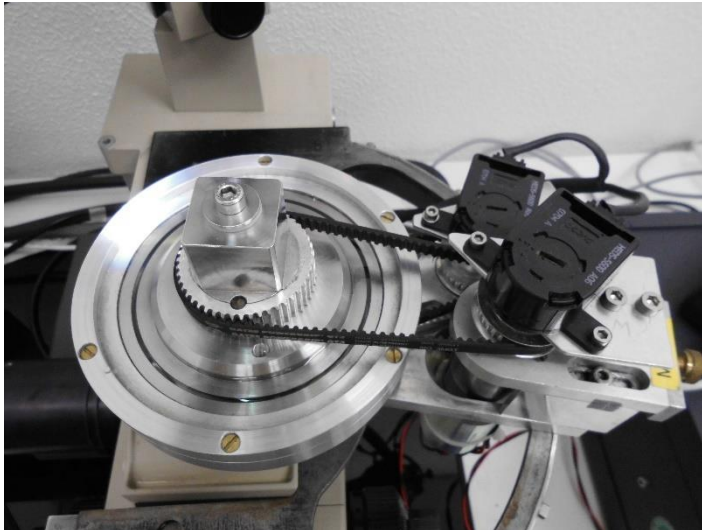
Outside of polyacrylamide capsules, which already exhibited creased membranes in the quiescent state, membrane wrinkling only occurred for those polysiloxane capsules produced using organic solvents of intermediate water content. This phenomenon is explained by the differing water-content-dependent growth mechanisms in combination with the associated polysiloxane membrane properties (e.g. bending stiffness).

Especially for polyacrylamide networks reproducibility was difficult. Because of the radical copolymerisation, the properties of the linear polymer were already varied. For the synthesis of polysiloxane membranes, the water content of the organic solvents had to be closely controlled. Thus, with regard to industrial applications, reproducibility would need to be improved. Furthermore, it would be necessary to replace the organic solvents with biocompatible substances and to check the membrane's permeability. Additionally, it was not possible to vary the viscosity ratio without changing the elastic parameters of the membrane. Thus, the physiological parameters relevant to the erythrocytes could not be adjusted. Nevertheless, many similarities were found between microcapsules and erythrocytes, whose complex flow behaviours are defined by a combination of deformability, orientation and membrane rotation. To improve the adaption of the model system to real-world conditions, it will be necessary to scale down the microcapsules' size, to adjust the viscosity ratio and to examine the interaction between adjacent particles. The model systems – existing of microcapsules or vesicles – are important in ascribing specific properties to certain components of the erythrocyte's membrane. Ultimately, these experiments are necessary to either reinforce or call into question existing theories and to serve as the basis for the development of further theories in the field.

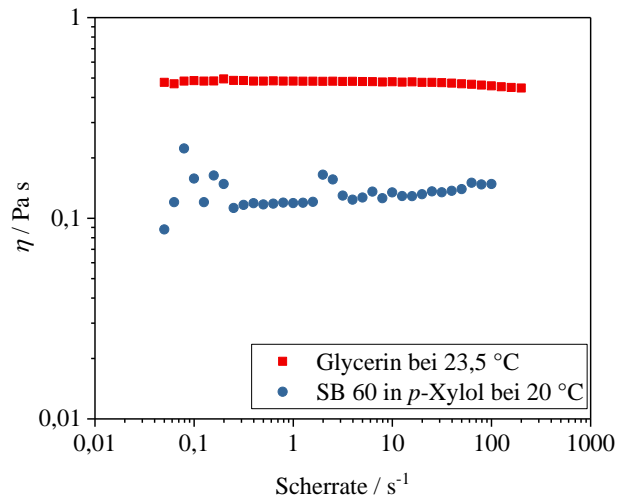
6 Anhang

Anhang 1: Viskosität der 60 gewichtsprozentigen Saccharose-Benzoat Lösung (SB60) in einem Gemisch aus pX/TCB von 60:40 ($\rho = 1,249 \text{ g/cm}^3$). Die Viskositäten wurden von M. Leurs [216] ermittelt.

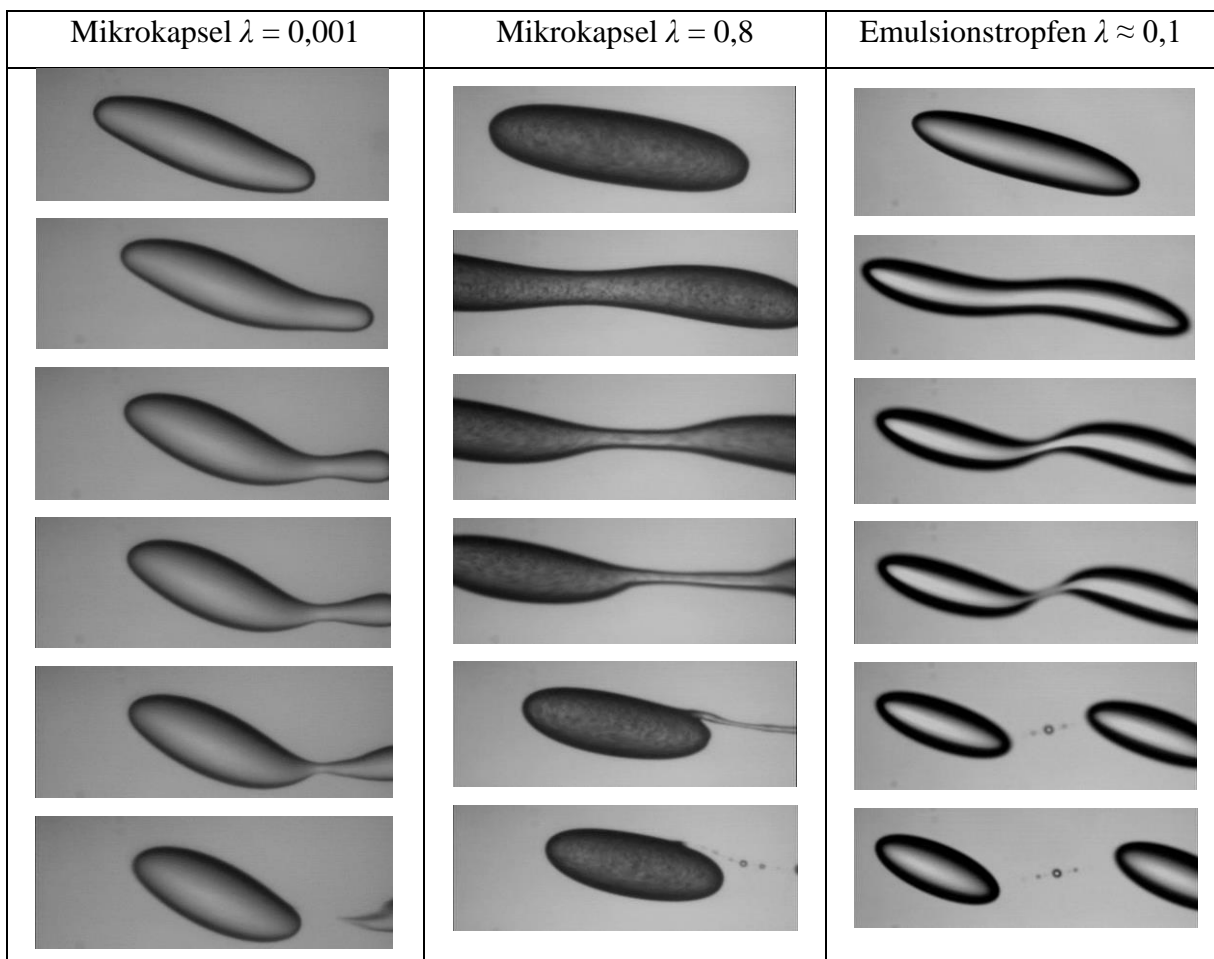
T / °C	η / mPa s
20	1080
22	833
24	628
25	563
26	504
28	417
30	316



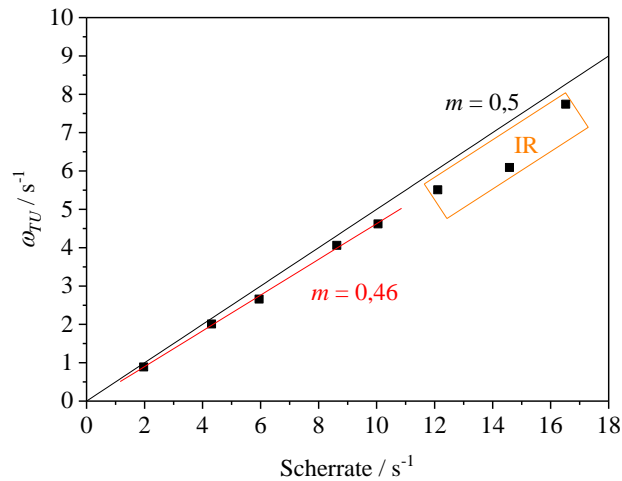
Anhang 2: Fotografische Aufnahme des koaxialen Zylindersystems der Strömungszelle.



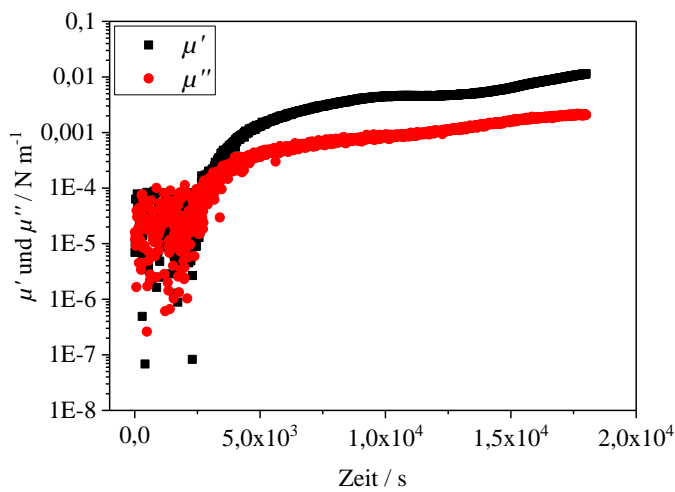
Anhang 3: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate für reines Glycerin und einer 60 gewichtsprozentigen Saccharose-Benzot-Lösung in *p*-Xylol. Die Messungen wurden mit einer Kegel-Platte Geometrie durchgeführt.



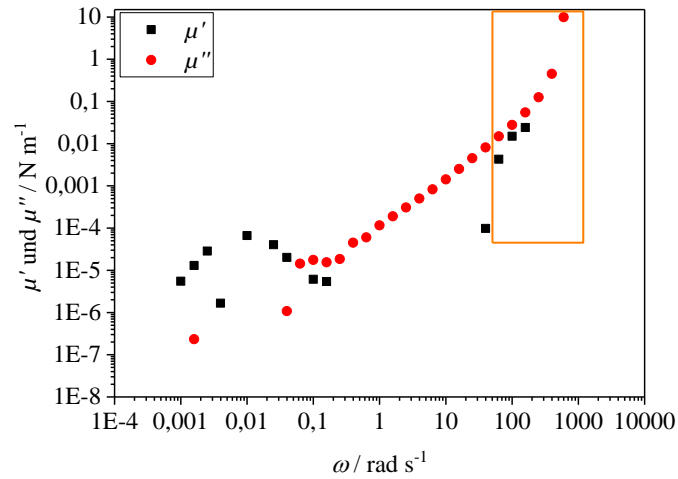
Anhang 4: Bruchmechanismen bei verschiedenen Viskositätsverhältnissen.



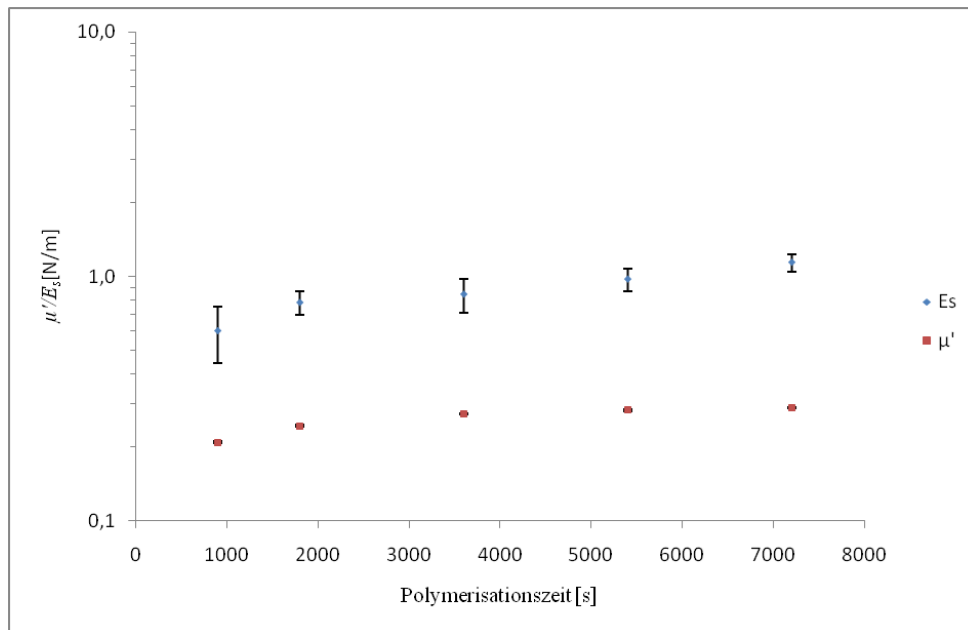
Anhang 5: Abhängigkeit der Taumelfrequenz ω_{TU} von der Scherrate am Beispiel einer Polysiloxan-Kapsel ($B/L = 0,90$; $c_{(ORS)} = 0,4$ mM; $\Gamma = 12$ Moleküle/nm²; $\lambda = 0,001$). Die Steigung m in Rot gibt die experimentell ermittelte an, die Steigung in Schwarz den nach Gleichung (4.15) beschriebenen Zusammenhang. Die Werte in dem orangenen Kästchen wurden nicht in die Bewertung mit einbezogen, weil sie bereits zum *intermittent regime (IR)* gehören.



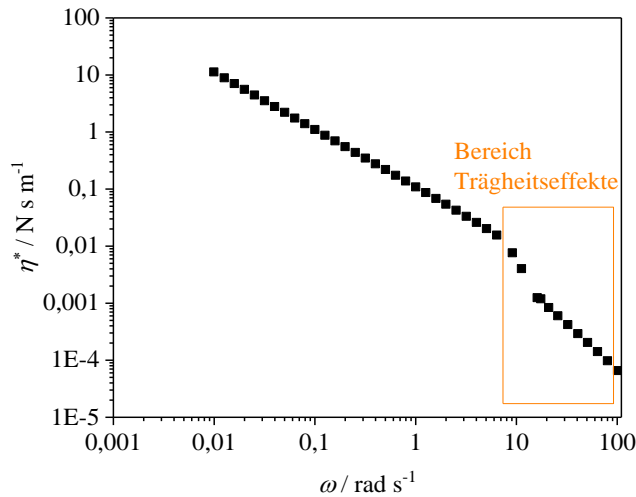
Anhang 6: Oszillationszeittest am DHR mit $\omega = 1$ rad s⁻¹ und $\gamma = 0,2$ %. Die wässrige Phase besteht aus einem Essigsäure-Acetat-Puffer mit einem pH-Wert von 5,6 und die Ölphase ist aus 10 mM Sebacinsäuredichlorid und *p*-Xylol zusammengesetzt.



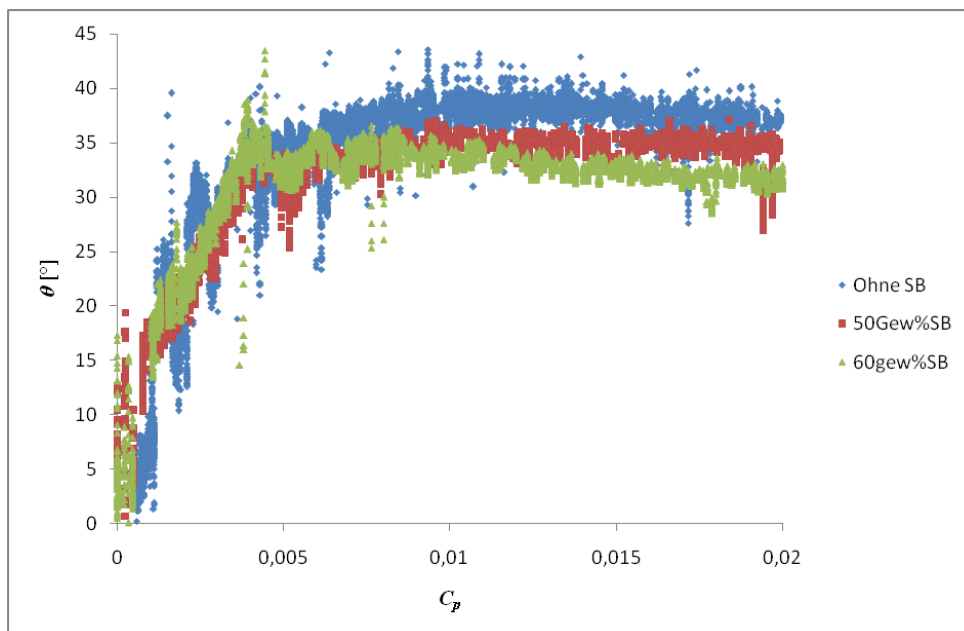
Anhang 7: Oszillationsfrequenztest bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 0,2 \%$ am DHR. Die wässrige Phase besteht aus einem Wasser-Glycerin Gemisch (90 Gew-% Glycerin). In der Ölphase *p*-Xylol ist 10 mM Glutaraldehyd gelöst.



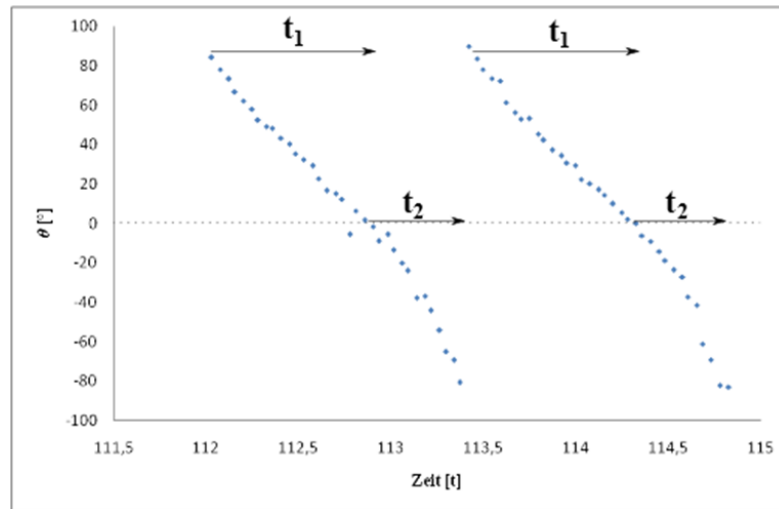
Anhang 8: Vergleich des E-Moduls und des Speichermoduls in Abhängigkeit der Polymerisationszeit. Originaldiagramm von Kemna [203].



Anhang 9: Auftragung der komplexen Viskosität als Funktion der Kreisfrequenz für einen Oszillationsfrequenztest ($\gamma = 0,2\%$) einer Chitosan-Membran. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 2 gewichtsprozentige Chitosan-Lösung in 0,1 M Essigsäure mit Glycerin im Verhältnis 1:10 bei pH = 5,2. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 1 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol von 1:1 mit der Dichte 1,16 g/cm³.



Anhang 10: Abhängigkeit des Orientierungswinkels von der Kapillarzahl für (hier mit C_p bezeichnet) für verschiedene Viskositätsverhältnisse („ohne SB“ entspricht $\lambda = 0,001$, „50Gew%SB“ entspricht $\lambda = 0,08-0,12$ und „60Gew5SB“ entspricht $\lambda = 0,8-1,2$). Originalbild von Kemna [203].



Anhang 11: Taumelbewegung einer Chitosan-Kapsel (Ch_{5,6}). Die Zeiten t₁ und t₂ verdeutlichen den Aufenthalt der Kapsel im Dehnungsquadranten (positiver Anstellwinkel Θ) und im Kompressionsquadranten (negativer Anstellwinkel Θ). Originalbild von Kemna [203].

Definition Säurekonstante:

$$K = 10^{-pks} = \frac{H^+ \cdot A^-}{HA} = \frac{\alpha_D^2}{1 - \alpha_D}$$

Auflösen nach $\alpha_D \rightarrow$ Quadratische Gleichung:

$$\alpha_D^2 + \alpha \cdot K - K = 0$$

Lösung der quadr. Gleichung:

$$\alpha_{D1,2} = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4K}}{2}$$

pks (Sebacinsäure) = 4,72; pH = 10

$$\rightarrow H^+ = 10^{-10}$$

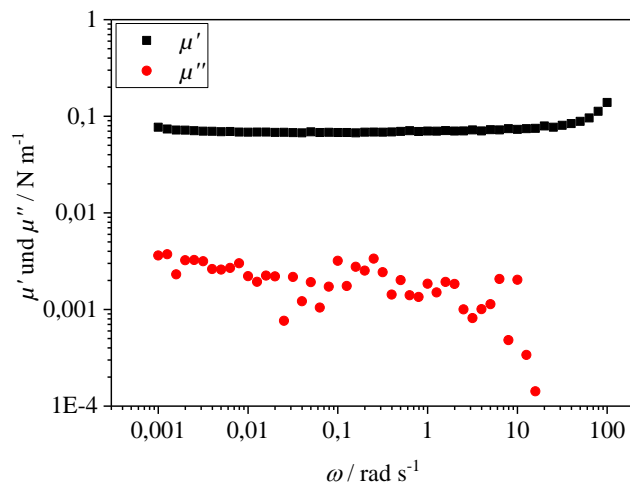
Berechnung der Säurekonstanten bei pH = 10:

$$K = \frac{10^{-pks}}{10^{-10}} = 1,905 \cdot 10^5$$

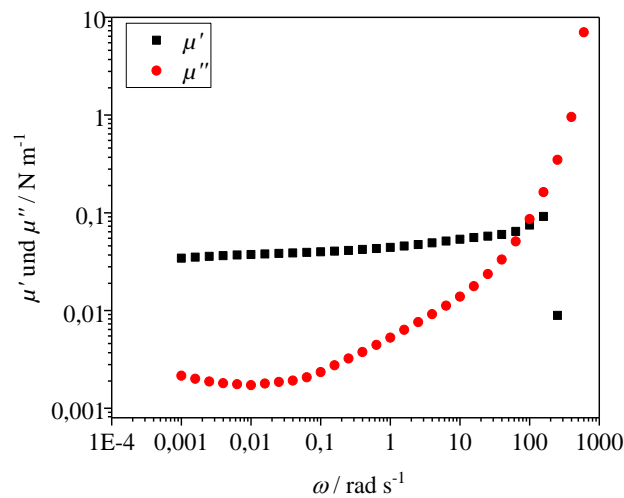
Ergebnis:

$$\alpha_{D1} = 0,99 \text{ und } \alpha_{D2} = -1,905 \cdot 10^5$$

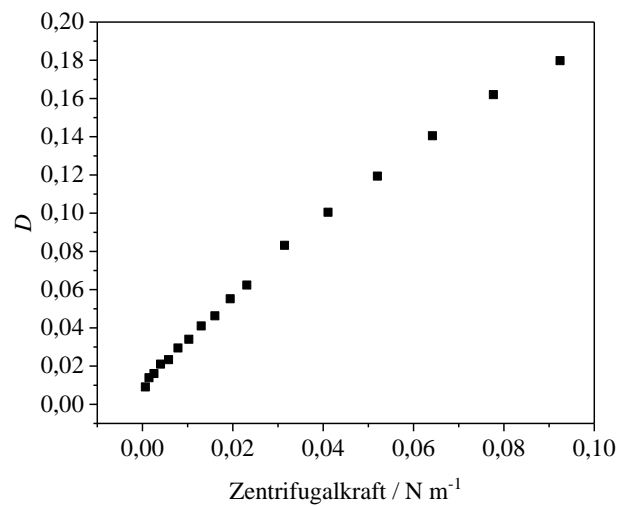
Anhang 12: Berechnung des Dissoziationsgrades α_D für Sebacinsäure bei einem pH-Wert von 10.



Anhang 13: Frequenztest von 9:1 PAAM am ARES bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 2,5 \%$. Bei hohen Frequenzen ist ein Anstieg des Speichermoduls zu sehen. Wässrige Phase: 10 ml deionisiertes Wasser enthalten 1 Gew-% PAAM, 10 mM KOH, $\text{pH} \approx 9$. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol.



Anhang 14: Frequenztest bei $\gamma = 1$ von vernetztem 9:1 PAAM^h mit Glutaraldehyd am DHR. Im Frequenztest ist eine leichte Abnahme des Speichermoduls bei niedrigen Frequenzen zu beobachten. Der niedrige μ' -Wert bei 300 % ist vermutlich auf ein Abgleiten der Membran vom Ring zurückzuführen. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 0,25 Gew-% PAAM^h, 15 ml Glycerin, 0,1 mM SHS, KOH, $\text{pH} = 8,5$. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd eines *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol Gemisches der Dichte 1,1 g/cm³.



Anhang 15: Repräsentativer Verlauf des Taylor-Parameters einer Polyacrylamid-Kapsel im Zentrifugalfeld nach einer Stunde Polymerisationszeit. Wässrige Phase: 0,25 % PAAm^h, 50-Vol-% Glycerin, KOH, pH= 9. Ölphase: 10 mM Glutaraldehyd in *p*-Xylol.

7 Verzeichnisse

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Links: Erythrozyten haben im Ruhezustand eine bikonkave Form. Rechts: Ansicht der Erythrozytenmembran von der Zellinnenseite aus (oben) und von der Seite (unten). Skizze nach Sackmann [14].	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung der Druckverhältnisse an einer gekrümmten Oberfläche.	7
Abbildung 3: Skizze eines hängenden Tropfens an einer Kapillare.	7
Abbildung 4: Skizze eines rotierenden Tropfens im Zentrifugalfeld. Skizze nach [37].	9
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Grenzflächenpolymerisation. Links: Netzworfbildung an der ebenen Grenzfläche durch ein funktionalisiertes, lineares Polymer mit einem öllöslichen Vernetzer. Rechts: Die Synthese von Kapseln kann durch Grenzflächenreaktion von zwei Monomeren A und B oder durch Vernetzung eines linearen Polymers erfolgen.	11
Abbildung 6: Unterschied zwischen Scherung (a) und Dehnung (b). Skizze nach [54].	12
Abbildung 7: Zwei-Platten-Modell für Scherversuche. Skizze nach [53 S. 26].	13
Abbildung 8: a) Dämpfer-Modell, b) Feder-Modell.	14
Abbildung 9: a) Maxwell-Modell, b) Kelvin-Voigt-Modell.	15
Abbildung 10: Links: Kegel-Platte Messgeometrie mit Kegelradius R und Kegelwinkel α . Mitte: 2D-Geometrie zur Charakterisierung der ebenen Netzwerke. Rechts: Strömungsprofil der 2D-Geometrie von oben.	17
Abbildung 11: Zwei Platten-Modell für Oszillationsversuche: Die obere Platte wird mit der Scherkraft $\pm F$ um die Strecke $\pm s$ und um den Winkel $\pm \varphi$ ausgelenkt. Die Deformation ist $\gamma = \pm s/h = \pm \tan \varphi$ und die Schubspannung $\pm \tau = \pm F/A$. Bei 0° und 180° ist die obere Platte nicht, bei 90° und 270° maximal ausgelenkt [53 S. 150].	20
Abbildung 12: Skizze eines exemplarischen Zeittests, bei dem Strukturen aufgebaut werden.	22
Abbildung 13: Skizze eines Frequenztests. Ein temporäres Netzwerk (schwarz) unterscheidet sich von einem permanent verknüpften Netzwerk (grau) im Langzeitverhalten ($\omega \rightarrow 0$). Für hohe Winkelgeschwindigkeiten (Kurzzeitverhalten) läuft der Speichermodul G' einem Plateauwert entgegen. Ein permanentes Netzwerk zeigt einen frequenzunabhängigen Verlauf der Moduln.	23
Abbildung 14: Skizze eines Amplitudentests. Der rote Strich markiert die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs.	24
Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Mikrokapsel im laminaren Scherfeld. Unter dem Einfluss von Scherkräften deformiert sich eine anfänglich sphärische Kapsel zu einem Ellipsoid mit den Achsen L und B und orientiert sich in einem Winkel θ zum Strömungsfeld. Die Dichten ρ der inneren und äußeren Phase sind gleich. Das Scherfeld wird durch die entgegengesetzte Rotation zweier Zylinder unterschiedlicher Radien erzeugt.	29
Abbildung 16: Deformation eines Membranelements. Skizze nach [60].	30
Abbildung 17: Schematische Darstellung einer elliptischen Kapsel während des Taumelns. Der Orientierungswinkel θ nimmt kontinuierlich von $+90^\circ$ bis -90° ab, was einer halben Rotation der Kapsel um die eigene Achse entspricht.	33
Abbildung 18: Schematische Darstellung einer Kapsel während des Schwingens. Während die Membran um das Innere der Kapsel rotiert, oszilliert sie um einen mittleren Orientierungswinkel. Die tank-treading-Bewegung ist durch die Markierung eines Membranelements verdeutlicht (schwarzer Punkt).	34
Abbildung 19: Schematische Darstellung einer rotierenden Kapsel im Zentrifugalfeld. Skizze nach [54].	39
Abbildung 20: Vereinfachte schematische Darstellung einer Polysiloxanverbindung.	42
Abbildung 21: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus zu Polysiloxanen.	44
Abbildung 22: Mechanismus der basischen Hydrolyse. Schema nach [123 S. 135].	44

7. Verzeichnisse

Abbildung 23: Mechanismus der basischen Hydrolyse nach Pohl und Osterholtz [126]. Schema nach [123 S. 135].	45
Abbildung 24: Vorgeschlagener Mechanismus der basischen Kondensation.	45
Abbildung 25: Mechanismus der basenkatalysierten Kondensation über eine pentakoordinierte Zwischenstufe. Schema nach [123 S. 147].	46
Abbildung 26: Struktur von <i>n</i> -Octadecyltrichlorsilan (OTS)	46
Abbildung 27: Sesselkonformation eines Polysiloxan-Trimers nach Ulman. [135].....	47
Abbildung 28: Strukturen von Chitosan und Chitin mit R = H oder Ac, je nach Acetylierungsgrad. Ab einem Deacetylierungsgrad von 50 % wird von Chitosan gesprochen. Bild angelehnt an [157].	50
Abbildung 29: Mechanismus der Iminbildung bei der Reaktion von Glutaraldehyd mit den Aminseitengruppen des Chitosans.....	52
Abbildung 30: Schema der radikalischen Polymerisation des modifizierten Polyacrylamids aus AAm und NAPMAAm. Es wird ein lineares, statistisch verteiltes Copolymer erhalten. Schema nach [178].	53
Abbildung 31: Mechanismus der Vernetzung des aminfunktionalisierten Polyacrylamids mit Sebacinsäuredichlorid.	54
Abbildung 32: Struktur von Saccharose Benzoat.	57
Abbildung 33: Skizze der Messgeometrie am DHR.....	61
Abbildung 34: Schematische (links) und photographische (rechts) Darstellung der Mikrofluidik-Apparatur. Die kontinuierliche Phase (KP) wird über eine 50 ml Spritze mittels einer Dosierpumpe (Firma Fresenius) eingeleitet. Die disperse Phase (DP) befindet sich in einer 1 ml Spritze und wird senkrecht zur Fließrichtung durch eine Kanüle mit einem Durchmesser von 100 μm gepumpt (Dosiereinheit der Firma Scientific). ...	63
Abbildung 35: Skizze des Aufbaus der Strömungszelle.....	65
Abbildung 36: Schematische Darstellung der Spinning-Drop-Apparatur	68
Abbildung 37: Schematische Darstellung des Pendant-Drop-Tensiometers.	69
Abbildung 38: Oszillationszeittest (links) und Oszillationsfrequenztest (rechts) eines Polysiloxan-Netzwerks am DHR bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 0,2 \%$. Wässrige Phase: 20 ml enthalten 0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H_2O und 90 Gew-% Glycerin. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 0,0033mM OTS ($\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$) in einem Gemisch aus <i>p</i> -Xylol/ <i>1,2,4</i> -Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$	72
Abbildung 39: Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ (links) und ein stufenweiser Amplitudentest (rechts) eines Polysiloxan-Netzwerks am DHR. Wässrige Phase: 20 ml enthalten 0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H_2O und 90 Gew-% Glycerin. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 0,0033mM OTS ($\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$) in einem Gemisch aus <i>p</i> -Xylol/ <i>1,2,4</i> -Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$	73
Abbildung 40: Relaxationstest (links) eines Polysiloxan-Netzwerks und Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung τ_s als Funktion von γ_0 (rechts) am DHR für ausgewählte Kurven. Wässrige Phase: 20 ml enthalten 0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H_2O und 90 Gew-% Glycerin. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 0,0033mM OTS ($\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$) in <i>p</i> -Xylol/ <i>1,2,4</i> -Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$	75
Abbildung 41: Aufnahmen von OTS-Mikrokapseln unter dem Mikroskop. Die Ölphase besteht aus den wasserfreien Lösungsmitteln <i>p</i> -Xylol und <i>1,2,4</i> -Trichlorbenzol der Dichte $1,24 \text{ g/cm}^3$ mit einer OTS- Konzentration von $c = 0,4 \text{ mM}$ ($\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$). Die Kapseln befinden sich in dem basischen Glycerin-Wasser-Gemisch, das für die Synthese benötigt wird. Links: Monodisperse Kapseln mit einer Größe von $336 \mu\text{m}$. Mitte: OTS-Mikrokapseln, die mittels der „langen“ Mikrofluidik-Apparatur hergestellt wurden. Rechts: OTS-Mikrokapseln nach 11 h Polymerisationszeit, die auf einem Objektträger lagen.....	79
Abbildung 42: Aufnahmen von OTS-Kapseln ($d \approx 300 \mu\text{m}$) in der Strömungszelle. a) Kapsel mit rauer, inhomogener Oberfläche; Die organischen Lösungsmittel wurden bei Raumluft gelagert ($c_{\text{OTS}} = 0,2 \text{ mM}$ und $\Gamma = 6 \text{ Moleküle/nm}^2$). b) Nicht-sphärische Kapsel; die Ölphase wurde „direkt“ mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellt ($c_{\text{OTS}} = 0,4 \text{ mM}$ und $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$). c) Sphärische Kapsel; die Ölphase wurde durch Verdünnung einer 1 mM Stammlösung mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellt ($c_{\text{OTS}} = 0,4 \text{ mM}$ und $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$).	80

- Abbildung 43: Quasi-sphärische OTS-Kapsel im Scherfeld nach drei Stunden Polymerisationszeit ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$, $B/L = 0,99$, $\lambda = 0,001$). In der Vergrößerung kennzeichnet die gestrichelte, orangene Linie die Grenze des LVE-Bereichs und die rote Linie den linearen Fit. 85
- Abbildung 44: Vergleich zwischen einem Emulsionstropfen und einer Kapsel mit $c_{OTS} = 0,0033 \text{ mM}$ (links). Die innere Ölphase ist bei beiden ein Gemisch aus pX und TCB der Dichte $1,243 \text{ g/cm}^3$. Die rote Linie stellt den theoretischen Verlauf der Deformation nach Gleichung (2.57) von Cox dar (bei einer Grenzflächenspannung von $\sigma = 0,031 \text{ N m}^{-1}$). Der orangene Kasten kennzeichnet Messwertstreuungen, die durch unscharfe Konturen und durch die Ausbildung von Spitzen (rechts) hervorgerufen werden. 87
- Abbildung 45: Bruchmechanismus einer quasi-sphärischen Kapsel bei einer Scherrate von $42,2 \text{ s}^{-1}$. Sobald sich eine signifikante Deformation in Form einer Beule oder Delle bildet (b), erfolgt der Bruch sehr schnell. Das vollständige Zerreißen der Kapsel lag außerhalb des Beobachtungsfeldes. 89
- Abbildung 46: Repräsentativer Verlauf des Orientierungswinkels in Θ Abhängigkeit der Scherrate einer OTS-Kapsel (links) und eines Emulsionstropfens (rechts). Die Polymerisationszeit für die OTS-Kapseln ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$) betrug drei Stunden. Der Verlauf von Θ des Emulsionstropfens wird mit den theoretischen Voraussagen verglichen (rote und blaue Linie). 89
- Abbildung 47: Repräsentativer Verlauf des Taylor-Parameters D in Abhängigkeit der Scherrate für eine Polysiloxan-Kapsel ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$) mit $B/L = 0,89$ (links). Die Ölphase besteht aus den wassergesättigten Lösungsmitteln *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $\rho = 1,24 \text{ g/cm}^3$. Das Viskositätsverhältnis beträgt $\lambda = 0,001$. Die Abbildung rechts zeigt die OTS-Kapsel bei Scherrate 46 s^{-1} (oben) und den anschließenden Bruch bei 50 s^{-1} (unten). 91
- Abbildung 48: Die Abbildung links zeigt Formoszillationen bei unterschiedlichen Scherraten. In der Abbildung rechts ist eine elliptische Kapsel dargestellt. Wenn sich die Kapsel im Bereich positiver Anstellwinkel befindet ($0^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$), wird ihre Hauptachse gedehnt und die Nebenachse komprimiert (a). Im Bereich negativer Orientierungswinkel ($-90^\circ \leq \Theta \leq 0^\circ$) wird die Hauptachse komprimiert und die Nebenachse gedehnt (b). 93
- Abbildung 49: Links ist die 1. Messung einer Polysiloxan-Kapsel ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$, $B/L = 0,96$; wasserfreie Lösemittel, direkte Herstellung) zu sehen. Das rechte Diagramm zeigt dieselbe Kapsel bei einer erneuten Messung. Die 2. Messung wurde vor dem Kapselbruch gestartet. 94
- Abbildung 50: Test mit stufenförmiger Erhöhung der Scherrate einer OTS-Kapsel ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Lösungsmittel bei Raumluft gelagert, direkte Herstellung). Die Scherrate nimmt linear bis zu einem bestimmten Wert zu und wird nach jedem Schritt auf 0 s^{-1} zurückgesetzt. Die Scherrate wird nacheinander auf 5 s^{-1} , 9 s^{-1} , 13 s^{-1} , 16 s^{-1} , 20 s^{-1} , 25 s^{-1} und bis zum Bruch bei 28 s^{-1} erhöht. Die plastische Deformation ist deutlich anhand der Bilder zu erkennen. 95
- Abbildung 51: Der Taylor-Parameter D (links) und der Orientierungswinkel Θ (rechts) als Funktion der Scherrate für eine Kapsel mit dem Achsenverhältnis $B/L = 0,91$ ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$, $\lambda = 0,001$). Das rote Kästchen markiert den Bereich des Taumelns (TU), das pinke den Übergangsbereich (IR) und das grüne den Schwingungsbereich (SW). 96
- Abbildung 52: Schematische Darstellung einer Kapsel im Scherfeld. Der Parameter ε kennzeichnet den Winkel zwischen dem Tracer-Partikel und der Hauptachse L . Der Winkel Θ beschreibt die Neigung der Kapsel zu den Strömungslinien. 97
- Abbildung 53: Zeitlicher Verlauf von D und Θ im Taumelbereich bei Scherrate $2,6 \text{ s}^{-1}$. Das Achsenverhältnis der Kapsel beträgt $B/L = 0,94$ ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die orangenen Pfeile korrelieren die maximale und minimale Deformation mit dem dazugehörigen Winkel. Die roten Pfeile (τ_1 und τ_2) verdeutlichen den zeitlichen Aufenthalt der Mikrokapsel im „Dehnungsquadranten“ und „Kompressionsquadranten“ (s. Text). 98
- Abbildung 54: Verlauf der Haupt- (L) und Nebenachse (B) als Funktion des Orientierungswinkels Θ 100
- Abbildung 55: Aufnahmen aus der Strömungszelle für eine Polysiloxan-Kapsel im TU-Bereich bei Scherrate $2,8 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die Winkel Θ und ε sind rot bzw. grün markiert. Die Pfeile kennzeichnen die Bewegungsrichtung der Kapsel bzw. des Tracer-Partikels. 101
- Abbildung 56: Analyse der Membranbewegung im TU-Bereich. Das Diagramm links zeigt den Orientierungswinkel Θ als Funktion von ε für die Polysiloxan-Kapsel bei Scherrate $2,8 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Während sich Θ monoton ändert, oszilliert ε um einen mittleren Wert. Rechts sind die Ergebnisse von Kessler et al. für eine taumelnde

- Kapsel zu sehen. Der Parameter β und δ entsprechen Θ und ε im linken Diagramm. Die Pfeile kennzeichnen den zeitlichen Verlauf. Das Diagramm rechts ist entnommen aus: S. Kessler, R. Finken, U. Seifert, *Swinging and tumbling of elastic capsules in shear flow*, *J. Fluid Mech.* (2008), 605, 207-226. Genehmigt am 26.07.2017 von *Cambridge University Press*. 102
- Abbildung 57: Zeitlicher Verlauf von D und Θ im Schwingungsbereich bei Scherrate $10,5 \text{ s}^{-1}$. Das Achsenverhältnis der Kapsel beträgt $B/L = 0,94$ ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die roten Pfeile (τ_1 und τ_2) verdeutlichen das zeitliche Auf- und Abschwingen der Kapsel. 103
- Abbildung 58: Korrelation zwischen der Deformation und dem Orientierungswinkel im SW-Bereich bei Scherrate $10\text{-}10,7 \text{ s}^{-1}$. Die Lissajous-Figur wird für ein Frequenzverhältnis von $\omega_1:\omega_2 = 1:1$ und bei einem Phasenverschiebungswinkel von $\delta = \pi/2$ erzeugt ($a \neq b$; $d_x \neq d_y$). 104
- Abbildung 59: Aufnahmen aus der Strömungszelle einer Polysiloxan-Kapsel im SW-Bereich bei Scherrate $10,2 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die Winkel Θ und ε sind rot bzw. grün markiert. Die Pfeile kennzeichnen die Bewegungsrichtung der Kapsel bzw. des Tracer-Partikels. 107
- Abbildung 60: Analyse der Membranbewegung im SW-Bereich. Das Diagramm links zeigt den Orientierungswinkel Θ als Funktion von ε für die Polysiloxan-Kapsel bei Scherrate $10,2 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Während sich Θ monoton ändert, oszilliert ε um einen mittleren Wert. Rechts sind die Ergebnisse von Kessler et al. für eine taumelnde Kapsel zu sehen. Der Parameter β und δ entsprechen Θ und ε im linken Diagramm. Die Pfeile kennzeichnen den zeitlichen Verlauf. Das Diagramm rechts ist entnommen aus: S. Kessler, R. Finken, U. Seifert, *Swinging and tumbling of elastic capsules in shear flow*, *J. Fluid Mech.* (2008), 605, 207-226. Genehmigt am 26.07.2017 von *Cambridge University Press*. 108
- Abbildung 61: Zeitlicher Verlauf von D und Θ im Übergangsbereich bei Scherrate $7,8 \text{ s}^{-1}$ ($Ca = 0,0015$). Das Achsenverhältnis der Kapsel beträgt $B/L = 0,94$ ($c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). 112
- Abbildung 62: Schematische Darstellung der Kapselbewegung und -deformation im IR-Bereich. Im IR-Bereich wird die Kapsel so stark komprimiert, dass sie augenblicklich kugelförmig wird (3. Bild). Durch die folgende Dehnung wird sie wieder zu einem Ellipsoid deformiert. 112
- Abbildung 63: Aufnahmen aus der Strömungszelle für eine Polysiloxan-Kapsel im IR-Bereich bei Scherrate $7,8 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Die Winkel Θ und ε sind rot bzw. grün markiert. Die Pfeile kennzeichnen die Bewegungsrichtung der Kapsel bzw. des Tracer-Partikels. 113
- Abbildung 64: Analyse der Membranbewegung im IR-Bereich. Das Diagramm zeigt den Orientierungswinkel Θ als Funktion von ε für die Polysiloxan-Kapsel bei Scherrate $7,8 \text{ s}^{-1}$ ($B/L = 0,94$; $c_{OTS} = 0,4 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Polymerisationszeit 60 Min.; $\lambda = 0,001$). Sowohl die Membran- als auch die Kapselumdrehung werden als kontinuierlich angenommen. 114
- Abbildung 65: OTS-Kapseln im Scherfeld. Die Kapsel in Bild a) wurde mit wasserfreien Lösungsmitteln hergestellt, b) mit Lösungsmitteln mittleren Wassergehalts (bei Raumluft gelagert), und c) mit wassergesättigten Lösungsmitteln. 115
- Abbildung 66: „Hängende OTS-Kapsel“ am Pendant-Drop-Tensiometer. Tropfenphase: Wassergesättigtes *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,243 \text{ g/cm}^3$, $c_{OTS} = 0,0355 \text{ mM}$, $\Gamma = 12 \text{ Moleküle/nm}^2$; Umgebende Phase: basisches Glycerin-Wasser-Gemisch (50 Gew-% Glycerin, 0,5 Gew-% NaOH). Das Volumen des Tropfens beträgt $V = 20 \mu\text{l}$. Nach drei Stunden Polymerisationszeit wird der Kapsel mit einer Rate von $0,5 \mu\text{l/s}$ Volumen entzogen. Bild a) zeigt die undeformierte Kapsel vor Reduzierung des Volumens. Die bearbeiteten Bilder b)-d) wurden von *Jonas Hegemann, Lehrstuhl Theoretische Physik I, Prof. Kierfeld, TU Dortmund* zur Verfügung gestellt. 117
- Abbildung 67: Struktur von *n*-Octadecylmethyldichlorsilan (OMDS). 120
- Abbildung 68: Oszillationszeittest (oben links) bei $\gamma = 0,2 \%$ und $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$, Oszillationsfrequenztest (oben rechts) bei $\gamma = 0,2 \%$ und Oszillationsamplitudentest (unten links) bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ eines Chitosan-Netzwerkes am ARES. Wässrige Phase: 10 ml Phase enthalten 2 gewichtsprozentige Chitosan-Stammlösung bei pH-Wert 5,6 mit Glycerin im Verhältnis von 1:10. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 1 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol von 1:1 mit der Dichte $1,16 \text{ g/cm}^3$. Daten von Kemna [203]. 124

7. Verzeichnisse

- Abbildung 69: Oszillationszeittest (oben links) bei $\gamma = 0,2 \%$ und $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$, Oszillationsfrequenztest (oben rechts) bei $\gamma = 0,2 \%$ und Oszillationsamplitudentest (unten links) bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ eines Chitosan-Netzwerkes am DHR. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 2 gewichtsprozentige Chitosan-Stammlösung mit Glycerin im Verhältnis von 1:10 bei pH-Wert 5,2. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 1 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol von 1:1 mit der Dichte $1,16 \text{ g/cm}^3$. Im Diagramm unten rechts sind die Speichermoduln in Abhängigkeit des Trichlorbenzol-Anteils zu sehen. 126
- Abbildung 70: Stufenförmiger Amplitudentest eines Chitosan-Netzwerkes am DHR. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 2 gewichtsprozentige Chitosan-Stammlösung mit Glycerin im Verhältnis 1:10 bei pH-Wert 5,2. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 1 mM Glutaraldehyd in *p*-Xylol. 127
- Abbildung 71: Das Foto links zeigt die 2 gewichtsprozentige Stammlösung von Chitosan in 0,1 M Essigsäure. Im Foto rechts ist ein Teil einer Membran aus den 2D-scherrheologischen Messungen am DHR zu sehen... 129
- Abbildung 72: Mögliche Reaktionswege an α , β - ungesättigte Aldehyde, die durch Aldol-Kondensation von Glutaraldehyd entstehen. Im Gegensatz zur Imin-Bildung sind im Fall einer Michael-Addition, außer der Carbonyl-Gruppe selbst, keine Doppelbindungen vorhanden, die eine Farbigekeit der Produkte erklären könnten. Skizze nach [207]. 130
- Abbildung 73: Strukturen von Glutaraldehyd in wässriger Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes. Skizze nach [207]. 130
- Abbildung 74: Mögliche Vernetzungen von Chitosan mit Glutaraldehyd bei pH-Werten von 5,2 und 5,6. Struktur a zeigt die Verknüpfung mit einer cyclischen, polymeren Form des Glutaraldehyds (E in Abbildung 73), b die Imin-Bildung mit dem freien, monomeren Glutaraldehyd und c Imin-Bindungen mit ungesättigten, polymeren Verbindungen von Glutaraldehyd, die durch Aldol-Kondensation entstehen. 132
- Abbildung 75: Aufnahmen unter dem Mikroskop von Chitosan-Mikrokapseln, die mit der Mikrofluidik-Apparatur hergestellt wurden. Links sind die niederviskosen Kapseln ohne Zusatz von SB zu sehen, in der Mitte Kapseln mit 50 Gew-% SB und rechts mit 60 Gew-% SB. Die Bilder in der Mitte und rechts wurden von Kemna [203] zur Verfügung gestellt. 133
- Abbildung 76: Der Taylor-Parameter D als Funktion der Scherrate für Chitosan-Kapseln $\text{Ch}_{5,6}$ und $\text{Ch}_{5,2}$ nach 2 Stunden Polymerisationszeit ($c_{GA} = 1 \text{ mM}$). Die Achsenverhältnisse betragen $B/L = 0,97$ ($\text{Ch}_{5,6}$) und $B/L = 0,98$ ($\text{Ch}_{5,2}$). Der Parameter ε_D (blau) entspricht dem LVE-Bereich für die Dehnung im Scherfeld. Die Vordeformation wurde abgezogen. Die Daten zu $\text{Ch}_{5,6}$ stammen von Kemna [203]. 135
- Abbildung 77: Verlauf des Taylor-Parameters D als Funktion der Scherrate für drei Tage alte Chitosan-Kapseln $\text{Ch}_{5,2}$ 137
- Abbildung 78: Der Orientierungswinkel als Funktion der Scherrate für Chitosan-Kapseln $\text{Ch}_{5,6}$ und $\text{Ch}_{5,2}$ nach 2 Stunden Polymerisationszeit ($c_{GA} = 1 \text{ mM}$). Die Achsenverhältnisse betragen $B/L = 0,97$ ($\text{Ch}_{5,6}$) und $B/L = 0,98$ ($\text{Ch}_{5,2}$). Die Daten zu $\text{Ch}_{5,6}$ stammen von Kemna [203]. Streuungen wurden zu Gunsten der Graphikübersicht maskiert. 139
- Abbildung 79: Verlauf des Taylor-Parameters D in Abhängigkeit der Scherrate für eine $\text{Ch}_{5,2}$ -Kapsel ($B/L = 0,98$; $c_{GA} = 1 \text{ mM}$). Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten. Die Messung wurde vor einem Kapselbruch erneut gestartet. 141
- Abbildung 80: Verlauf des Taylor-Parameters D und des Orientierungswinkels θ als Funktion der Scherrate für eine $\text{Ch}_{5,2}$ -Kapsel ($B/L = 0,98$; $c_{GA} = 1 \text{ mM}$). Die Polymerisationszeit betrug 150 Minuten. 142
- Abbildung 81: Verlauf von D und θ als Funktion der Zeit bei verschiedenen Scherraten für die Chitosan-Kapsel aus Abbildung 80. Die Skalierung der D - und der Zeit-Achse wurden jeweils für eine bessere graphische Darstellung der Diagramme angepasst. 143
- Abbildung 82: Verlauf des Taylor-Parameters D und des Orientierungswinkels θ als Funktion der Zeit für eine $\text{Ch}_{5,2}$ -Kapsel ($B/L = 0,98$; $c_{GA} = 10 \text{ mM}$). Die Polymerisationszeit betrug 90 Minuten. 144
- Abbildung 83: Aufnahmen in der Strömungszelle von der Kapsel in Abbildung 82 bei verschiedenen Scherraten (Kapselgröße hier $d \approx 400 \mu\text{m}$). Die roten Pfeile kennzeichnen Beulen. 145
- Abbildung 84: Repräsentative Verläufe des Taylor-Parameters für einen Emulsionstropfen und Chitosan-Kapseln ($\text{Ch}_{5,6}$ und $\text{Ch}_{5,2}$) in Abhängigkeit der Zentrifugalkraft. Die wässrige Phase besteht jeweils aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Stammlösung und Glycerin im Verhältnis 1:10. Die Ölphase ist aus *p*-Xylol mit 1 mM Glutaraldehyd bzw. aus reinem *p*-Xylol zusammengesetzt. Die Polymerisationszeit betrug 60 Minuten. Daten zu $\text{Ch}_{5,6}$ von Kemna [203]. 147

7. Verzeichnisse

- Abbildung 85: Aufnahme eines *p*-Xylol Tropfens bei 17000 U/min und einer Zentrifugalkraft von $0,36 \text{ N m}^{-1}$ im Spinning-Drop Tensiometer. Die wässrige Phase besteht aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Stammlösung und Glycerin im Verhältnis 1:10 und weist einen pH-Wert von 5,2 auf. 147
- Abbildung 86: Kameraaufnahmen von einer Chitosan-Kapsel ($\text{Ch}_{5,2}$) im Spinning-Drop Tensiometer für unterschiedliche Umdrehungsgeschwindigkeiten der Kapillare. Das Bild bei 11000 U/min zeigt den Bruch der Kapsel an der rechten Polkappe. Die langgezogene ovale Kapselform zu Beginn ist eine optische Verzerrung, die durch die runde Kapillare und den Brechungsindex des äußeren Mediums verursacht wird. Die optische Verzerrung wird von der Software berücksichtigt. 149
- Abbildung 87: Oszillationszeittest (links) und Oszillationsfrequenztest (rechts) von 9:1 PAAm^h bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 1 \%$ am DHR. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm^h, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,1 \text{ g/cm}^3$ 154
- Abbildung 88: Oberflächenstruktur einer Polyacrylamid-Membran mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer am ARES (links) und am DHR (rechts). Die Membran weist Falten und Bläschen auf. Abbildung links ist aus der Forschungsarbeit von Demand ([217] S. 23) entnommen. 155
- Abbildung 89: Amplitudentest (links) bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ am DHR und Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung τ_s als Funktion von γ_0 (rechts). Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm^h, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,1 \text{ g/cm}^3$ 157
- Abbildung 90: Oszillationszeittest (links) und Oszillationsfrequenztest (rechts) von 9:1 PAAm am DHR bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 1 \%$. Wässrige Phase: 20 ml Probe enthalten 0,25 % PAAm^h, 15 ml Glycerin, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,1 \text{ g/cm}^3$ 158
- Abbildung 91: Amplitudentest (links) bei $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ und Auftragung der zweidimensionalen Schubspannung τ_s als Funktion von γ (rechts) für 9:1 PAAm am DHR. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 0,25 % PAAm^h, 15 ml Glycerin, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 8,5-9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,1 \text{ g/cm}^3$ 159
- Abbildung 92: Oszillationszeittest von PAAm 9:1 am DHR bei $\gamma = 1 \%$, $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$. Wässrige Phase: 20 ml deionisiertes Wasser enthalten 0,25 Gew-% PAAm^h (schwarz) bzw. 0,1 Gew-% PAAm^h (blau), 0,1 mM SHS, KOH, pH = 8,5. Ölphase: 10 ml Ölphase *p*-Xylol enthalten 10 mM Glutaraldehyd. 160
- Abbildung 93: Hydrolyse von Sebacinsäuredichlorid zu Sebacinsäure im basischen Milieu mit anschließender Bildung eines Ammoniumsalzes. 161
- Abbildung 94: Grenzflächenpolymerisation von 9:1 PAAm^h mit 10 mM Glutaraldehyd bei pH = 8,5 (links) und pH = 5,5 (rechts). 162
- Abbildung 95: Oszillationszeittest am DHR von PAAm^h mit und ohne Zusatz von SHS bei $\gamma = 1 \%$, $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$. Wässrige Phase: 20 ml deionisiertes Wasser enthalten 0,1 Gew-% PAAm^h, 0,1 mM SHS (schwarz) bzw. kein SHS (blau), KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd in *p*-Xylol. 164
- Abbildung 96: Aufnahmen von 9:1-PAAm^h-Kapseln unter dem Mikroskop. Die Bilder mittig und rechts wurden mit der Funktion „Tiefenschärfe“ erstellt. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm^h, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in *p*-Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,243 \text{ g/cm}^3$ 166
- Abbildung 97: Aufnahmen von 9:1-PAAm^h-Kapseln in der Strömungszelle. An der Oberfläche der Kapsel sind „narbenähnliche“ Strukturen zu erkennen, an denen Membranfetzen hängen. Teilweise weisen die Kapseln starke Deformationen auf (2. Bild von rechts). Beim Fokussieren der Oberfläche werden Bläschen sichtbar (rechts). 167
- Abbildung 98: Aufnahmen von 9:1-PAAm^h-Kapseln unter dem Mikroskop (links) und in der Strömungszelle (rechts) nach 24 h Polymerisationszeit. Der rote Pfeil deutet auf eine vergleichsweise dicke Membranstelle. Wässrige Phase: 20 ml Probe enthalten 0,25 % PAAm^h, 15 ml Glycerin, 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Glutaraldehyd in einem Gemisch aus *p*-Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte $1,243 \text{ g/cm}^3$ 168
- Abbildung 99: TEM-Bilder von vernetztem 9:1-PAAm^h mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer. 169
- Abbildung 100: TEM-Bilder von vernetztem 9:1-PAAm^h mit Glutaraldehyd als Vernetzer. 169

Abbildung 101: Beispielhafter Verlauf des Taylor-Parameters D (links) und des Orientierungswinkels θ (rechts) als Funktion der Scherrate für eine 9:1-PAAm ^h -Kapsel. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm ^h , 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinäuredichlorid in <i>p</i> -Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,243 g/cm ³	170
Abbildung 102: Mittelwerte von D in Abhängigkeit der Scherrate für eine 9:1-PAAm ^h -Kapsel. Die Berechnung des E-Moduls kann anhand des ersten (rot) oder des zweiten (gelb) linearen Bereichs erfolgen.	171
Abbildung 103: Gemittelte <i>tank-treading</i> Kreisfrequenzen ω_{TT} in Abhängigkeit der Scherrate. Die Steigung $m = 0,5$ illustriert einen theoretischen, linearen Verlauf.	173
Abbildung 104: Relaxation einer Polyacrylamid-Kapsel im Scherfeld. Wenn das Scherfeld ausgestellt wird, resultiert eine typische Relaxationskurve (links). Die Relaxationskurve kann mittels eines exponentiellen Abfalls zweiter Ordnung angepasst werden (rechts).	174
Abbildung 105: Aufnahmen in der Strömungszelle, die die Form- und Membranrelaxation der Polyacrylamid-Kapsel zeigen. Die schwarzen Pfeile weisen auf einen Teil der Kapsel, der sehr langsam relaxiert.	177
Abbildung 106: Vergleich des Deformationsverlaufs einer Polyacrylamid-Kapsel für verschiedene Werte der Boussinesq-Nummer.	179
Abbildung 107: Verlauf des Taylor-Parameter D (links) und des Orientierungswinkels θ für Polyacrylamid-Kapseln bei unterschiedlichen Polymerisationszeiten.	180
Abbildung 108: Zeitliche Veränderung der Achsenlängen mit zunehmender Scherrate (links) und Oszillationen der Achsen L und B (rechts).	182
Abbildung 109: Taumel- (links) und Schwingungsbewegungen einer mit Glutaraldehyd vernetzten Polyacrylamid-Kapseln bei einem Achsenverhältnis von $B/L = 0,8$	182
Abbildung 110: Aufnahme unter dem Mikroskop. Die mit dem roten Pfeil gekennzeichnete Kapsel wurde im Scherfeld gemessen und zeigt die in Abbildung 109 dargestellten Taumel- und Schwingungsbewegungen.	183
Abbildung 111: Verlauf des Orientierungswinkels und der Scherrate als Funktion der Zeit. Die Übergänge vom Taumelbereich (TU) ins Schwingen (SW) sind durch die orangenen Ziffern 1, 2 und 3 gekennzeichnet.	184
Abbildung 112: Repräsentative Kurvenverläufe des Taylorparameters D in Abhängigkeit der Scherrate (links) und der Kapillarzahl (rechts) für verschiedene Mikrokapseln.	185
Abbildung 113: Kritische Scherraten für die Übergänge der Bewegungsmodi in Abhängigkeit des Viskositätsverhältnisses λ . Für die hochviskosen OTS-Kapseln (Sterne) wurde eine innere Phase aus 60 Gew-% SB in pX/TCB verwendet (s. Experimentelles). Die Kapseln wurden in reinem Glycerin ($\lambda = 0,8$) und in einer wässrigen Glycerin-Lösung von 95 Vol-% ($\lambda = 2$) gemessen. Für die hochviskosen Chitosan-Kapseln wurden innere Phasen von 50 Gew-% SB in pX ($\lambda = 0,1$) und 60 Gew-% SB in pX ($\lambda = 1$) verwendet. Die Messung im Scherfeld erfolgte für die Chitosan-Kapseln stets in reinem Glycerin.	187

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete OTS-Konzentrationen für die Synthese von ebenen Membranen und Kapseln.	56
Tabelle 2: Konzentrations- und Mengenangaben für die Synthese von Polyacrylamid.	59
Tabelle 3: Übersicht der verwendeten Kreisfrequenzen und Deformationen für die rheologische Untersuchung der verschiedenen Netzwerke.	62
Tabelle 4: Zusammensetzungen der kontinuierlichen und dispersen Phase für die Herstellung von OTS-, Chitosan- und Polyacrylamid-Kapseln.	64
Tabelle 5: Vergleich der Grenzflächenspannung eines Emulsionstropfens im Scherfeld mit einem „hängenden Tropfen“. Die Zusammensetzung der Ölphase ist bei beiden Methoden gleich. Das Verhältnis von <i>p</i> -Xylol zu 1,2,4-Trichlorbenzol beträgt 36:64 ($\rho = 1,243 \text{ g/cm}^3$).	88
Tabelle 6: Ergebnisse der Faltenanalyse einer hängenden OTS-Kapsel im Vergleich mit anderen Methoden. ...	118
Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der 2D-scherrheologischen Messungen an ebenen Grenzflächen. Die wässrige Phase besteht aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Lösung in einem Essigsäure-Acetat-Puffer mit pH-Wert 5,6 und Glycerin im Verhältnis 1:10. Angegeben ist der Speichermodul μ' nach 2 Stunden Polymerisationszeit. Daten von Kemna [203].	125
Tabelle 8: Übersicht der Ergebnisse und Zusammensetzung der Phasen für die Chitosan-Vernetzung bei pH-Wert 5,2. Die Stammlösung aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Lösung in 0,1 M Essigsäure wird in verschiedenen Verhältnissen mit Glycerin gemischt. Analog variiert das Verhältnis von <i>p</i> -Xylol zu 1,2,4-Trichlorbenzol in der Ölphase. Der Mittelwert des Speichermoduls ist nach 5 Stunden Polymerisationszeit angegeben.	128
Tabelle 9: Die Young-Moduln E_s und die Schermoduln μ in Abhängigkeit der Polymerisationszeit und des pH-Wertes bei der Kapselherstellung für $c_{GA} = 1 \text{ mM}$. Die Daten zu den Ch _{5,6} -Kapseln sind von Kemna [203 S. 29].	136
Tabelle 10: Ergebnisse der Young-Moduln für Ch _{5,6} -Kapseln bei einem Viskositätsverhältnis von $\lambda \approx 0,1$ und $\lambda \approx 1$. Für die Herstellung der Kapseln wurde eine wässrige Phase bestehend aus 2 gewichtsprozentiger Chitosan-Stammlösung und Glycerin im Verhältnis von 1:10 verwendet. Die Ölphase ist aus 50 Gew-% SB in pX und 1 mM Glutaraldehyd bzw. aus 60 Gew-% SB in pX und 10 mM Glutaraldehyd zusammengesetzt. Die Daten sind von Kemna [203 S. 32].	140
Tabelle 11: Ergebnisse der Young-Moduln nach Gleichung (4.25) und der Poisson-Zahlen nach Gleichung (4.26) von Chitosan-Kapseln aus Messungen mit der Spinning-Drop Methode im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem Scherfeld. Für die Berechnung der Young-Moduln aus der Kapseldeformation im Scherfeld wird eine feste Poisson-Zahl von $\nu_s = 0,5$ angenommen. Daten zu Ch _{5,6} von Kemna [203].	148
Tabelle 12: Übersicht der Ergebnisse und Konzentrationen der Komponenten in den beiden Phasen für die Vernetzung von PAAm ^h mit Sebacinsäuredichlorid. In 20 ml der wässrigen Phase sind 15 ml Glycerin enthalten. Die Ölphase ist ein Gemisch aus <i>p</i> -Xylol/1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,1 g/cm ³	154
Tabelle 13: Übersicht der Ergebnisse und Konzentrationen der Komponenten in den beiden Phasen für die Vernetzung von PAAm ^h mit Glutaraldehyd (GA). 20 ml der wässrigen Phase enthalten 15 ml Glycerin. Die Ölphase besteht aus einem Gemisch von <i>p</i> -Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,1 g/cm ³	158
Tabelle 14: Übersicht der Ergebnisse zum Einfluss von SHS auf die Polymerisation an der Wasser/ <i>p</i> -Xylol-Grenzfläche.	164
Tabelle 15: Vergleich der Young-Moduln von PAAm ^h nach drei Stunden Polymerisationszeit mit den Schermoduln aus der 2D-Scherrheologie. Wässrige Phase: 20 ml Phase enthalten 15 ml Glycerin, 0,25 % PAAm ^h , 0,1 mM SHS, KOH, pH = 9. Ölphase: 10 ml Ölphase enthalten 10 mM Sebacinsäuredichlorid in <i>p</i> -Xylol/ 1,2,4-Trichlorbenzol der Dichte 1,243 g/cm ³	172
Tabelle 16: Ergebnisse der Young-Moduln nach Gleichung (4.3) für das 9:1- und 1:1-funktionalisierte PAAm ⁿ und die Zusammensetzungen der wässrigen und der organischen Phasen für die Kapselsynthese mittels der Mikrofluidik-Apparatur. Die Konzentration des Vernetzers Sebacinsäuredichlorid beträgt 10 mM. Die Daten sind von Demand [215].	172
Tabelle 17: Relaxationszeiten für drei verschiedene Polyacrylamid-Kapseln. Der Parameter D_{stop} kennzeichnet den Wert des Taylor-Parameters, bei dem das Scherfeld ausgestellt wurde. D_0 entspricht dem Taylor-Parameter	

7. Verzeichnisse

der in Abwesenheit von Scherkräften erhalten wird. Die Form- und die Membranrelaxation λ_F und λ_M werden nach Gleichung (4.28) erhalten. Zusätzlich ist die Güte des exponentiellen Fits in \mathbf{R}^2 angegeben. 176

Tabelle 18: Ergebnisse der Young-Moduln für Polyacrylamid-Kapseln nach verschiedenen Polymerisationszeiten, die mit Glutaraldehyd vernetzt wurden. 181

7.3 Abkürzungsverzeichnis

AAm	Acrylamid	OTS	<i>n</i> -Octadecyltrichlorsilan
AFM	Rasterkraftmikroskopie	PAAm	aminfunktionalisiertes Polyacrylamid
ARES	Advanced Rheometric Expansion System	PVC	Polyvinylchlorid
CCD	Charge-Coupled Device	pX	<i>para</i> -Xylol
Ch _{5,2}	bei pH-Wert 5,2 synthetisierte Chitosan-Kapsel	REM	Rasterelektronenmikroskopie
Ch _{5,6}	bei pH-Wert 5,6 synthetisierte Chitosan-Kapsel	RFS II	Rheometrics Fluids Spectrometer II
DHR	Discovery Hybrid Rheometer HR3	SAM	self-assembled monolayer
DLS	Dynamische Lichtstreuung	SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
DP	disperse Phase	SB	Saccharose Benzoat
GA	Glutaraldehyd	SDC	Sebacinsäuredichlorid
Gew-%	Gewichtsprozent	SHS	Natriumhexadecylsulfat
GPC	Gelpermationschomatographie	SW	swinging / Schwingen
IR	intermittent regime	TCB	<i>1,2,4</i> -Trichlorbenzol
KP	kontinuierliche Phase	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
LVE	linear-viskoelastisch	TEMED	Tetramethylethylendiamin
NAPMAAm	<i>N</i> -(3-Aminopropyl)methacrylamid	TU	tumbling / Taumeln
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Vol-%	Volumenprozent
OMDS	<i>n</i> -Octadecylmethyldichlorsilan		

7.4 Variablenverzeichnis

7.4.1 Lateinisch

A	Freie Energie	G'	Speichermodul
a, b	Amplituden der Lissajous-Figuren	G''	Verlustmodul
A_o	(Ober-, Grenz-)Fläche	h	Höhe, Abstand
A_s	Flächenänderungsmodul	K_s	zweidimensionaler Kompressionsmodul
B	Querachse des Ellipsoids	l	Länge
Bq	Boussinesq-Nummer	L	Längsachse des Ellipsoids
c	Konzentration	M	Drehmoment
C	Apparate-Konstante am Rheometer	m, n	Stöchiometrische Koeffizienten
Ca	Kapillarzahl (E-Modul im Nenner)	n	Einheitsvektor; Drehzahl
Ca_s	Kapillarzahl mit Schermodul im Nenner	N_A	Avogadrokonstante
$Ca_{Tropfen}$	Kapillarzahl mit Grenzflächenspannung im Nenner	P	Überdruck
d	Breite	p, p', p''	Druck (allgemeiner, auf konvexer Seite, auf konkaver Seite)
D	Taylor-Parameter, Deformation	q	Belastung
D_0	Deformation in Abwesenheit von Scherkräften	R	Allgemeine Gaskonstante; Radius eines Zylinders
D_{max}	Maximale Taylor-Deformation im linearen Bereich	r, r_{sph}	Radius einer Sphäre
$d_{membran}$	Membrandicke	$R_{1,2}$	Hauptkrümmungsradien
d_{Spalt}	Spaltbreite zwischen den Zylindern der Strömungszelle	R_o, R_i	Radius des äußeren und inneren Zylinders der Strömungszelle
D_{stop}	Taylor-Param. beim Ausschalten des Scherfeldes	Re	Reynoldszahl
dx, dy	Verschiebung der Lissajous-Figur in x-, und y-Richtung	s	Strecke
E	Elastizitäts-, Young-, E-Modul	t	Zeit
E_0	Maximale gespeicherte Energie der gescherten Membran	T	Temperatur; Periodendauer
E_B	Biegesteifigkeit	T_c	kritische Temperatur
E_s	zweidimensionaler Elastizitäts-, Young-, E-Modul	U_e	Steifigkeit der Kapsel im Vergleich zu den durch das Scherfeld erzeugten Kräften
F	Kraft	v	Geschwindigkeit
G	Gibbs-Energie; Schubmodul	V	Volumen
g	Erdbeschleunigung	W	Arbeit
$G(t)$	Relaxationsmodul	w	Dichte der Formänderungsenergie
G^*	komplexer Schubmodul	Z	Achse des Ellipsoids in Z-Richtung

7.4.2 Griechisch

α	Verhältnis zwischen Zentrifugalkraft und elastischer Kraft	μ	zweidimensionaler Schermodul
α_D	Dissoziationskonstante	μ'	zweidimensionaler Speichermodul
β	Verhältnis von viskosen zu elastischen Kräften in der Membran	μ''	zweidimensionaler Verlustmodul
γ	Deformation	ν	Poissonzahl
γ_A	Deformationsamplitude	ν_s	zweidimensionale Poissonzahl
$\dot{\gamma}$	Scherrate	ρ	Dichte
Γ	Grenzflächenkonzentration	ρ_a	Dichte der äußeren Phase
δ	Phasenverschiebungswinkel	ρ_i	Dichte der inneren Phase
Δ	Differenz	σ	Ober-, Grenzflächenspannung
ε	Winkel zwischen Hauptachse der Kapsel und markiertem Membranelement	σ_{Zug}	Zugspannung
ε_D	Dehnung	τ	Schubspannung
η	dynamische Viskosität	τ_s	Zweidimensionale Schubspannung
η^*	komplexe Viskosität	τ_A	Schubspannungsamplitude
η_a	Viskosität der äußeren Phase	τ_θ	Schubspannung in Azimutrichtung
η_i	Viskosität der inneren Phase	τ_ϕ	Schubspannung in Meridianrichtung
η_s	Membranviskosität	τ_1	Zeitlicher Aufenthalt der Kapsel im Kompressionsquadranten oder benötigte Zeit zum Aufschwingen der Kapsel
θ	Azimutwinkel	τ_2	Zeitlicher Aufenthalt der Kapsel im Dehnungsquadranten oder benötigte Zeit zum Abschwngen der Kapsel
Θ	Orientierungswinkel	T_{11}, T_{22}	Hauptspannungskomponenten in Membranebene
$\Theta_{max}, \Theta_{min}$	Maximaler und minimaler Winkel der Kapsel im Schwingungsbereich	φ	Auslenkwinkel
λ	Viskositätsverhältnis zwischen innerer und äußerer Phase	ϕ	Meridianwinkel
$\lambda_{1,2}$	Dehnungsverhältnisse	ω	Kreisfrequenz
λ_F	Formrelaxation	ω_{osz}	Oszillationskreisfrequenz
λ_M	Membranrelaxation	ω_{TT}	tank-treading Kreisfrequenz
$\mu(t)$	zweidimensionaler Relaxationsmodul	Ψ, Ψ'	Koeffizienten im Mooney-Rivlin Gesetz

8 Literaturverzeichnis

1. **Megias-Alguacil, D., et al.** Droplet deformation under simple shear investigated by experiment, numerical simulation and modeling. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2005, Bd. 126, S. 153-161.
2. **Barnes, H. A., Hutton, J. F. und Walters, K.** An introduction to Rheology. [Hrsg.] K. Walters. *Rheology Series.* Amsterdam : Elsevier, 1989. Bd. 3, 1. Auflage.
3. **Walter, A.** Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln. *Dissertation.* Essen, 1999.
4. **Kunz, B., Krückeberg, S. und Weißbrodt, J.** Chancen und Grenzen der Mikroverkapselung in der modernen Lebensmittelindustrie. *Chemie Ingenieur Technik.* 2003, Bd. 75, 11, S. 1733-1740.
5. **Gibbs, B. F., et al.** Encapsulation in the food industry: a review. *International Journal of Food Sciences and Nutrition.* 1999, Bd. 50, S. 213-224.
6. **Kumar, M. N. V. R.** Nano and Microparticles as Controlled Drug Delivery Devices. *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* 2000, Bd. 3, 2, S. 234-258.
7. **Casanova, F. und Santos, L.** Encapsulation of cosmetic active ingredients for topical application - a review. *Journal of Microencapsulation.* 2016, Bd. 33, 1, S. 1-17.
8. **John, R. P., et al.** Bio-encapsulation of microbial cells for targeted agricultural delivery. *Critical Reviews in Biotechnology.* 2011, Bd. 31, 3, S. 211-226.
9. **Sliwka, W.** Mikroverkapselung. *Angew. Chem.* 1975, Bd. 87, S. 556-567.
10. **Desai, K. G. H. und Park, H. J.** Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. *Drying Technology.* 2005, Bd. 23, S. 1361-1394.
11. **Onouchi, T., et al.** *Water-soluble microcapsules.* US4898781 A USA, 6. Februar 1990.
12. **Green, B. K. und Schleicher, L.** *Manifold record material.* US2730456 USA, 10. Januar 1956.
13. **Green, B. K. und Schleicher, L.** *Pressure responsive record materials.* US2730457 A USA, 10. Januar 1956.
14. **Sackmann, E.** Mikromechanik der Zelle. *Physik Journal.* 2004, Bd. 3, 2, S. 35-42.
15. **Mohandas, N. und Evans, E.** Mechanical Properties of the Red Cell Membrane in Relation to Molecular Structure and Genetic Defects. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 1994, Bd. 23, S. 787-818.
16. **Discher, D. E., Mohandas, N. und Evans, E. A.** Molecular map of red blood cell deformations: hidden elasticity and in situ connectivity. *Science.* 1994, Bd. 266, S. 1032-1035.

17. **Viallat, A. und Abkarian, M.** Red blood cell: from its mechanics to its motion in shear flow. *Int. Jnl. Lab. Hem.* 2014, Bd. 36, S. 237-243.
18. **Pfafferott, C., Nash, G. B. und Meiselman, H. J.** Red blood cell deformation in shear flow. *Biophys. J.* 1985, Bd. 47, S. 695-704.
19. **Yedgar, S., Koshkaryev, A. und Barshtein, G.** The red blood cell in vascular occlusion. *Pathophysiol Haemost Thromb.* 2002, Bd. 32, S. 263-268.
20. **Chien, S.** Red Cell Deformability and its Relevance to Blood Flow. *Ann. Rev. Physiol.* 1987, Bd. 49, S. 177-192.
21. **Goldstone, J., Schmid-Schönbein, H. und Wells, R.** The Rheology of Red Blood Cell Aggregates. *Microvascular Research.* 1970, Bd. 2, S. 273-286.
22. **Dintenfass, L.** Considerations of the internal viscosity of red cells and its effect on the viscosity of whole blood. *Angiology.* 1962, Bd. 13, 8, S. 333-344.
23. **Schmid-Schönbein, H. und Wells, R.** Fluid Drop-Like Transition of Erythrocytes under Shear. *Science.* 1969, Bd. 165, S. 288-291.
24. **Dintenfass, L.** Internal Viscosity of the Red Cell and a Blood Viscosity Equation. *Nature.* 1968, Bd. 219, S. 956-958.
25. **Tözeren, H., Chien, S. und Tözeren, A.** Estimation of viscous dissipation inside an Erythrocyte during aspirational entry into a micropipette. *Biophysical Journal.* 1984, Bd. 45, S. 1179-1184.
26. **Quéguiner, C. und Barthès-Biesel, D.** Axisymmetric motion of capsules through cylindrical channels. *J. Fluid Mech.* 1997, Bd. 348, S. 349-376.
27. **Alizadeh, A. und Dadvand, A.** Effects of deformability of RBCs on their dynamics and blood flow passing through a stenosed microvessel: an immersed boundary-lattice Boltzmann approach. *Theor. Comput. Fluid Dyn.* 2018, Bd. 32, S. 91-107.
28. **Guckenberger, A., et al.** Numerical-experimental observation of shape bistability of red blood cells flowing in a microchannel. *Soft Matter.* 2018, Bd. 14, S. 2032.
29. **Ye, T., et al.** Numerical studies of a red blood cell in rectangular microchannels. *Journal of Applied Physics.* 2017, Bd. 122, S. 084701.
30. **Mancuso, J. E. und Ristenpart, W. D.** Stretching of red blood cells at high strain rates. *Physical Review Fluids.* 2017, Bd. 2, S. 101101.
31. **Engelhardt, H., Gaub, H. und Sackmann, E.** Viscoelastic properties of erythrocyte membranes in high-frequency electric fields. *Nature.* 1984, Bd. 307, S. 378-380.
32. **Das, S und Thakkar, R. M.** Large deformation electrohydrodynamics of a Skalak elastic capsule in AC electric fields. *Soft Matter.* 2018, Bd. 14, S. 1719-1736.

33. **Matsunaga, D., et al.** Deformation of a spherical capsule under oscillating shear flow. *J. Fluid Mech.* 2015, Bd. 762, S. 288-301.
34. **Cordasco, D. und Bagchi, P.** Dynamics of red blood cells in oscillating shear flow. *J. Fluid Mech.* 2016, Bd. 800, S. 484-516.
35. **Dörfler, H.-D.** *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme.* Heidelberg : Springer, 2002.
36. **Atkins, P. W. und Paula, J. de.** *Physikalische Chemie.* Weinheim : Wiley-VCH, 2006.
37. **Viades-Trejo, J. und Gracia-Fadrique, J.** Spinning drop method From Young-Laplace to Vonnegut. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2007, Bd. 302, S. 549-552.
38. **Vonnegut, B.** Rotating Bubble Method for Determination of Surface and Interfacial Tensions. *REv. Sci. Instrum.* 1942, Bd. 13, S. 6-9.
39. **Rosenthal, D. K.** The shape and stability of a bubble at the axis of a rotating liquid. *Journal of Fluid Mechanics.* 1962, Bd. 12, S. 358-366.
40. **Princen, H. M., Zia, I. Y. und Mason, S. G.** Measurement of Interfacial Tension from the Shape of a Rotating Drop. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1967, Bd. 23, S. 99-107.
41. **Princen, H. M.** Some Aspects of Spinning Drop Tensiometrie. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1995, Bd. 169, S. 241-243.
42. **Rehage, H. und Burger, A.** Two-dimensional gels. *Physica A.* 1993, Bd. 194, S. 424-431.
43. **Rehage, H., Husmann, M. und Walter, A.** From two-dimensional model networks to microcapsules. *Rheol Acta.* 2002, Bd. 41, S. 292-306.
44. **Koleva, I. A.** Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von Polysiloxan-Membranen und der Deformations- und Orientierungsdynamik von Polysiloxan-Mikrokapseln im Scherfeld. *Dissertation.* Dortmund, 2011.
45. **Husmann, M.** Polyorganosiloxan-Filme zwischen fluiden Phasen: Rheologisches Verhalten von ultradünnen Membranen, Mikrokapseln und Kapselsuspensionen. *Dissertation.* Essen, 2001.
46. **Chen, Z.** Synthese von Mikrokapseln und deren Deformationsverhalten unter äußeren Stimulationen. *Dissertation.* Dortmund, 2012.
47. **Carothers, Wallace H.** *Linear polyamides and their production.* US 2130523 A USA, 20. September 1938.
48. **Kauffman, G. B.** Wallace Hume Carothers and Nylon, The First Completely Synthetic Fiber. *Journal of Chemical Education.* 1988, Bd. 65, 9, S. 803-808.
49. **Rehage, H., Achenbach, B. und Klaerner, F.-G.** Ultrathin Cross-Linked Networks at the Interface between Oil and Water: Structure, Properties, and Preparative Perspectives. *Langmuir.* 2002, Bd. 18, S. 7115-7119.

50. **Rehage, H., et al.** Ultrathin dynamic networks formed by the surfactant SPAN 65 at the air-water and oil-water interface. *Colloid Polym Sci.* 2001, Bd. 279, S. 597-606.
51. **Demand, S.** Von temporär vernetzten Grenzflächenfilmen zu Mikrokapseln. *Dissertation.* Dortmund, 2017.
52. **Jyothi, N.V.N., et al.** Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of Microencapsulation.* 2010, Bd. 27, 3, S. 187-197.
53. **Mezger, T. G.** *Das Rheologie Handbuch.* 5. Auflage. Hannover : Vincentz Network, 2016.
54. **Leick, S.** Bildungskinetik, rheologische Eigenschaften und induzierter struktureller Abbau von biofunktionalen Hüllschichten und Mikrokapseln. *Dissertation.* Dortmund, 2011.
55. **Hermans, P. H. et al.** [Buchverf.] H. R. Krypt. *Colloid Science.* Amsterdam : Elsevier Publishing Co., 1949, S. 483.
56. **Stauffer, D. und A., Aharony.** *Perkolationstheorie - Eine Einführung.* Weinheim : VCH, 1995.
57. **Barthès-Biesel, D., Diaz, A. und Dhenin, E.** Effect of constitutive laws for two-dimensional membranes on flow-induced capsule deformation. *J. Fluid Mech.* 2002, Bd. 460, S. 211-222.
58. **Boal, D. H., Seifert, U. und Shillcock, J. C.** Negative Poisson ratio in two-dimensional networks under tension. *Physical Review E.* 1993, Bd. 48, 6, S. 4274.
59. **Barthès-Biesel, D.** Motion of a spherical microcapsule freely suspended in a linear shear flow. *J. Fluid Mech.* 1980, Bd. 100, S. 831-853.
60. **Barthès-Biesel, D.** Mechanics of encapsulated droplets. *Progr Colloid Polym Sci.* 1998, Bd. 111, S. 58-64.
61. **Barthès-Biesel, D.** Modeling the motion of capsules in flow. *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* 2011, Bd. 16, S. 3-12.
62. **Barthès-Biesel, D.** Role of interfacial Properties on the Motion and Deformation of Capsules in Shear Flow. *Physica A.* 1991, Bd. 172, S. 103-124.
63. **Barthès-Biesel, D. und Rallison, J. M.** The time-dependent deformation of a capsule freely suspended in a linear shear flow. *J. Fluid Mech.* 1981, Bd. 113, S. 251-267.
64. **Barthès-Biesel, D. und Sgaier, H.** Role of membrane viscosity in the orientation and deformation of a spherical capsule suspended in shear flow. *J. Fluid Mech.* 1985, Bd. 160, S. 119-135.
65. **Mooney, M.** A Theory of large Elastic Deformation. *Journal of Applied Physics.* 1940, Bd. 11, S. 582-592.

66. **Rivlin, R. S.** Large Elastic Deformations of Isotropic Materials. I. Fundamental Concepts. *Philosophical Transactions of the Roy. Soc., Series A, Mathematical and Physical Science*. 1948, Bd. 240, 822, S. 459-490.
67. **Skalak, R., et al.** Strain energy function of red blood cells membranes. *Biophysical Journal*. 1973, Bd. 13, S. 245-264.
68. **Pozrikidis, C.** Finite deformation of liquid capsules enclosed by elastic membranes in simple shear flow. *J. Fluid Mech.* 1995, Bd. 297, S. 123-152.
69. **Keller, S. R. und Skalak, R.** Motion of a tank-treading ellipsoidal particle in a shear flow. *J. Fluid Mech.* 1982, Bd. 120, S. 27-47.
70. **Bagchi, P. und Kalluri, R. M.** Dynamics of nonspherical capsules in shear flow. *Physical Review E*. 2009, Bd. 80, S. 016307.
71. **Koleva, I. und Rehage, H.** Deformation and orientation dynamics of polysiloxane microcapsules in linear shear flow. *Soft Matter*. 2012, Bd. 8, S. 3681.
72. **Fischer, T. M., Stöhr-Liesen, M. und Schmid-Schönbein, H.** The Red Cell as a Fluid Droplet: Tank Treading-like Motion of the Human Erythrocyte Membrane in Shear Flow. *Science*. 1978, Bd. 202, S. 894-896.
73. **Loubens, C. de, et al.** Tank-treading of microcapsules in shear flow. *J. Fluid Mech.* 2016, Bd. 789, S. 750-767.
74. **Walter, A., Rehage, H. und Leonhard, H.** Shear induced deformation of microcapsules: shape oscillations and membrane folding. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001, Bde. 183-185, S. 123-132.
75. **Chang, K. S. und 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, Bd. 250, S. 609-633.
76. **Abkarian, M., Faivre, M. und Viallat, A.** Swinging of Red Blood Cells under Shear Flow. *Physical Review Letters*. 2007, Bd. 98, S. 188302.
77. **Dupire, J., Socol, M. und Viallat, A.** Full dynamics of a red blood cell in shear flow. *PNAS*. 2012, Bd. 109, S. 20808-20.
78. **Skotheim, J. M. und Secomb, T. W.** Red Blood Cells and Other Nonspherical Capsules in Shear Flow: Oscillatory Dynamics and the Tank-Treading-to-Tumbling Transition. *Physical Review Letters*. 2007, Bd. 98, S. 078301.
79. **Fischer, T. M.** Shape Memory of Human Red Blood Cells. *Biophysical Journal*. 2004, Bd. 86, S. 3304-3313.

80. **Ramanujan, S und 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, Bd. 361, S. 117-143.
81. **Kanstler, V. und Steinberg, V.** Transition to Tumbling and Two Regimes of Tumbling Motion of a Vesicle in Shear Flow. *Physical Review Letters.* 2006, Bd. 96, S. 036001.
82. **Misbah, C.** Vacillating Breathing and Tumbling of Vesicles under Shear Flow. *Physical Review Letters* . 2006, Bd. 96, S. 028104.
83. **Noguchi, H. und Gompper, G.** Swinging and Tumbling of Fluid Vesicles in Shear Flow. *Physical Review Letters.* 2007, Bd. 98, S. 128103.
84. **Guedda, M.** Membrane compression in tumbling and vacillating breathing regimes for quasispherical vesicles. *Physical Review E.* 2014, Bd. 89, S. 012703.
85. **Sui, Y., et al.** Dynamic motion of red blood cells in simple shear flow. *Physics of Fluids.* 2008, Bd. 20, S. 112106.
86. **Sui, Y., et al.** Tank-treading, swinging, and tumbling of liquid-filled elastic capsules in shear flow. *Physical Review E.* 2008, Bd. 77, S. 016310.
87. **Unverfehrt, A. und Rehage, H.** Deformation, orientation and bursting of microcapsules in simple shear flow: Wrinkling processes, tumbling and swinging motions. *Procedia IUTAM.* 2015, Bd. 16, S. 12-21.
88. **Kessler, S., Finken, R. und Seifert, U.** Swinging and tumbling of elastic capsules in shear flow. *J. Fluid Mech.* 2008, Bd. 605, S. 207-226.
89. **Finken, R., Kessler, S. und Seifert, U.** Micro-capsules in shear flow. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011, Bd. 23, S. 184113.
90. **Yazdani, A. und Bagchi, P.** Influence of membrane viscosity on capsule dynamics in shear flow. *J. Fluid Mech.* 2013, Bd. 718, S. 569-595.
91. **Gounley, J. und Peng, Y.** Computational Modeling of Membrane Viscosity of Red Blood Cells. *Commun. Comput. Phys.* 2015, Bd. 17, S. 1073-1087.
92. **Le, D. V.** Effect of bending stiffness on the deformation of liquid capsules enclosed by thin shells in shear flow. *Physical Review E.* 2010, Bd. 82, S. 016318.
93. **Pozrikidis, C.** Effect of membrane bending stiffness on the deformation of capsules in simple shear flow. *J. Fluid Mech.* 2001, Bd. 440, S. 269-291.
94. **Sui, Y., et al.** Transient deformation of elastic capsules in shear flow: Effect of membrane bending stiffness. *Physical Review E.* 2007, Bd. 75, S. 066301.
95. **Noguchi, H.** Dynamic modes of microcapsules in steady shear flow: Effects of bending and shear elasticities. *Physical Review E.* 2010, Bd. 81, S. 056319.

96. **Walter, J., Salsac, A.-V. und Barthès-Biesel, D.** Ellipsoidal capsules in simple shear flow: prolate versus oblate initial shapes. *J. Fluid Mech.* 2011, Bd. 676, S. 318-347.
97. **Dupont, C., Salsac, A.-V. und Barthès-Biesel, D.** Off-plane motion of a prolate capsule in shear flow. *J. Fluid Mech.* 2013, Bd. 721, S. 180-198.
98. **Dupont, C., et al.** Stable equilibrium configurations of an oblate capsule in simple shear flow. *J. Fluid Mech.* 2016, Bd. 791, S. 738-757.
99. **Bitbol, M.** Red Blood Cell Orientation in Orbit $C = 0$. *Biophys. J.* 1986, Bd. 49, S. 1055-1068.
100. **Lac, E., et al.** Spherical capsules in three-dimensional unbounded Stokes flows: effect of membrane constitutive law and onset of buckling. *J. Fluid Mech.* 2004, Bd. 516, S. 303-334.
101. **Foessel, É., et al.** Influence of internal viscosity on the large deformation and buckling of a spherical capsule in a simple shear flow. *J. Fluid Mech.* 2011, Bd. 672, S. 477-486.
102. **Lac, E. und Barthès-Biesel, D.** Deformation of a capsule in simple shear flow: Effect of membrane prestress. *Physics of Fluids.* 2005, Bd. 17, S. 072105.
103. **Finken, R. und Seifert, U.** Wrinkling of microcapsules in shear flow. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2006, Bd. 18, S. L185-L191.
104. **Knoche, S., et al.** Elastometry of Deflated Capsules: Elastic Moduli from Shape and Wrinkle Analysis. *Langmuir.* 2013, Bd. 29, S. 12463-12471.
105. **Taylor, G. I.** The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid. *Proc. Roy. Soc. Series A.* 1932, Bd. 138, S. 41-48.
106. **Taylor, G. I.** The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow. *Proc. Roy. Soc. Series A.* 1934, Bd. 146, S. 501-523.
107. **Cox, R. G.** The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow. *J. Fluid Mech.* 1969, Bd. 37, 3, S. 601-623.
108. **Leonhard, H.** Video-Kontrastverstärkungs-Mikroskopie und Rheoskopie zur Untersuchung dynamischer Phänomene von Tensid- und Kolloidsystemen. *Dissertation.* Essen, 1997.
109. **Rumscheidt, F. D. und Mason, S. G.** Particle Motions in Sheared Suspensions: XII. Deformation and Burst of Fluid Drops in Shear and Hyperbolic Flow. *J. Coll. Sci.* 1961, Bd. 16, S. 238-261.
110. **Hinch, E. J. und Acrivos, A.** Long slender drops in simple shear flow. *J. Fluid Mech.* 1980, Bd. 98, S. 305-328.
111. **Rallison, J. M.** The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flow. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1984, Bd. 16, S. 45-66.

112. **Barthès-Biesel, D. und Acrivos, A.** Deformation and burst of a liquid droplet freely suspended in a linear shear flow. *J. Fluid Mech.* 1973, Bd. 61, S. 1-21.
113. **Rallison, J. M.** A numerical study of the deformation and burst of a viscous drop in general shear flows. *J. Fluid Mech.* 1981, Bd. 109, S. 465-482.
114. **Janssen, P. J. A., et al.** Generalized behavior of the breakup of viscous drops in confinements. *Journal of Rheology.* 2010, Bd. 54, S. 1047-1060.
115. **Yuriko, J. L., Renardy, Y. und Renardy, M.** Numerical simulation of breakup of a viscous drop in simple shear flow through a volume-of-fluid method. *Physics of Fluids.* 2000, Bd. 12, S. 269-282.
116. **Wang, N., Liu, H. und Zhang, C.** Deformation and breakup of a confined droplet in shear flows with power-law rheology. *Journal of rheology.* 2017, Bd. 61, S. 741-758.
117. **Pieper, G., Rehage, H. und Barthès-Biesel, D.** Deformation of a capsule in a Spinning Drop Apparatus. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1998, Bd. 202, S. 293-300.
118. **Noll, W.** *Chemie und Technologie der Silicone.* 2. Auflage. Weinheim : Verlag Chemie, 1968.
119. **Voronkov, M. G., Mileshkevich, V. P. und Yuzhelevskii, Yu. A.** *The siloxane bond - Physical properties and Chemical Transformations.* New York : Consultants Bureau, 1978.
120. **Stone, F. G. A. und Seyferth, D.** The chemistry of silicon involving probable use of d-type orbitals. *J. Inorganic and Nuclear Chemistry.* 1955, Bd. 1, S. 112-118.
121. **Pauling, L.** Interatomic Distances and Bond Character in the Oxygen Acids and Related Substances. *J. Phys. Chem.* 1952, Bd. 56, S. 361-365.
122. **Bordeau, M., Dedier, J. und Frannet, E.** Étude Structurale D'Hexaalkyldisiloxanes et de Trialkylalcoxy- ou Aryloxysilanes. *Journal of Organometallic chemistry.* 1973, Bd. 59, S. 125-139.
123. **Brinker, C. J. und Scherer, G. W.** *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* San Diego : Academic Press, Inc, 1990.
124. **Iler, R. K.** *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry.* New York : John Wiley & Sons, 1979.
125. **Keefer, K. D.** The Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure and Growth of Silicate Polymers. [Hrsg.] C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R. Brinker. *Better Ceramics Through Chemistry.* New York : North Holland, 1984, S. 15-24.
126. **Pohl, E. R. und Osterholtz, F. D.** Kinetics and Mechanism of Aqueous Hydrolysis and Condensation of Alkyltrialkoxysilanes. [Hrsg.] H., Kumar, G. Ishida. *Molecular Characterization of Composite Interfaces.* New York : Plenum, 1985, S. 157-170.

127. **Carraro, C., et al.** Observation of three growth mechanisms in self-assembled monolayers. *J. Phys. Chem. B.* 1998, Bd. 102, 23, S. 4441-4445.
128. **Okahata, Y., et al.** Electrochemical Properties of Covalently Bonded Silane Amphiphile Monolayers on a SnO₂ Electrode. *Langmuir.* 1990, Bd. 6, S. 1148-1153.
129. **Yongan, Y. und Bein, T.** Molecular Recognition on Acoustic Wave Devices: Sorption in Chemically Anchored Zeolite Monolayers. *J. Phy. Chem.* 1992, Bd. 96, S. 9387-9393.
130. **Tundo, P.** Silica Gel as a polymeric support for phase-transfer catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* . 1977, Bd. 18, S. 641.
131. **Rubinstein, I., et al.** Ionic recognition and selective response in self-assembling monolayer membranes on electrodes. *Nature.* 1988, Bd. 332, S. 426-429.
132. **DePalma, V. und Tillmann, N.** Friction and Wear of Self-Assembled Trichlorsilane Monolayer Films on Silicon. *Langmuir.* 1989, Bd. 5, S. 868-872.
133. **Wasserman, S. R., et al.** The Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkylsiloxanes on Silicon: A Comparison of Result from Ellipsometry and Low-Angle X-Ray Reflectivity. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, Bd. 111, S. 5852-5861.
134. **Desbrief, S., et al.** Impact of chain length, temperature, and humidity on the growth of long alkyltrichlorosilane self-assembled monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, Bd. 13, S. 2870-2879.
135. **Ulman, A.** Self-Assembled Monolayers of Alkyltrichlorosilanes: Building Blocks For Future Organic Materials . *Advanced Materials.* 1990, Bd. 2, 12, S. 573-582.
136. **Wang, R., Baran, G. und Wunder, S. L.** Packing and Thermal Stability of Polyoctadecylsiloxane Compared with Octadecylsilane Monolayers. *Langmuir.* 2000, Bd. 16, S. 6298-6305.
137. **Wasserman, S. R., Tao, Y.-T. und Whitesides, G. M.** Structure and Reactivity of Alkylsiloxane Monolayers Formed by Reaction of Alkyltrichlorosilanes on Silicon Substrates. *Langmuir.* 1989, Bd. 5, S. 1074-1087.
138. **Brzoska, J. B., Azouz, I. B. und Rondelez, F.** Silanization of Solid Substrates: A Step toward Reproducibility. *Langmuir.* 1994, Bd. 10, S. 4367-4373.
139. **Iimura, K., Nakajima, Y. und Kato, T.** A study on structures and formation mechanics of self-assembled monolayers of n-alkyltrichlorosilanes using infrared spectroscopy and atomic force microscopy. *Thin Solid Films.* 2000, Bd. 379, S. 230-239.
140. **Parikh, A. N., et al.** An Intrinsic Relationship between Molecular Structure in Self-Assembled n-Alkylsiloxane Monolayers and Deposition Temperature. *J. Phys. Chem.* 1994, Bd. 98, S. 7577-7590.

141. **Rye, R. R.** Transition Temperatures for n-Alkyltrichlorosilane Monolayers. *Langmuir*. 1997, Bd. 13, S. 2588-2590.
142. **Lindén, M., Slotte, J. P. und Rosenholm, J. B.** Two-Dimensional Gelation: Octadecyltrimethoxysilane at the Air/Water Interface. *Langmuir*. 1996, Bd. 12, S. 4449-4454.
143. **Barton, S. W., Goudot, A. und Rondelez, F.** X-Ray Structural Study of Polymerized Octadecyltrichlorosilane on Water. *Langmuir*. 1991, Bd. 7, S. 1029-1030.
144. **Koleva, I. A.** Struktur und Dynamik zweidimensionaler Netzwerke und Mikrokapseln. *Diplomarbeit*. Dortmund, 2007.
145. **Schwartz, D. K., et al.** Growth of a self-assembled monolayer by fractal aggregation. *Physical Review Letters*. 1992, Bd. 69, S. 3354-3359.
146. **Resch, R., et al.** In situ and ex situ AFM investigation of the formation of octadecylsiloxane monolayers. *Applied Surface Science*. 1999, Bd. 140, S. 168-175.
147. **Bunker, B. C., et al.** The impact of solution agglomeration on the deposition of self-assembled monolayers. *Langmuir*. 2000, Bd. 16, S. 7742-7751.
148. **Angst, D. L. und Simmons, G. W.** Moisture Absorption Characteristics of Organosiloxanes Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*. 1991, Bd. 7, S. 2236-2242.
149. **Peters, R. D., et al.** A Near Edge X-Ray Absorption FINE Structure Spectroscopy Investigation of the Structure of Self-Assembled Films of Octadecyltrichlorosilane. 2002, Bd. 18, S. 1250-1256.
150. **Foisner, J., et al.** Atomic Force Microscopy Investigation of the Growth of Different Alkylsiloxane Monolayers from Highly Concentrated Solutions. *Langmuir*. 2003, Bd. 19, S. 3741-3746.
151. **Ondruschka, J., Trutnau, M. und Bley, T.** Gewinnung und Potenziale des Biopolymers Chitosan. *Chemie Ingenieur Technik*. 2008, Bd. 80, 6, S. 811-820.
152. **Rinaudo, M.** Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 2006, Bd. 31, S. 603-632.
153. **Dash, M., et al.** Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*. 2011, 36, S. 981-1014.
154. **Kumar, M. N. V. Ravi.** A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*. 2000, Bd. 46, S. 1-27.
155. **Pillai, C. K. S., Paul, W. und Sharma, C. P.** Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*. 2009, Bd. 34, S. 641-678.

156. **Chandumpai, A., et al.** Preparation and physico-chemical characterization of chitin and chitosan from the pens of the squid species, *Loligo lessoniana* and *Loligo formosana*. *Carbohydrate Polymers*. 2004, Bd. 58, S. 467-474.
157. **Morris, G. A., et al.** Macromolecular conformation of chitosan in dilute solution: A new global hydrodynamic approach. *Carbohydrate Polymers*. 2006, Bd. 76, S. 616-621.
158. **Muzzarelli, R. A. A.** Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids. *Carbohydrate Polymers*. 2009, Bd. 77, S. 1-9.
159. **Sinha, V. R., et al.** Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. *International Journal of Pharmaceutics*. 2004, Bd. 274, S. 1-33.
160. **Sparkes, B. G. und Murray, D. G.** *Chitosan based wound dressing materials*. US 4572906 A USA, 25. Februar 1986.
161. **Yang, Y. M., et al.** The controlling biodegradation of chitosan fibers by N-acetylation in vitro and in vivo. *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 2007, Bd. 18, S. 2117-2121.
162. **Aiedeh, K., et al.** Chitosan microcapsules as controlled release systems for insulin. *Journal of Microencapsulation*. 1997, Bd. 14, 5, S. 567-576.
163. **Elwakeel, K. Z.** Environment Application of Chitosan Resins for the Treatment of Water and Wastewater: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2010, Bd. 31, S. 273-288.
164. **Domard, A., Rinaudo, M. und Terrassin, C.** New method for the quaternization of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.* 1986, Bd. 8, S. 105-107.
165. **Rinaudo, M., et al.** Substituent distribution on O, N-carboxymethylchitosans by ¹H and ¹³C n.m.r. *Int. J. Biol. Macromol.* 1992, Bd. 14, S. 122-128.
166. **Harris, J. M., et al.** Synthesis and Characterization of Poly(ethylene Glycol) Derivatives. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1984, Bd. 22, S. 341-352.
167. **Berger, J., et al.** Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2004, Bd. 57, S. 19-34.
168. **Lai, J-Y., Li, Y-T und Wang, T-P.** In Vitro Response of Retinal Pigment Epithelial Cells Exposed to Chitosan Materials Prepared with different Cross-Linkers. *Int. J. Mol. Sci.* 2010, Bd. 11, S. 5256-5272.
169. **Groboillot, A. F., et al.** Membrane Formation by Interfacial Cross-Linking of Chitosan for Microencapsulation of *Lactococcus lactis*. *Biotechnology and Bioengineering*. 1993, Bd. 42, S. 1157-1163.

170. **Monteiro Jr., O. A. C. und Airoidi, C.** Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyd interaction in a homogeneous system. *International Journal of Biomedical Macromolecules*. 1999, Bd. 26, S. 119-128.
171. **Bruice, P. Y.** *Organische Chemie*. 5. Auflage. München : Pearson, 2011. S. 735ff.
172. **Chelaru, C., Diaconu, I. und Simionescu, C. I.** Polyacrylamide obtained by plasma-induced polymerization for a possible application in enhanced oil recovery. *Polymer Bulletin*. 1998, Bd. 40, S. 757-764.
173. **Chrambach, A. und Rodbard, D.** Polyacrylamide Gel Elektrophoresis. *Science*. 1971, Bd. 172, S. 440-451.
174. **Mishra, A., et al.** Use of polyacrylamide-grafted Plantago psyllium mucilage as a flocculant for treatment of textile wastewater. *Colloid Polym Sci*. 2004, Bd. 282, S. 722-727.
175. **Gaylord, G. N., Bikales, N. B. und Mark, H. F.** *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 1 A to Amino Acids (Plastics, Resins, Rubbers, Fibers)*. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 1964.
176. **Tinsley, J. M. und Malone, W. T.** *Method of reducing friction losses in the flow of aqueous fluids*. US 3572354 A US Patent, 23. März 1971.
177. **Hansen, G. D. und Persinski, L. J.** *Friction reducing compositions for oil-based fracturing fluids*. US3542044 A US Patent, 24. November 1970.
178. **Seiffert, S. und Oppermann, W.** Amine-Functionalized Polyacrylamide for Labeling and Crosslinking Purposes. *Makromolekular Chemistry and Physics*. 2007, Bd. 208, S. 1744-1752.
179. **Fevola, M. J., Hester, R. D. und McCormick, C. L.** Molecular Weight Control of Polyacrylamide with Sodium Formate as a Chain-Transfer Agent: Characterization via Size Exclusion Chromatography/Multi-Angle Laser Light Scattering and Determination of Chain-Transfer Constant. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2003, Bd. 41, S. 560-568.
180. **Ogino, K., Kakihara, T. und Abe, M.** Estimation of the critical micelle concentration and the aggregation numbers of sodium alkyl sulfates by capillary-type isotachopheresis. *Colloid and Polymer Science*. 1987, Bd. 265, S. 604-612.
181. **Koleva, I. und Rehage, H.** A comparison of different experimental methods for investigating the mechanical properties of plane polysiloxane membranes and capsule walls. *Soft Matter*. 2012, Bd. 8, S. 7672.
182. **Serra, C. A. und Chang, Z.** Microfluidic-Assisted Synthesis of Polymer Particles. *Chem. Eng. Technol.* 2008, Bd. 31, 8, S. 1099-1115.

183. **Betriebsanleitung DSA 5000 M.** Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessgerät. Anton Paar. V2.30.
184. **Handbuch Vibro Viscometer** . SV-10 und SV-100. A&D Company.
185. **Kojio, K., Takahara, A. und Kajiyama, T.** Formation mechanism of n-octadecyltrichlorosilane monolayer prepared at the air/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000, Bd. 169, S. 295-306.
186. **Dubreuil, F., Daillant, J. und Guenoun, P.** Direct Topographic Measurement of Multilayers on Water by Atomic Force Microscopy. *Langmuir*. 2003, Bd. 19, S. 8409-8415.
187. **Wang, Y. und Lieberman, M.** Growth of Ultrasoother Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Monolayers on SiO₂. *Langmuir*. 2003, Bd. 19, S. 1159-1167.
188. **Hibbard, R.R. und Schalla, R. L.** Solubility of Water in Hydrocarbons. *NACA Research Memorandum E52D24*. 1952, S. 25.
189. **Walter, A., Rehage, H. und Leonhard, H.** Shear-induced deformations of polyamide microcapsules. *Colloid Polym Sci*. 2000, Bd. 278, S. 169-175.
190. **Unverfehrt, A., Koleva, I. und Rehage, H.** Deformation, orientation and bursting of microcapsules in simple shear flow: Wrinkling processes, tumbling and swinging motions. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015, Bd. 602, S. 012002.
191. **Guido, S.** Shear-induced droplet deformation: effects of confined geometry and viscoelasticity. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2011, Bd. 16, S. 61-70.
192. **Yazdani, A. Z. K., Kalluri, R. M. und Bagchi, P.** Tank-treading and tumbling frequencies of capsules and red blood cells. *Physical Review E*. 2011, Bd. 83, S. 046305.
193. **Abkarian, M. und Viallat, A.** Dynamics of Vesicles in a Wall-Bounded Shear Flow. *Biophysical Journal*. 2005, Bd. 89, S. 1055-1066.
194. **Lebedev, L. L., Turytsin, K. S. und Vergeless, S. S.** Dynamics of Nearly Spherical in an External Flow. *Physical Review Letters*. 2007, Bd. 99, S. 218101.
195. **Vlahovska, P. M., et al.** Dynamics of non-spherical microcapsule with incompressible interface in shear flow. *J. Fluid Mech*. 2011, Bd. 678, S. 221-247.
196. **Husmann, M., et al.** Deformation and bursting of nonspherical polysiloxane microcapsules in a spinning-drop apparatus. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005, Bd. 282, S. 109-119.
197. **Peng, Z., Mashayekh, A. und Zhu, Q.** Erythrocyte responses in low-shear-rate flows: effects of non-biconcave stress-free state in the cytoskeleton. *J. Fluid Mech*. 2014, Bd. 742, S. 96-118.

198. **Cordasco, D. und Bagchi, P.** Intermittency and synchronized motion of red blood cell dynamics in shear flow. *J. Fluid Mech.* 2014, Bd. 759, S. 472-488.
199. **Hegemann, J., et al.** Pendant capsule elastometry. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2018, Bd. 513, S. 549-565.
200. **Kahner, R.** Untersuchung der scher-induzierten Faltenbildung viskoelastischer Biopolymer-Membranen. *Dissertation.* 2010.
201. **Knauer, L.** Darstellung und Untersuchung von Mikrokapseln durch Grenzflächenpolymerisation von Chitosanlösungen. *Forschungspraktikum.* Dortmund, 2014.
202. **Kemna, A.** Untersuchung von Chitosanmikrokapseln synthetisiert durch Grenzflächenpolymerisation. *Forschungspraktikum.* Dortmund, 2014.
203. **Kemna, A.** Strömungsinduzierte Deformation und Orientierung von Chitosan-Mikrokapseln. *Bachelorarbeit.* Dortmund, 2014.
204. **Sicherheitsdatenblatt Sigma Aldrich.** Sebacic acid, 99 %. abgerufen am 09.04.2018.
205. **Roberts, G. A. F. und Taylor, K. E.** Chitosan Gels 3 The formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde. *Makromol. Chem.* 1989, Bd. 190, S. 951-960.
206. **Youn, D. K., No, H. K. und Prinyawiwatkul, W.** Physical Characteristics of decolorized chitosan as affected by sun drying during chitosan preparation. *Carbohydrate Polymers.* 2007, Bd. 69, S. 707-712.
207. **Migneault, I., et al.** Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking. *BioTechniques.* 2004, Bd. 37, S. 790-802.
208. **Richards, F. M. und Knowles, J. R.** Glutaraldehyde as a Protein Cross-Linking Reagent. 1968, Bd. 37, S. 231-233.
209. **Hardy, P. M., Nicholls, A. C. und Rydon, H. N.** The Nature of Glutaraldehyde in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, Bd. 10, S. 565-566.
210. **Korn, A. H., Feairheller, S. H. und Filachione, E. M.** Glutaraldehyde: Nature of the Reagent. *J. Mol. Biol.* 1972, Bd. 65, S. 525-529.
211. **Kawahara, J., et al.** The Structure of Glutaraldehyde in Aqueous Solution Determined by Ultraviolet Absorption and Light Scattering. *Analytical Biochemistry.* 1992, Bd. 201, S. 94-98.
212. **Kildeeva, N. R., et al.** About Mechanism of Chitosan Cross-Linking with Glutaraldehyde. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* 2009, Bd. 35, S. 360-369.
213. **Margel, S. und Rembaum, A.** Synthesis and Characterization of Poly(glutaraldehyde). A Potential Reagent for Protein Immobilization and Cell Separation. *Macromolecules.* 1980, Bd. 13, S. 19-24.

214. **Tran-Son-Tay, R., Sutura, S. P. und Rao, P. R.** Determination of Red Blood Cell Membrane Viscosity from Rheoscopic Observations of Tank-Treading Motion. *Biophys. J.* 1984, Bd. 46, S. 65-72.
215. **Demand, S.** Synthese und Untersuchung der Deformation von Polyacrylamid-Kapseln in externen Feldern. *Masterarbeit.* Dortmund, 2013.
216. **Leurs, M.** *Forschungspraktikum.* Dortmund, 2012.
217. **Demand, S.** Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von Polyacrylamid-Mikrokapseln. *Forschungspraktikum.* Dortmund, 2013.
218. **Berkelaar, R. P., et al.** Water-induced Blister Formation in a Thin Film Polymer. *Langmuir.* 2015, Bd. 31, S. 1017-1025.
219. **Seddon, J. R. T. und Lohse, D.** Nanobubbles and microcapsules: gaseous domains on immersed substrates. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011, Bd. 23, S. 133001.
220. **Craig, V. S. J.** Very small bubbles at surfaces - the nanobubble puzzle. *Soft Matter.* 2011, Bd. 7, S. 40.
221. **Sharp, J. S. und Jones, R. A. L.** Swelling-induced morphology in ultrathin supported films of poly(d, l-lactide). *Physical Review E.* 2002, Bd. 66, S. 011801.
222. **Wendlandt, M., Tervoort, T. A. und Suter, U. W.** Strain-Hardening Modulus of Cross-Linked Glassy Poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 2010, Bd. 48, S. 1464-1472.
223. **Hoy, R. S. und Robbins, M. O.** Strain Hardening of Polymer Glasses: Effect of Entanglements Density, Temperature, and Rate. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.* 2006, Bd. 44, S. 3487-3500.
224. **van Melick, H. G. H., Goavert, L. E. und Meijer, H. E. H.** On the origin of strain hardening in glassy polymers. *Polymer.* 2003, Bd. 44, S. 2493-2502.
225. **Houben-Weyl.** *Methoden der organischen Chemie.* [Hrsg.] Eugen Müller. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1963. S. 135 ff. Bd. XIV/2.
226. **Nagase, K. und Sakaguchi, K.** Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide. *Journal of Polymer Science: Part A.* 1965, Bd. 3, S. 2475-2482.
227. **Ilavsky, M., et al.** Phase Transition in Swollen Gels. 6. Effect of Aging on the Extent of Hydrolysis of Aqueous Polyacrylamide Solutions and on the Collapse of Gels. *Macromolecules.* 1984, Bd. 17, S. 2868-2874.
228. **Okuda, K., et al.** Reaction of Glutaraldehyde with Amino and Thiol Compounds. *Journal of Fermentation and Bioengineering.* 1991, Bd. 71, S. 100-105.

229. **Babak, V. G. und Desbrieres, J.** Dynamic surface tension and dilational viscoelasticity of adsorption layers of alkylated chitosans and surfactant-chitosan complexes. *Colloid Polym. Sci.* 2006, Bd. 284, S. 745-754.
230. **Gounley, J. und Peng, Y.** Shape Recovery of Elastic Capsules from Shear Flow Induced Deformation. *Commun. Comput. Phys.* 2014, Bd. 16, S. 56-74.
231. **Gounley, J. und Peng, Y.** Response and Recovery Times of Elastic and Viscoelastic Capsules in Shear Flow. *Commun. Comput. Phys.* 2015, Bd. 17, S. 1151-1168.
232. **Braunmüller, S.** Untersuchung des dynamischen Verhaltens roter Blutkörperchen in mikrofluidischen Systemen. *Dissertation.* Augsburg, 2011.
233. **Cordasco, D. und Bagchi, P.** On the shape memory of red blood cells. *Physics of Fluids.* 2017, Bd. 29, S. 041901.
234. **Brunn, O. P.** On the rheology of viscous drops surrounded by an elastic shell. *Biorheology.* 1980, Bd. 17, S. 419-430.
235. **Brunn, O. P.** The deformation of a viscous particle surrounded by an elastic shell in a general time-dependent linear flow field. *J. Fluid Mech.* 1983, Bd. 126, S. 533-544.