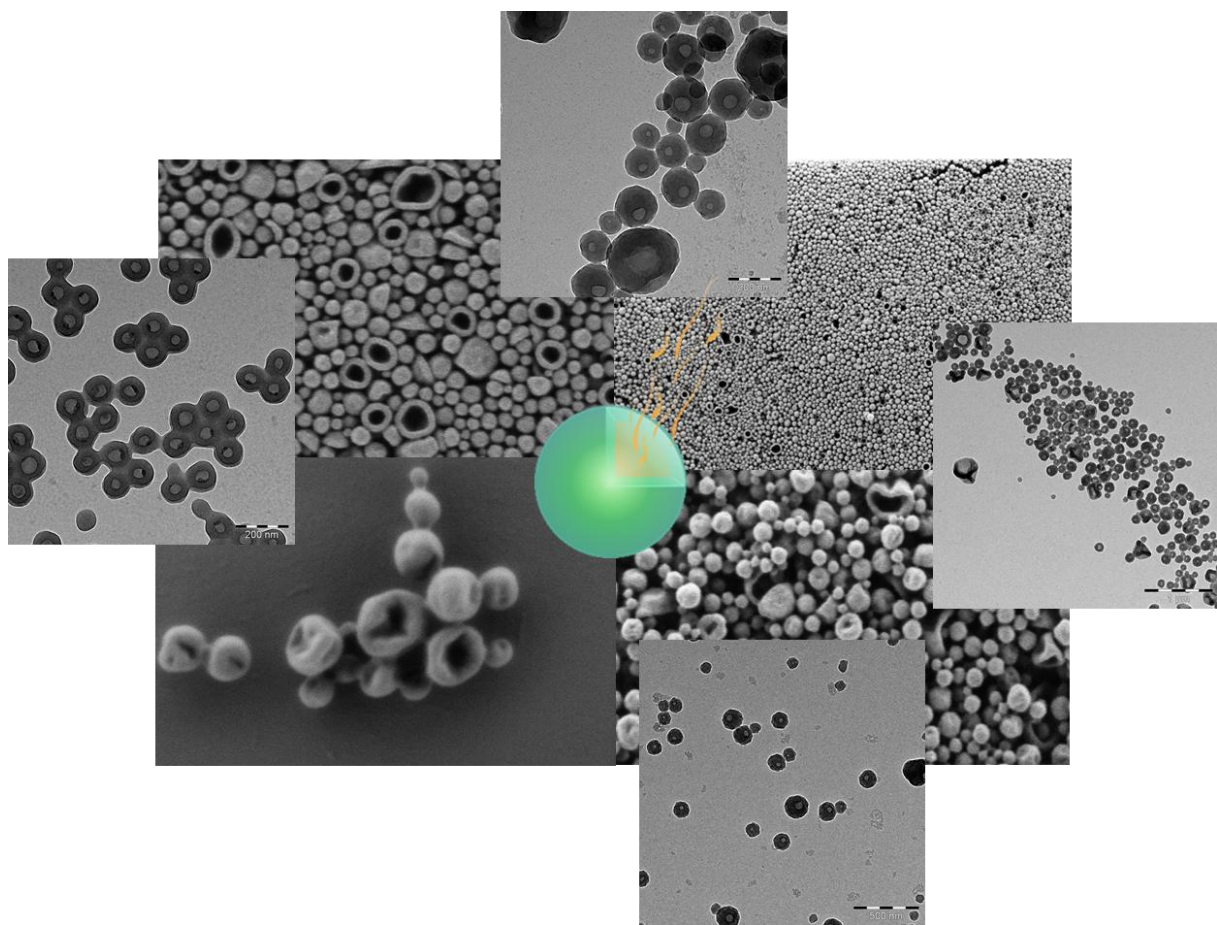


Nanokapseln mit hoher Barriere und steuerbarer Freisetzung von hydrophoben hochflüchtigen Substanzen



Dissertation

Ines Hofmeister

Nanokapseln mit hoher Barriere und steuerbarer Freisetzung von hydrophoben hochflüchtigen Substanzen

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
Im Promotionsfach Chemie

Am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Ines Hofmeister
geboren in Regensburg

Mainz, 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2011 bis Dezember 2014 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung im Arbeitskreis von Prof. Dr. Katharina Landfester angefertigt.

Die Arbeit wurde in Kooperation mit der Henkel AG & Co. KGaA in Düsseldorf durchgeführt.

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.15

Hiermit versichere ich gemäß § 10 Abs. 3d der Promotionsordnung vom 24.07.2007,
dass ich die vorliegende Arbeit selbst angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel in der
Arbeit angegeben habe.

Mainz, den

Danksagung

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	9
2. Theorie und Grundlagen.....	13
2.1 Verkapselung: Physikalische Barriere.....	13
2.1.1 Miniemulsionspolymerisation.....	13
2.1.2 Synthese von Nanokapseln mittels Miniemulsionspolymerisation	18
2.1.2.1 Radikalische Polymerisation und Copolymerisation	18
2.1.2.2 Phasenseparation	20
2.1.3 Stimuli-Sensitive Systeme	23
2.2 Physiko-chemische Betrachtungen im Prozess der Verkapselung	25
2.2.1 Polymerlöslichkeiten.....	27
2.2.2 Hansen Löslichkeitsparameter	29
2.3 Barrierepolymere	32
3. Relevante Charakterisierungsmethoden	36
3.1 Headspace-Gaschromatographie	36
3.2 Dynamische Lichtstreuung	39
3.3 Mikroskopische Methoden	40
3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie.....	40
3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie	40
3.4 Thermische Methoden	41
3.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie.....	41
3.4.2 Thermogravimetrische Analyse	41
4. Ergebnisse und Diskussion.....	42
4.1 Synthese von Nanokapseln mit hoher Diffusionsbarriere	42
4.1.1 Synthese von Octanal-Nanokapseln	42
4.1.1.1 Stabilisierung der Miniemulsion	43
4.1.1.2 Oberflächenspannung der Latices	46
4.1.2 Synthese von Cyclohexan-Nanokapseln.....	50
4.1.2.1 Initiierung der Polymerisation.....	50
4.1.2.2 Optimiertes Rezept zur Verkapselung von Cyclohexan	54
4.1.3 Synthese von α -Pinen-Nanokapseln	55
4.1.3.1 Initiierung der Polymerisation.....	55
4.1.3.2 Einfluss des Tensids auf die Polymerisation.....	56
4.1.3.3 Einfluss der Hydrophilie bzw. der Glasstemperatur auf die Verkapselung.....	58

4.1.3.4 Morphologie der α -Pinen-Nanokapseln	63
4.1.3.5 Freisetzung des Kernmaterials	65
4.1.3.6 Einfluss des pH-Wertes auf die Polymerhülle	74
4.1.3.7 Thermisches Verhalten der Polymerhülle	78
4.1.4 Einbau einer basischen Gruppe in die Polymerhülle	80
4.1.4.1 Stabilisierung der Miniemulsion	81
4.1.4.2 Initiierung der Polymerisation	83
4.2 Physiko-chemische Untersuchungen	86
4.2.1 Verkapselung unterschiedlicher flüchtiger Materialien	86
4.2.2 Wechselwirkungen zwischen Kernmaterialien und Polymerhülle	91
4.2.2.1 Einfluss des Kernmaterials auf die Polymerisation	91
4.2.2.2 Einfluss des Kernmaterials auf das thermische Verhalten der Polymerhülle ...	94
4.2.2.3 Quellverhalten des Copolymers in den verschiedenen Kernmaterialien	96
4.2.3 Thermodynamische Betrachtung der Verkapselung	99
4.2.4 Wechselwirkungen in Mischungen	104
4.3 Wechselwirkung zwischen Nanokapseln und Baumwollfasern	108
4.4 Synthese eines Precursor-Moleküls als chemische Barriere	112
4.4.1 Herstellung des Profragrance-Monomers	113
4.4.1.1 Synthese des spaltbaren Monomers	113
4.4.2 Kombination von chemischer und physikalischer Barriere	116
4.5 Expandierende Nanokapseln	118
4.5.1 Synthese von Isooctan-Nanokapseln	118
4.5.2 Thermisches Verhalten der Isooctan-Nanokapseln	120
4.5.3 Einsatz der Isooctankapseln als Expansionsmittel in Epoxidharzen	123
4.5.3 Mikroskopische Untersuchungen der Isooctankapseln	125
4.5.3.1 SEM-Untersuchungen der Epoxidmatrix	125
4.5.3.2 SEM-Untersuchungen der Isooctankapseln	127
5. Experimenteller Teil	129
5.1 Methoden	129
5.1.1 Headspace-Gaschromatographie	129
5.1.2 Bestimmung der Verkapselungseffizienz mittels Gefriertrocknung	132
5.1.3 Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung	132
5.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie	132
5.1.5 Rasterelektronenmikroskopie	133
5.1.6 Rasterkraftmikroskopie	133

5.1.7 Dynamische Differenzkalorimetrie.....	134
5.1.8 Thermogravimetrische Analyse	134
5.1.9 Kernspinresonanzspektroskopie	134
5.1.10 Infrarotspektroskopie	134
5.1.11 Potentiometrische Titration.....	135
5.1.12 Bestimmung der Oberflächenspannung.....	135
5.2 Duftstoffverkapselung	135
5.2.1 Herstellung von Miniemulsionen mit Octanal als Kernmaterial	135
5.2.2 Stabilisierung der Miniemulsionen mit verschiedenen Tensiden	136
5.2.3 Herstellung von Miniemulsionen mit Cyclohexan als Kernmaterial.....	136
5.2.4 Herstellung von Miniemulsionen mit α -Pinen als Kernmaterial	138
5.2.5 Herstellung von Miniemulsionen mit DMAEMA in der Polymerhülle	139
5.3 Physiko-chemische Untersuchungen zur Verkapselung.....	139
5.3.1 Herstellung von Miniemulsionen mit verschiedenen Kernmaterialien	139
5.3.2 Quellversuche des Acrylats in den Kernmaterialien.....	139
5.3.3 Bestimmung der Hansen Löslichkeitsparameter des Polymers	140
5.3.4 Herstellung von Miniemulsionen mit einer Mischung als Kernmaterial.....	141
5.4. Wechselwirkung zwischen Nanokapseln und Baumwollfasern	142
5.5. Chemische Barriere: Profragrance-Molekül.....	142
5.5.1 Synthese des Profragrance-Moleküls.....	142
5.5.2 Herstellung von Miniemulsionen mit dem Profragrance in der Hülle.....	143
5.6. Verkapselung eines Treibmittels	143
5.6.1 Herstellung von Miniemulsionen mit Isooctan als Kernmaterial	143
5.6.2 Zusammensetzung der Epoxidmatrix	143
5.6.3 Dichtebestimmung der Epoxidmatrix	144
6. Zusammenfassung.....	146
7. Verwendete Materialien	149
8. Abkürzungen und Symbole.....	152
8.1 Abkürzungen	152
8.2 Symbole.....	153
9. Literatur.....	155
Anhang	165

1. Motivation

Redewendungen wie „die Chemie stimmt zwischen uns“ oder „ich kann dich gut riechen“ haben durchaus wissenschaftliche Hintergründe. So gehört die olfaktorische Wahrnehmung zu einem unserer fünf Sinne. Dabei gelangen Riechstoff-Moleküle in unser olfaktorisches System und werden dort von den Sensoren wahrgenommen und verarbeitet.^[1-2] Die Wahrnehmung des Geruches erfolgt im Unterbewusstsein und ist von Mensch zu Mensch unterschiedlich. Dies führt dazu, dass sich einige Menschen „gut riechen können“ und andere weniger gut. Gerüche können sehr lange im Gedächtnis gespeichert werden,^[3] wobei wohlriechende, bekannte Düfte schnell Erinnerungen im geistigen Auge hervorrufen. Duftstoffe spielen demnach eine wichtige Rolle in unserem täglichen Leben und werden in vielen „Beauty-Care“-Produkten eingesetzt. Ihre hohe Flüchtigkeit führt jedoch auch zu einer reduzierten Wahrnehmung nach einer gewissen Zeitspanne. Um Geruchswahrnehmungen zu verlängern, wurden schon einige Systeme zur Deaktivierung und anschließend kontrollierten Freisetzung entwickelt.^[4] Diese Systeme können grundsätzlich in zwei Kategorien eingeteilt werden: die chemischen Barriersysteme^[5-6] und die physikalischen Barriersysteme.^[7-9] Chemische Barriersysteme binden die flüchtigen Substanzen kovalent, um ein nichtflüchtiges Molekül zu bilden. Die gebildete Bindung ist reversibel, womit die flüchtige Komponente wieder abgespalten werden kann.^[10] Physikalische Barriersysteme hingegen schützen das flüchtige Molekül nicht durch eine chemische Bindung, sondern durch eine physikalische Barriere. Diese besteht meist aus einer polymeren Hülle, welche die flüchtige Komponente einschließt. Besonders im „Beauty-Care“ und Waschmittel-Sektor sind duroplastische Mikrokapseln mit hohen Wanddicken und somit hoher Diffusionsbarriere weit verbreitet.^[11-14] Als effektiver Freisetzungsmechanismus von Kapseln dieser Größenordnung gilt das mechanische Öffnen durch Druckausübung. Die Größe der Mikrokapseln bringt jedoch auch Nachteile mit sich. So zeigen sie zum Beispiel in Flüssigformulierungen geringe kolloidale Stabilität, was sich im Aufrahmen der Kapseln widerspiegelt. Eine naheliegende Lösung des Stabilitätsproblems ist die Reduktion der Kapselgröße. Dafür wurden schon einige Techniken, wie die Schicht-für-Schicht („Layer-by-Layer“)-Technik, die Emulsionspolymerisation, die Synthese von „Sternpolymeren“ sowie die Miniemulsionspolymerisation zur Synthese von Duft-Nanokapseln angewendet.^[15-18] Physikalische Barriersysteme in Form von polymeren Kapseln sind natürlich nicht nur zur Verkapselung von Duftstoffen geeignet, sondern bieten auch Potential für

„Selbsteilungs“-Applikationen,^[19-22] pharmazeutische Dosierungsmethoden,^[23-25] und für die Verkapselung von weiteren Aktivstoffen.^[26]

Das Ziel dieser Arbeit stellt die Synthese von Nanokapseln mit effektiven Barriereigenschaften dar. Die hohe Diffusionsbarriere der industriell weit verbreiteten Mikrokapseln soll dabei auf die Nanoskala übertragen werden, während die dargestellten Nachteile dieser Kapseln überwunden werden sollen. Die Reduktion der Kapselgröße bringt jedoch einige Herausforderungen mit sich. Eine hohe Beladung sowie eine dichte Kapselwand sind für Nanokapseln um einiges schwerer zu erreichen, als es bei Mikrokapseln der Fall ist. Zusätzlich muss ein Freisetzungsmechanismus für die Nanokapseln entwickelt werden, da hier im Gegensatz zu den Mikrokapseln keine Freisetzung durch mechanische Öffnung möglich ist. Der drastische Größenunterschied ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme zeigt eine Mikrokapsel, welche mit Nanokapseln bedeckt ist. Diese Nanokapseln weisen einen Bruchteil der Größe der Mikrokapsel auf, was in der Vergrößerung rechts oben deutlich wird.

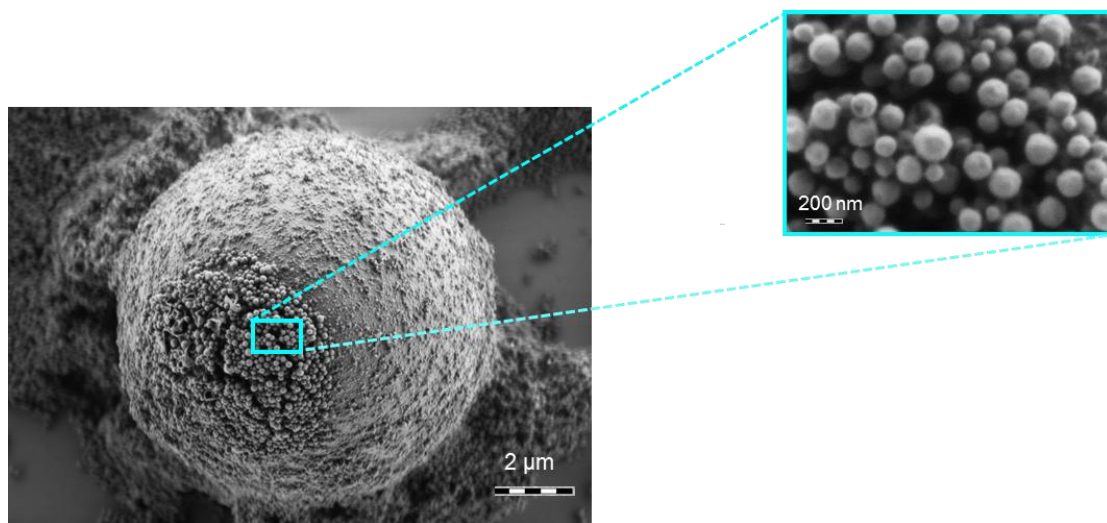


Abbildung 1: Veranschaulichung des Größenunterschiedes von Mikro- und Nanokapseln in einem SEM-Bild. Gezeigt ist eine Mikrokapsel, welche mit Nanokapseln bedeckt ist. Diese Nanokapseln weisen einen Bruchteil der Größe der Mikrokapsel auf.

Die Miniemulsionspolymerisation bietet eine geeignete Methode zur Synthese von Nanokapseln in einem einstufigen Prozess. Dabei sollen Duftstoffe als Modellsustanzen eingesetzt werden, da sie durch ihre hohe Flüchtigkeit eine besondere Herausforderung für die Dichtigkeit der Kapseln darstellen. Zur Verkapselung dieser hydrophoben Moleküle muss zunächst

ein geeignetes Polymersystem gefunden werden, welches neben hohen Barriereigenschaften auch die Möglichkeit der gezielten Freisetzung bietet. Zur Freisetzung aktiver Materialien existieren schon zahlreiche mögliche Auslöser, wie Temperatur, Licht, pH-Wert oder Redoxreaktionen.^[22, 27-29] Der Freisetzungsmechanismus kann dabei speziell auf die bei der Anwendung gegenwärtigen Bedingungen angepasst werden. Im Waschmittelbereich können zum Beispiel pH-sensitive Öffnungsmechanismen ihre Anwendung finden. So könnten pH-sensitive Kapseln im Weichspüler eingesetzt werden, welche einen Wechsel vom ursprünglich sauren pH im Weichspüler selbst zum neutralen bzw. leicht basischen pH-Wert in der Waschflotte erfahren würden. Aufgrund dieser möglichen Anwendung für Duftkapseln wird in dieser Arbeit mit einem Methacrylat-Copolymer-System gearbeitet, welches Methacrylsäuregruppen als pH-sensitive Einheit beinhaltet. Mittels Einsatz verschiedener Monomere kann die Glasübergangstemperatur, der Vernetzungsgrad, sowie die Hydrophilie der Polymerhülle eingestellt werden, um ein optimales System zur Verkapselung zu entwickeln. In Abbildung 2 ist das Konzept der pH-sensitiven Nanokapseln schematisch dargestellt.

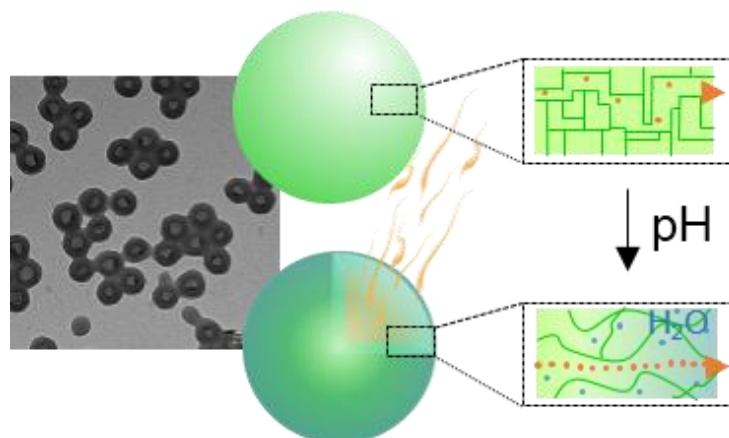


Abbildung 2: Schematische Darstellung von Nanokapseln, mit pH induzierter, gezielter Freisetzung der verkapselten hochflüchtigen Substanz.

Des Weiteren wird eine allgemeine physiko-chemische-Betrachtungsweise zur Erklärung der Barriereigenschaften und besonders zur Vorhersage von Verkapselungseffizienzen (*EE*) herangezogen. Eine gehinderte Diffusion des eingeschlossenen Materials dient dabei zur Erlangung hoher Verkapselungseffizienzen, was an der Verkapselung von hoch flüchtigen Substanzen verschiedener chemischer Beschaffenheit gezeigt wird. Die Wechselwirkungen zwischen Kern- und Hüllen-Materialien werden mittels der Hansen-Löslichkeitsparameter cha-

rakterisiert und quantifiziert. Anschließend soll eine Vorhersage der Verkapselungseffizienzen getroffen werden (siehe Abbildung 3).

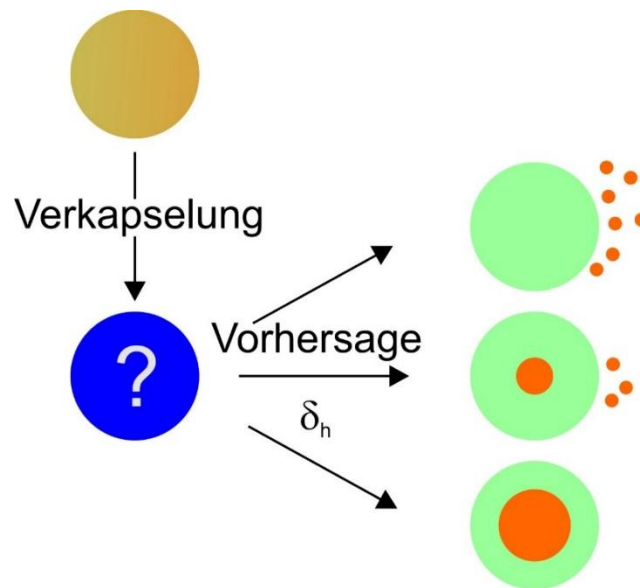


Abbildung 3: Schematische Darstellung zum Konzept der physiko-chemischen Betrachtungsweise mit Vorhersage der Verkapselungseffizienz.

Die Übertragung des Systems von Duftstoffen auf andere mögliche Aktivstoffe soll anhand der Verkapselung eines Treibmittels gezeigt werden. Hierbei soll die Barriereeigenschaft der Kapselwand als Charakteristikum für die Verkapselung von Treibmitteln und für die Expansion beschrieben werden. Dabei soll gezeigt werden, dass durch Verdampfung des Treibmittels und der einhergehenden Druckerhöhung innerhalb der Kapseln, eine Expansion der Nanokapseln möglich ist. Dieses Konzept ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

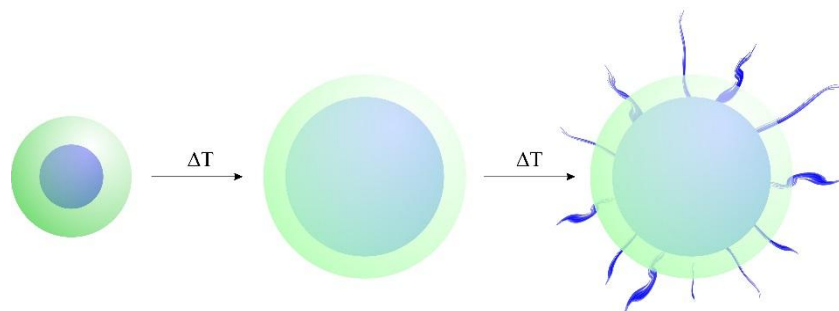


Abbildung 4: Schematische Darstellung zur möglichen Expansion der Nanokapseln bei steigendem internen Druck.

2. Theorie und Grundlagen

2.1 Verkapselung: Physikalische Barriere

In dieser Arbeit sollen flüssige, hochvolatile Moleküle hydrophober Natur vor dem Entweichen bzw. vor äußeren Einflüssen geschützt werden. Dafür wurde die Verkapselung der Materialien als Schutzmechanismus gewählt. Kapseln gehören zu den physikalischen Barriersystemen, da das zu schützende Molekül nicht chemisch gebunden, sondern physikalisch eingeschlossen wird. Dabei kann zwischen Mikrokapseln und Nanokapseln unterschieden werden. Zahlreiche Strategien wie Grenzflächenpolymerisation, Ausfällung, Sprühtrocknung sowie die „Layer-by-Layer“ Technik, wurden zur Herstellung der Mikrokapseln entwickelt.^[30-32] Diese Kapseln weisen Größen zwischen 10 und 1000 µm auf und zeigen aufgrund ihrer relativ dicken Kapselwände hohe Verkapselungseffizienzen.^[33-34]

Auch für die Synthese von Nanokapseln existieren verschiedene Herangehensweisen. So können Nanokapseln z. B. durch Selbstzusammenlagerung, Formierung einer Polymerhülle um ein festes Templat (Partikel), sowie durch die Anwendung von Emulsions- oder Suspensions-Polymerisation hergestellt werden.^[35-36] Des Weiteren kann die Miniemulsionspolymerisation zur Synthese von Nanokapseln genutzt werden. Mithilfe dieser vielseitigen Methode kann eine Vielzahl verschiedener Substanzen (von Flüssigkeiten^[37-39] bis zu organischen wie anorganischen Feststoffen^[40-42]) verkapselt werden.^[43-47] In dieser Arbeit wurde die Miniemulsionspolymerisation zur Synthese der Nanokapseln verwendet, weshalb im Folgenden speziell auf diese Methode eingegangen wird.

2.1.1 Miniemulsionspolymerisation

Die Miniemulsionspolymerisation ist eine spezielle Methode der Heterophasenpolymerisation, wozu auch die Suspensions- und Emulsionspolymerisation gehören. Dabei entstehen verschieden große Partikel, wobei die kleinsten Partikelgrößen aus der Miniemulsionspolymerisation resultieren. Werden wasserunlösliche Monomere in eine wässrige kontinuierliche Phase ohne Tenside dispergiert, spricht man von Suspensionspolymerisation.

In der Emulsionspolymerisation können wasserunlösliche Monomere, die durch Zusatz von Tensiden in Wasser stabilisiert werden, mithilfe wasserlöslicher Initiatoren polymerisiert

werden. Dabei findet die Nukleation überwiegend in Mizellen statt. Wenn die Größe der Tröpfchen auf einen Bereich von ca. 50 bis 500 nm reduziert wird, startet die Polymerisation hauptsächlich in den Monomertröpfchen. Ugelstad et al. zeigten zum ersten Mal Nukleierung in Tröpfchen kleiner 0,7 μm , wobei Styrol als Monomer verwendet wurde.^[48] Dieser Prozess wird Miniemulsionspolymerisation genannt.^[46, 49] Miniemulsionen bestehen in der Regel aus in Wasser dispergierten Öltröpfchen (o/w Miniemulsion), oder aus wässrigen Tröpfchen welche in einer Ölphase dispergiert sind (inverse Miniemulsionen w/o). In dieser Arbeit werden Öl-in-Wasser-Miniemulsionen hergestellt, weshalb im Weiteren nur auf diese eingegangen wird. Zur Präparation der Miniemulsionen wird ein geeignetes Tensid sowie ein Ultrahydrophob zur Stabilisierung der Tröpfchen verwendet, welche durch Einwirkung hoher Scherkräfte, zum Beispiel durch Ultraschall erzeugt werden.^[44, 49] In der Miniemulsionspolymerisation bestehen diese Tröpfchen aus den Monomeren und können näherungsweise als stabile Nano-reaktoren angesehen werden, da Diffusionsvorgänge und Mizellbildung weitestgehend unterdrückt werden.^[45, 50] Verwendet man neben den hydrophoben Monomeren auch wasserlösliche oder teilweise in Wasser lösliche Monomere, wie in dieser Arbeit die Methacrylsäure, sollte man eher von einer Miniemulsionsanalogen Polymerisation sprechen, da hier durch die Wasserlöslichkeit die Diffusionsunterdrückung erheblich erschwert ist.^[51] Die Wahl eines geeigneten Tensides sowie eines geeigneten Initiators für die Copolymerisation in Miniemulsion ist hierbei essenziell (vergleiche Kapitel 2.1.2.1).

In Abbildung 5 ist der Prozess der Miniemulsionspolymerisation in wässriger Phase schematisch dargestellt. In Schritt a werden die Monomerphase, welche das Ultrahydrophob enthält, und die wässrige Tensid-Phase durch Rühren voremulgiert. In Schritt b wird die Emulsion durch hohe Scherkräfte, die zum Beispiel mittels Ultraschall zugeführt werden, zur Miniemulsion homogenisiert. Im Schritt c kommt es schließlich durch Aktivierung des Initiators zur Polymerisation.^[52]

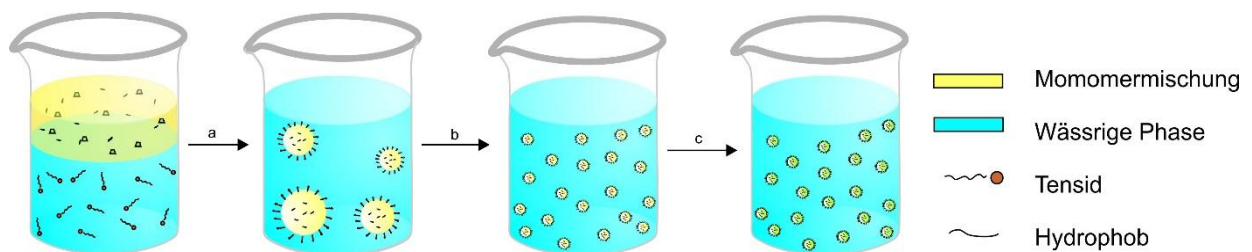


Abbildung 5: Prinzip der Miniemulsionspolymerisation: Schritt a: Voremulgierung, Schritt b: Erzeugung der Miniemulsion, Schritt c: Polymerisation.

Die Stabilität von dispergierten Tröpfchen ist mit ihrer Größe verknüpft. Eine größere Grenzfläche ist mit erhöhten Van der Waals Wechselwirkungen verbunden, was wiederum schnell zur Aggregation dieser Tröpfchen führt. Um diese neu geschaffene Grenzfläche zu stabilisieren, werden Tenside eingesetzt, welche sich aufgrund ihres amphiphilen Charakters an der Grenzfläche anlagern. Das Tensid stabilisiert die Tröpfchen je nach Ladungszustand entweder durch sterische oder durch elektrostatische Abstoßung. Bei der elektrostatischen Abstoßung besteht das Tensid aus einer hydrophilen, geladenen Kopfgruppe, welche in die Wasserphase ragt und einem hydrophoben Schwanz, welcher in das Öltröpfchen hineinragt. Die DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) beschreibt die Stabilität kolloidaler Systeme auf Grundlage von attraktiven und repulsiven Potentialen.^[53] In Abbildung 6 ist die Wechselwirkungsenergie U_{DLVO} von zwei sich annähernden Teilchen gezeigt, welche sich aus elektrostatischer Abstoßung ψ , Bornscher Abstoßung U_{Born} und der Van der Waals-Anziehung U_{vdW} der Teilchen ergibt.^[54-55]

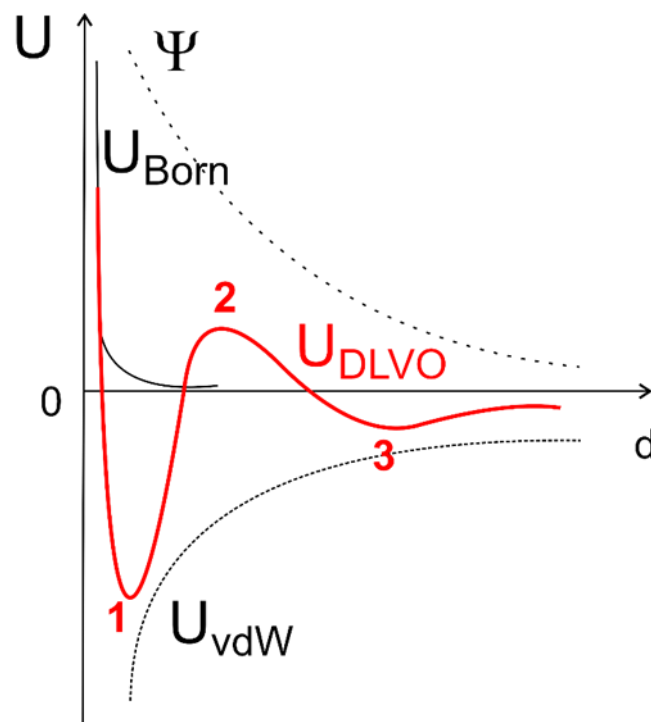


Abbildung 6: Wechselwirkungspotential als Funktion des Abstandes d von zwei sich annähernden geladenen kolloidalen Partikeln nach der DLVO-Theorie als Summe der Einzelpotentiale (elektrostatische Abstoßung und van der Waals-Anziehung), wobei die Bornsche Abstoßung die Teilchen daran hindert zu überlappen.

Abbildung 6 zeigt das DLVO-Potential als Funktion der Distanz d zwischen zwei geladenen kolloidalen Partikeln. Bei weiten Distanzen zwischen den Teilchen sind die Wechselwirkungen sehr gering. Nähern sich die Partikel jedoch weiter an, nehmen die Abstoßungs- und Anziehungskräfte zu. Bei größeren Distanzen ist ein flaches Minimum zu erkennen, wobei es zum reversiblen Agglomerieren der dispergierten Kolloide kommen kann. Dieses sekundäre Minimum stellt jedoch einen Spezialfall dar und ist nicht zwingend vorhanden. In der Praxis kommt diese reversible Koagulation meist nur bei sterisch stabilisierten Kolloidtröpfchen vor. Bei weiterer Annäherung tritt ein primäres Maximum auf, das durch die elektrostatische Abstoßung der Partikel zustande kommt. Bei sehr kleinen Abständen überwiegen die stark anziehenden van der Waals Kräfte, was zur irreversiblen Koagulation der Partikel führt. Somit muss durch Einsatz der Tenside die Energiebarriere, welche dem Energiemaximum entspricht genügend hoch sein, um eine Aggregation zu vermeiden.^[54]

Miniemulsionen werden im Gegensatz zu Makroemulsionen mit niedrigen Konzentrationen an Tensid stabilisiert, wobei diese in der Regel zwischen 0,5% und 25% bezüglich der Monomer- Phase liegen. Die Tröpfchenoberfläche ist somit nicht komplett mit Tensid bedeckt.^[52, 56] Die Größe der Tröpfchen direkt nach der Miniemulgierung ist dabei von der Menge und der Art des Tensides sowie von der Beschallungszeit und vom Viskositätsverhältnis der dispersen und der kontinuierlichen Phase abhängig.^[49]

Die Stabilität der dispergierten Tröpfchen nach Miniemulgierung wird einerseits durch Koaleszenz und andererseits durch Ostwaldreifung bestimmt.^[49, 52] Treffen sich aufgrund fehlender oder zu geringer Stabilisierung (Vergleich DLVO Theorie) zwei Tröpfchen derselben Größe und vereinen sich schließlich zu einem größeren Tropfen, so spricht man von Koaleszenz (siehe Abbildung 7 oben).

Der zweite Destabilisierungs-Mechanismus in Miniemulsionen ist die Ostwaldreifung. Dabei kommt es durch Diffusion durch die kontinuierliche Phase zum Wachstum größerer Tröpfchen auf Kosten von kleineren Tröpfchen (siehe Abbildung 7 unten). Bei den diffundierenden Molekülen handelt es sich dabei um die in der Wasserphase gelösten Moleküle.

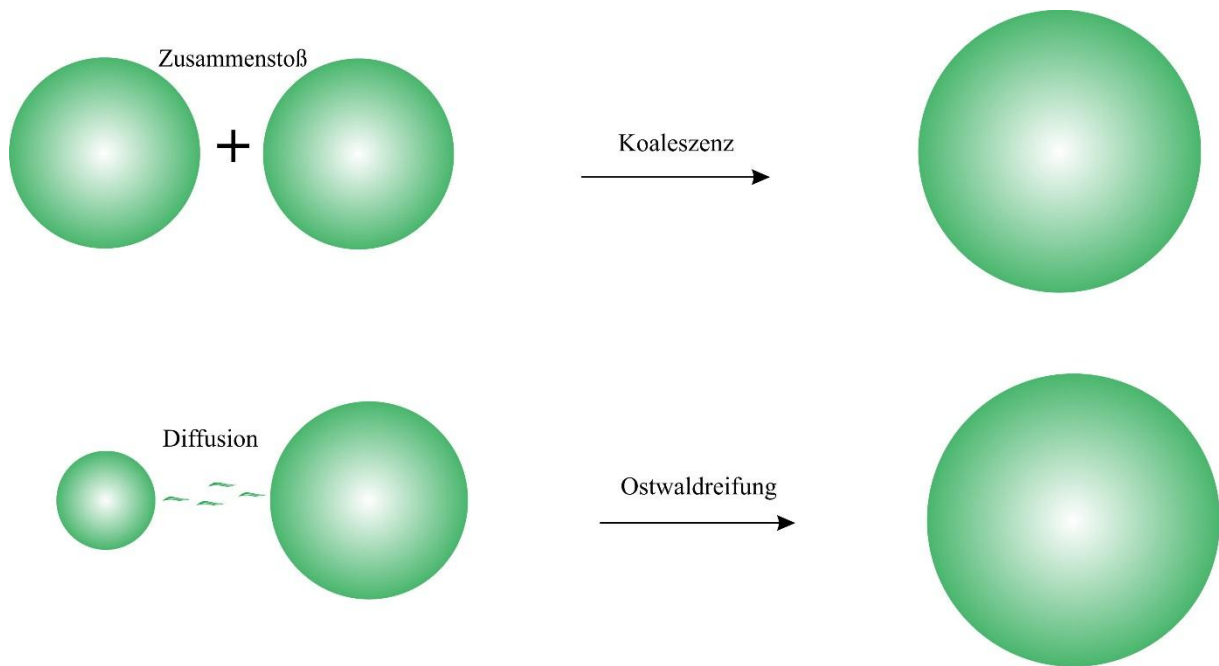


Abbildung 7: Destabilisierung von dispergierten Tröpfchen durch Koaleszenz (oben) und Ostwaldreifung (unten).

Die treibende Kraft für diesen Prozess ist der hohe Laplace-Druck p_L innerhalb der kleinen Tröpfchen, welcher umgekehrt proportional zum Tröpfchenradius r ist und von der Grenzflächenspannung zwischen kontinuierlicher und disperser Phase γ_{LL} abhängig ist.

$$p_L = \frac{2\gamma_{LL}}{r}$$

Um der Destabilisierung durch Ostwaldreifung entgegenzuwirken, kann ein Ultrahydrophob eingesetzt werden. Im Tropfen wird dadurch ein osmotischer Druck aufgebaut, welcher dem Laplace-Druck entgegenwirkt. Durch Einsatz einer wasserunlöslichen, sehr hydrophoben Substanz, die als Ultrahydrophob bezeichnet wird, kann Ostwaldreifung effizient reduziert werden. Das Ultrahydrophob kann durch seine hohe Wasserunlöslichkeit nicht durch die kontinuierliche Phase diffundieren und baut somit einen osmotischen Druck innerhalb der Tröpfchen auf, welcher gegen den Laplace-Druck wirkt.^[57] Dieser osmotische Druck Π kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\Pi = \frac{cRT}{M}$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und c die Konzentration des zugegebenen osmotischen Reagenzes mit dem Molgewicht M .

2.1.2 Synthese von Nanokapseln mittels Miniemulsionspolymerisation

2.1.2.1 Radikalische Polymerisation und Copolymerisation

Polymerisationen können einerseits aufgrund ihrer Struktur in Kondensations- und Additionsreaktionen, oder andererseits aufgrund des Polymerisationsmechanismus in Stufenwachstumsreaktionen oder Kettenwachstumsreaktionen eingeteilt werden.^[58] Bei der Kettenwachstumsreaktion werden ungesättigte Moleküle an eine schnell wachsende Kette addiert. Die Kettenwachstumsreaktion wird durch die Zugabe von Substanzen, welche freie Radikale bilden (freie radikalische Polymerisation), oder durch Zugabe von ionischen Initiatoren (kationische, anionische Polymerisation) gestartet.^[59] In dieser Arbeit wird die freie radikalische Polymerisation zur Synthese der Polymerkapseln genutzt, weshalb dieser Mechanismus etwas genauer beschrieben wird. Zur Initiierung der freien radikalischen Polymerisation werden Initiatoren verwendet, die freie Radikale bilden. Dabei können die Radikale thermisch, photochemisch, oder durch Redoxreaktionen erzeugt werden.^[60] Peroxide und Azokomponenten sind typische organische Verbindungen, die sich thermisch zersetzen. In dieser Arbeit wurden zum Beispiel die wasserlöslichen Peroxide Kaliumperoxodisulfat (KPS) und Ammoniumperoxodisulfat (APS), sowie die öllöslichen Azoinitiatoren Azobisisobutyronitril (AIBN) und Azobismethylbutyronitril (V59) als thermisch zersetzbare Initiatoren verwendet, wobei diese bei Temperaturen von ca. 70 °C zerfallen.^[59] Möchte man bei niedrigeren Temperaturen arbeiten, können Redoxinitiatorsysteme wie z.B. FF6/t-BHP eingesetzt werden.^[61-62] Die radikalische Polymerisation erfolgt nach der Initiierung über die Schritte Übertragung und Terminierung.

Bei der Verwendung verschiedener Monomere spricht man von einer Copolymerisation, wobei diese im Vergleich zur Homopolymerisation eine Vielzahl möglicher Polymerisationsprodukte zulässt. Abhängig von der Struktur der Copolymere spricht man von statistischen, alternierenden oder von Blockcopolymeren. Arbeitet man mit verschiedenen Monomeren, bringt man gleichzeitig verschiedene reaktive Zentren in die Reaktion. Mayo und Lewis entwickelten die sogenannte Copolymerisationsgleichung für die Monomere M_1 und M_2 :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$

Diese Gleichung soll Aussage über das molare Einbauverhältnis der Monomere M_1 und M_2 im Copolymer machen. Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 stellen dabei die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion eines Monomers mit sich selbst und mit dem jeweils anderen Monomer dar:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Diese Gleichung wird mit zunehmender Anzahl an unterschiedlichen Monomeren komplizierter, wobei die Copolymerisationsgleichung von den Konzentrationen und Reaktivitäten aller Monomere abhängig ist. Für Heterophasenpolymerisationen haben zusätzlich die Verteilungskoeffizienten der Monomere zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase Einfluss auf die Copolymerisation.^[63]

In der vorliegenden Arbeit wird mit Methacrylaten unterschiedlicher Strukturen gearbeitet. So werden hauptsächlich die Monomere Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Methacrylsäure zur Synthese der Nanokapseln verwendet. In Kapitel 4.1.1 sind die Strukturen der Monomere, sowie die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere in Tabelle 1 angegeben. Die Besonderheit der verwendeten Monomere ist deren unterschiedliche Hydrophilie und somit die unterschiedliche Löslichkeit in der wässrigen Phase (BMA: 0,25 g/L; MMA: 15 g/L; MAA: 98 g/L bei 20 °C).^[64] Homogene Nukleierung der wasserlöslichen Komponenten muss hierbei verhindert werden.^[52] Das Verhalten des Monomers MAA ist zusätzlich abhängig vom pH Wert. Mit einem pK_a Wert von 4,66 reagiert dieses Monomer in wässriger Lösung sauer.^[65] Da eine Neutralisation während der Polymerisation vermieden werden sollte, ist bei der Wahl des Initiators und des Tensides auf Ladungen bzw. auf eine mögliche Acidität oder Basizität zu achten.

Für Copolymere ändern sich im Vergleich zu den jeweiligen Homopolymeren die physikalischen Eigenschaften. Hierzu gehören zum Beispiel die Glasübergangstemperaturen (T_g) der

Polymere. Zur Berechnung der Glasübergangstemperatur von Copolymeren kann die Fox-Gleichung herangezogen werden:^[66]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Diese Gleichung ist eine einfache empirische Formel, welche zur Abschätzung von Trends für Glasübergangstemperaturen von Copolymeren geeignet ist. Dabei ist die Genauigkeit der resultierenden Werte auf ideale Copolymere reduziert. In dieser Arbeit spielen Glasübergangstemperaturen der Copolymere eine wichtige Rolle, weshalb hier betont werden soll, dass die theoretischen T_g s mithilfe der Fox-Gleichung berechnet werden. In der Praxis wird diese Gleichung wegen ihrer Einfachheit und leicht zugänglicher Werte für die Berechnung, verwendet.^[67] Die theoretisch berechneten Glasübergangstemperaturen geben keine exakten Werte an, sondern spiegeln lediglich Trends der tatsächlich Glasübergangstemperaturen wider. Die faktischen T_g s werden in Einzelfällen mithilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt und zeigen, dass die mittels der Fox-Gleichung berechneten Werte die gegebenen Trends bestätigen.

2.1.2.2 Phasenseparation

Die Miniemulsionspolymerisation kann zur Verkapselung verschiedenster Substanzen verwendet werden. So können Flüssigkeiten, Feststoffe sowie organische und anorganische Substanzen verkapselt werden.^[43] Grundsätzlich gibt es drei generelle Methoden zur Bildung von polymeren Nanokapseln mit flüssigem Kern. Dabei unterscheidet man zwischen Verkapselung durch Phasenseparation, Verkapselung durch Reaktion an der Grenzfläche und Verkapselung durch Nanoausfällung von Polymeren an vorgeformten Nanotröpfchen.

In dieser Arbeit wurde die Methode der Phasenseparation verwendet, weshalb im Weiteren nur auf diesen Mechanismus eingegangen wird. Diese Methode kann zur Verkapselung von hydrophoben Flüssigkeiten in Öl-in-Wasser (o/w)-Miniemulsionen herangezogen werden. Zur Herstellung der Miniemulsion wird, wie oben beschrieben, die Ölphase in der Wasserphase dispergiert. Dabei besteht die Ölphase aus den Monomeren, einem Ultrahydrophob, und aus der zu verkapselnden Substanz, welche untereinander löslich sind (siehe Abbildung 8).

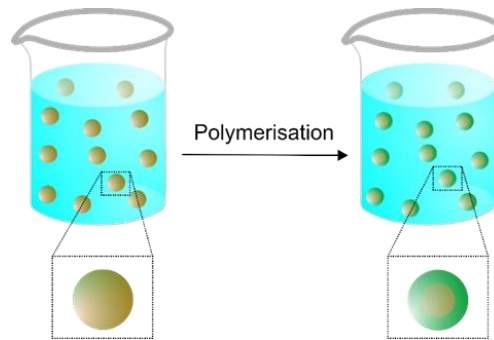


Abbildung 8: Synthese von Nanokapseln durch Phasenseparation während der Miniemulsionspolymerisation.

Während der Polymerisation kommt es bei geeigneten Bedingungen, welche später genauer erläutert werden, zur Phasenseparation und eine Kern-Schale Struktur der Nanopartikel resultiert.^[43]

Torza und Mason entwickelten als erste eine Theorie über das Verhalten von zwei nicht mischbaren Tropfen (Phasen 1 und 3), welche sich in einer dritten nichtmischbaren Flüssigkeit (Phase 2) befinden und treffen. Die resultierende Gleichgewichtskonfiguration kann mittels der Grenzflächenspannungen γ_{ij} und Spreitungskoeffizienten vorausgesagt werden:

$$S_i = \gamma_{jk} - (\gamma_{ij} + \gamma_{ik})$$

Für die Situation, dass Phase 3 erheblich hydrophiler ist als Phase 1, und die Grenzflächenspannung zwischen Phase 1 und 3 niedrig ist, so ist Phase 1 komplett von Phase 3 umgeben:

- $\gamma_{12} > \gamma_{23}$
- $(\gamma_{31} < \gamma_{12} + \gamma_{23})$
- $S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 > 0$

Sind beide Phasen in etwa gleich hydrophil und die Grenzflächenspannung zwischen den Ölphasen niedrig, so wird Phase 1 nur teilweise von Phase 3 umhüllt.

- $\gamma_{12} \approx \gamma_{23}$
- $(\gamma_{31} < \gamma_{12} + \gamma_{23})$
- $S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 < 0$

In der dritten Situation sind beide Phasen wieder annähernd gleich hydrophil, wobei die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen hoch ist. Dieses Szenario führt zu separierten Tröpfchen.

- $\gamma_{12} \approx \gamma_{23}$
- $\gamma_{31} > \gamma_{12} + \gamma_{23}$
- $S_1 < 0, S_2 > 0, S_3 < 0$

In Abbildung 9 sind die möglichen Morphologien bei jeweiligen Spreitungskoeffizienten dargestellt.^[68]

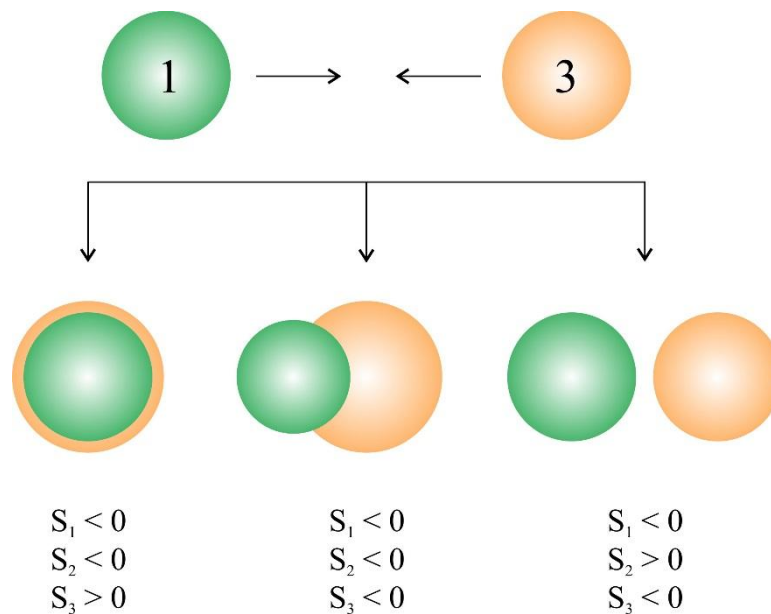


Abbildung 9: Gleichgewichtskonfiguration von zwei nicht mischbaren Phasen 1 und 3 in einer kontinuierlichen Phase 2, wobei die finale Morphologie durch die Spreitungskoeffizienten bestimmt ist.

Sundberg et al. zeigten eine thermodynamische Analyse zur Morphologiebestimmung von polymeren Mikropartikeln in wässrigen Lösungen auf der Grundlage der Bildung von neuen Grenzflächen.^[69] Die treibende Kraft zur resultierenden Morphologie ist bestimmt durch die freie Gibbsche Energie des Prozesses. Diese ist gegeben durch die Erzeugung neuer Grenzflächen:

$$\Delta G = \Sigma \gamma_i A_i - \gamma P_W A_0$$

Hierbei ist γ_i die Grenzflächenspannung der iten neugebildeten Grenzfläche und A_i die zugehörige Grenzfläche. γ_{PW} ist die Grenzflächenspannung des ursprünglichen Polymers dispergiert in Wasser und A_0 die zugehörige Grenzfläche. Aufgrund von verschiedenen Geometrien der unterschiedlichen Morphologien, ist auch der Term $\gamma_i A_i$ verschieden. Die Morphologie des thermodynamisch favorisierten Systems wird jene mit der minimalen freien Gibbschen Energie sein.^[69]

Die thermodynamischen Faktoren bezüglich der Verkapselung durch Phasenseparation sind zum Beispiel Konzentration, Art der verwendeten Tenside, Hydrophilie der Polymere und das Verhältnis von Monomeren zu dem zu verkapselnden Öl. Diese Parameter können variiert werden, um die resultierende Morphologie thermodynamisch zu beeinflussen.

Bei diesen Theorien wird jedoch die Viskosität der Tröpfchen außer Acht gelassen. In der Synthese von Nanokapseln ändert sich die Viskosität jedoch drastisch, je weiter die Polymerisation fortgeschritten ist. Deshalb beeinflussen hierbei wahrscheinlich auch kinetische Faktoren die resultierende Morphologie, besonders wenn die Phasenseparation erst gegen Ende der Polymerisation einsetzt.^[68] Im Kapitel 2.2. wird näher auf die Phasenseparation und die Triebkraft der Phasenseparation eingegangen.

Gonzalez und Asua haben das „Cluster Dynamic Model“ zur Simulation und Voraussage von Partikelmorphologien in der Emulsionspolymerisation entwickelt, wobei herausgefunden wurde, dass die Dynamik der Cluster-Migration erheblich von der Viskosität der Polymermatrix abhängig ist.^[70] Zu den kinetischen Faktoren, welche die Morphologie nach der Polymerisation beeinflussen, gehören zum Beispiel der Vernetzungsgrad des Polymers und die Beweglichkeit der Polymerketten. Auch beeinflusst die Größe der Tröpfchen, sowie die Art der Nukleation und die Art und Konzentration des Initiators die resultierende Morphologie.^[37]

2.1.3 Stimuli-Sensitive Systeme

Stimulus- oder Stimuli-sensitive Systeme zeigen eine starke Änderung in ihren Eigenschaften bei Änderungen in ihrer Umgebung.^[71] Diese Eigenschaft kann zur Synthese von Stimulisensitiven Materialien verwendet werden.^[26, 72] Durch den Einsatz von Polymeren, die auf pH-Werte,^[73-75] Licht,^[27] Temperatur,^[71] etc. reagieren, können verkapselte Materialien gezielt wieder freigesetzt werden. Eine feinere Steuerung der Freisetzung kann erzielt werden, indem Systeme mit mehrfach Stimuli-sensitiven Materialien, wie zum Beispiel Materialien die auf pH-Wert und Temperatur reagieren, eingesetzt werden.^[29, 50]

Hydrogele sind Polymere, die in der Lage sind, in Wasser oder wässrigen Lösungsmitteln zu quellen.^[76] Sie können große Mengen Wasser absorbieren, wobei sie ihre dreidimensionale Struktur beibehalten (siehe Abbildung 10).^[77] Eine der zentralen Eigenschaften der Hydrogele ist ein vernetztes Polymersystem, wodurch ein komplettes Auflösen verhindert wird.

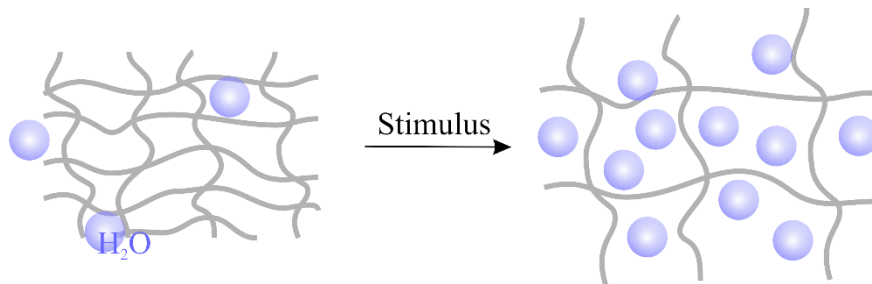


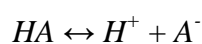
Abbildung 10: Hydrogel: Vernetztes Polymer, welches durch Änderung der Umgebung mit Wasser gequollen wird. Die blauen Kugeln sollen schematisch Wassermoleküle darstellen.

Mikrogele bzw. Hydrogele können aufgrund ihrer Eigenschaften zur Verkapselung und Freisetzung,^[78-79] zum Beispiel für die Wirkstofffreisetzung („drug delivery“) eingesetzt werden.^[80]

Der Freisetzungsmechanismus in Hydrogelen erfolgt folgendermaßen: Im ungequollenen Zustand liegen die meisten Hydrogele glasartig erstarrt vor. Während der Absorption von Wasser schwillt das Polymersystem an und das eingeschlossene Material kann hinaus diffundieren und somit freigesetzt werden. Auch bei Hydrogelen gibt es verschiedene Stimuli, wie Temperatur, Licht, Druck, Ultraschall oder Ionenstärke, welche zur Quellung des Hydrogels führen können.^[77, 81]

Im Zuge dieser Arbeit wurden Copolymere mit Methacrylsäuregruppen (MAA) verwendet, die auf Änderungen des pH-Wertes reagieren. Bei pH-Wert-Änderung zum Basischen weist das Copolymer wahrscheinlich hydrogelartige Eigenschaften auf. Alternativ könnte die Deprotonierung auch als sehr starker Hydroplastifizierungsprozess angesehen werden.^[82]

Hydrogele, welche auf den pH-Wert ihrer Umgebung reagieren, beinhalten saure oder basische Gruppen, welche Protonen entweder abgeben oder aufnehmen können. Ist die Anzahl an ionisierbaren Gruppen hoch, so spricht man von Polyelektrolyten. Das Dissoziationsgleichgewicht eines schwachen Polyelektrolyten kann folgendermaßen beschrieben werden:



HA stellt die Säure dar und H^+ und A^- sind die zugehörigen Ionen. Das Gleichgewicht kann durch Bestimmung der Dissoziationskonstante K_a quantifiziert werden. Der pK_a -Wert wird durch die Ladungsdichte an den Polymerketten beeinflusst und α kann mittels pH-Wert und Menge an Polyelektrolyt und zugegebener Base geschätzt werden:

$$pK_a = pH + \log \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

Für niedermolekulare Säuren, wie z.B. Essigsäure ist der pK_a -Wert normalerweise konstant. Der pK_a -Wert vom Methacrylsäure-Monomer liegt bei 4,66.^[65]

Für Polysäuren ist der pK_a -Wert nicht konstant (apparenter pK_a), da die generelle Acidität vom Neutralisationsgrad abhängig ist.^[83] Mit steigendem pH-Wert erhöht sich die Ladung an der Polymerkette. Mit zunehmender Dissoziation der Säuregruppen bei Erhöhung des pH-Wertes kommt es zur Änderung der Polymerkonformation von einer geknäulten Form zu einer zunehmend gestreckten Konformation.^[84] Hierbei ist das Neutralisationsverhalten der Polyelektrolyte zusätzlich von der Glasübergangstemperatur bzw. von der Kettensteifigkeit des Polymersystems abhängig. Zudem spielen Faktoren wie die Hydrophilie und die Vernetzungsdichte des Polymers eine Rolle. Das Quellverhalten dieser Polyelektrolyt-Hydrogele ist hauptsächlich der elektrostatischen Abstoßung der Ladungen entlang der Polymerkette zuzuschreiben. Dabei kann die pH-Sensitivität dieser Hydrogele durch den Einsatz verschiedener neutraler Comonomere beeinflusst werden.^[81]

2.2 Physiko-chemische Betrachtungen im Prozess der Verkapselung

In der Miniemulsionspolymerisation liegen zunächst zwei nichtmischbare Phasen vor. Öltröpfchen bestehend aus den Monomeren und der zu verkapselnden Substanz, sind in der wässrigen Phase dispergiert. Während der Polymerisation kommt es im Idealfall zur Phasentrennung zwischen den entstehenden Polymerketten und dem hydrophoben zu verkapselnden Material, was zu einem Dreiphasensystem führt. Zur Beschreibung dieses Vorgangs sollte die Thermodynamik von Polymer-Lösungen betrachtet werden. Hierbei sollte erwähnt werden, dass eine vereinfachte Betrachtung der thermodynamischen Aspekte zur Polymerlöslichkeit herangezogen wird und Teillöslichkeiten, Verteilungskoeffizienten sowie Copolymerisationsparameter vernachlässigt werden.

Betrachtet man die Phasenseparation in Polymerlösungen, so kann diese temperaturinduziert oder durch eine chemische Reaktion erfolgen. Abbildung 11 zeigt das Phasendiagramm einer binären Mischung der Zusammensetzung A (LM oder Polymer 1) und B (Polymer 2) für die polymerisationsinduzierte Phasenseparation. Die Spinodale und Binodale grenzen den metastabilen Bereich zwischen einem stabilen Einphasen- und einem Zweiphasengebiet ein.

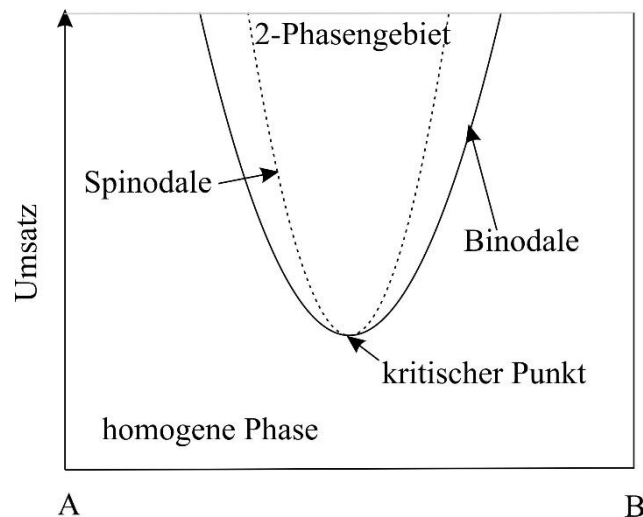


Abbildung 11: Phasendiagramm für die Lösung eines homogenen Polymers mit variierten Anteilen der Komponenten A (Lösungsmittel oder Polymer 1) und B (Polymer 2) auf der x-Achse in Abhängigkeit des Umsatzes der Polymerisation.

Die Zusammensetzungen innerhalb der Spinodalen sind hierbei kritisch labil, wohingegen die Binodale die metastabile Phase vom stabilen homogenen Zustand abtrennt. Das Minimum dieser Kurven bildet den Schnittpunkt zwischen der Binodalen und der Spinodalen, welcher auch kritische Zusammensetzung genannt wird. Innerhalb der Spinodalen findet die Entmischung spontan statt, wohingegen im metastabilen Bereich ein Impuls für die Nukleation benötigt wird. In der vorliegenden Arbeit ist die Triebkraft zur Phasenseparation aufgrund der Polymerisationskinetik sehr stark. Sobald die Polymerisation initiiert ist, beginnt in Nichtgleichgewichtsbedingungen die Phasenseparation oder auch spinodale Phasenseparation.^[85] Im frühen Stadium der Phasenseparation wird diese durch Konzentrationsfluktuationen kontrolliert.^[86] In einem späteren Stadium wird die entstehende Morphologie vorwiegend durch Diffusion und Grenzflächenspannungen bzw. Wechselwirkungen (χ -Parameter) dominiert.^[87] Hat man zusätzlich zur binären Mischung noch eine dritte Phase, wie im Falle der Miniemulsion die wässrige kontinuierliche Phase, so besteht zudem eine Abhängigkeit der Wechsel-

wirkungen mit dieser Phase. Im weiteren Fortschreiten der Phasenseparation wird die Morphologie durch die Wechselwirkungen der eingesetzten Materialien bestimmt, was zu einer Kern-Schale-Struktur der Polymerpartikel führen sollte. Dabei sollte die Polymerhülle zur Wasserphase hin stark an Kernmaterial verarmt sein. Zum genaueren Verständnis dieser polymerisationsinduzierten Phasenseparation wären weiterführende Untersuchungen bzw. theoretische Simulationen wünschenswert.

Im nächsten Kapitel sind die thermodynamischen Gleichungen zum Phasendiagramm beschrieben.

2.2.1 Polymerlöslichkeiten

Das Mischen von Polymeren und Lösungsmitteln erzeugt zwei Arten von entropischen Effekten. Mischt man zwei unterschiedliche Spezies miteinander, so steigt die Entropie aufgrund der neuen Anordnungsmöglichkeiten. Bei Polymeren sind auf molarer Basis jedoch nur wenige Moleküle vorhanden, wodurch dieser Entropieeffekt eher klein ist. Der wichtigere Effekt kommt durch den Entropiegewinn der Polymerkonfigurationen zustande, welcher mit steigendem verfügbarem Platz für die Polymerketten in Lösung zusammenhängt.^[88]

Zur Beschreibung von Polymerlösungen entwickelten Paul Flory und Maurice Huggins in den frühen 1940er Jahren unabhängig voneinander das Flory-Huggins-Modell. Diese Theorie basiert auf einem einfachen Gittermodell, wobei die Gitterplätze mit Lösungsmittelmolekülen bzw. Polymerketten besetzt sind.^[89-90] Allgemein gilt bei einer binären Mischung der Komponenten A und B:

$$\Delta G_m = G_{AB} - (G_A + G_B)$$

Für einen negativen Wert der Differenz der freien Energie findet der Mischungsprozess spontan statt. Ansonsten kommt es zur Bildung von zwei oder mehr Phasen.

Die freie Gibbsche Mischungs-Energie ΔG_m ist wie folgt definiert:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

ΔH_m stellt die Mischungsenthalpie und ΔS_m die Mischungsentropie bei der Temperatur T dar. Dabei lässt sich die Mischungsentropie mit Hilfe der statistischen Thermodynamik beschreiben:

$$\Delta S_m = k_B \ln W$$

mit k_B der Boltzmann-Konstante und W der Anzahl der unterschiedlichen Möglichkeiten die Gitterplätze zu besetzen. Durch Einsetzen der möglichen Anordnung im Gitter kommt man zu folgender Gleichung für die Mischungsentropie:

$$\Delta S_m = -k_B(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

Wobei ϕ_1 und ϕ_2 die Volumenbrüche des Lösungsmittels (1) und des Polymers (2) sind. Da der Entropieterm für das Lösen von Polymeren sehr klein ist, stellt die Enthalpie den ausschlaggebenden Term für die Löslichkeit von Polymeren dar. Diese ist für ideale Lösungen gleich null ($\Delta H_m = 0$). Für reale Lösungen, wie bei Polymermischungen gilt jedoch, $\Delta H_m \neq 0$. Zur Berechnung der Enthalpie müssen die paarweisen Wechselwirkungen betrachtet werden:

$$\Delta H_m = zN_1\phi_2\Delta w_{12} = zN_1\phi_2(w_{12} - \frac{1}{2}w_{11} - \frac{1}{2}w_{22})$$

Mit z der Anzahl an direkten Nachbarn einer Zelle, N_1 der Anzahl der Lösungsmittelmoleküle und Δw_{12} der Wechselwirkungsenergie zwischen Lösungsmittel und Polymer.^[91]

Der Polymer-Lösungsmittel-Parameters χ ist folgendermaßen definiert:

$$\chi_{12} = \frac{z\Delta w_{12}}{k_B T}$$

Mithilfe dieses Parameters kann die Mischungsenthalpie folgendermaßen beschrieben werden:

$$\Delta H_m = k_B T N_1 \phi_2 \chi_{12}$$

Für die freie Gibbsche Mischungs-Energie für Polymerlösungen ergibt sich somit folgende Gleichung:

$$\Delta G_m = k_B T (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + N_1 \phi_2 \chi_{12})$$

Die Löslichkeit eines Polymers in einem Lösungsmittel ist stark von der chemischen Struktur der beiden Komponenten abhängig. So lösen sich Polymere in Lösungsmitteln, die strukturell ähnlich zu diesem sind. Diese strukturspezifischen Abhängigkeiten können mittels Löslichkeitsparametern beschrieben werden. Der Hildebrandparameter für Löslichkeiten ist folgendermaßen definiert:^[92-93]

$$\delta = \left(\frac{E}{V_m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Dabei ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um alle intermolekularen physikalischen Verbindungen in einer Volumeneinheit des Materials zu trennen, als Kohäsionsenergiedichte definiert und kann durch die Verdampfungsenthalpie abgeschätzt werden:^[94]

$$\frac{E}{V_m} = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}$$

Diese Löslichkeitsparameter können nun zur Berechnung des Wechselwirkungsparameters χ eingesetzt werden.

$$\chi_{12} = \frac{V_{ref} (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

Charles M. Hansen teilte den Hildebrandparameter, welcher hauptsächlich die Van der Waals Wechselwirkungen reflektiert, in drei einzelne Wechselwirkungsterme auf.^[95]

2.2.2 Hansen Löslichkeitsparameter

Hansen Löslichkeitsparameter (HSP) werden oft in der Polymerchemie verwendet, um Löslichkeiten zu beschreiben ^[96]. Im Konzept der Hansen-Löslichkeitsparameter wird die Kohäsionsenergie einer Flüssigkeit in drei verschiedene Parameter aufgeteilt, welche von folgenden Kräften abhängig sind:

- Dispersionskräfte δ_d
- Dipolare intermolekulare Kräfte δ_p
- Wasserstoffbrückenbindungen δ_h

Diese drei Parameter ergeben zusammen den gesamten Löslichkeitsparameter δ_t :

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Für eine Mischung von Lösungsmitteln, können die Hansen Löslichkeitsparameter mit dem Volumenbruch der beiden Lösungsmittel berechnet werden. Folgende Gleichung kann zur Berechnung des Parameters δ_x für zwei Lösungsmittel S1 und S2, mit $x = h, d$ oder p genutzt werden:

$$\delta_x = (\phi_1 \delta_{x1}) + (\phi_2 \delta_{x2})$$

In einem 3D Plot repräsentieren die drei Löslichkeitsparameter für ein Lösungsmittel die Koordinaten eines einzelnen Punktes im dreidimensionalen Raum. Für Polymere stellen die drei Parameter die Koordinaten des Mittelpunkts einer „Löslichkeitskugel“ mit dem Radius R_0 (Wechselwirkungsradius) dar. Diese Kugel repräsentiert den Bereich, in welchem das Polymer löslich ist (für lineare Polymere) bzw. wo es gequollen werden kann (im Falle eines vernetzten Polymernetzwerkes).

Die Hansen Löslichkeitsparameter können somit durch Quellungsexperimente in Lösungsmitteln bekannter Hansen-Parameter bestimmt werden. Ist das Polymer löslich bzw. wird es im Lösungsmittel gequollen, so liegt der HSP des Lösungsmittels innerhalb der Löslichkeitskugel des Polymers. Für zwei Substanzen, zum Beispiel das Lösungsmittel S und das Polymer P kann die „Distanz“ R_a zwischen den Löslichkeitsparametern dieser Komponenten mit folgender Gleichung berechnet werden:^[97]

$$R_a^2 = 4(\delta_{dS} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pS} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hS} - \delta_{hP})^2$$

Eine hohe Affinität bzw. eine gute Löslichkeit setzt voraus, dass R_a kleiner ist als R_0 .

Um eine Phasenseparation während der Polymerisation und somit Kern-Schale Struktur zu erhalten, sollte eine schlechte Löslichkeit des Polymers in dem jeweiligen Kernmaterial gegeben sein. Demzufolge kann die Bestimmung der Hansen Löslichkeitsparameter des verwendete-

ten Polymers genutzt werden, um eine gute Löslichkeit des Polymers im Kernmaterial zu vermeiden.

Mit dem Radius der Löslichkeitskugel R_0 und den Werten für R_a der Kernmaterialien kann die sogenannte relative Energiedifferenz (RED) des betrachteten Systems berechnet werden:

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

Ein RED-Wert von 0 wird für keine Energiedifferenz der verglichenen Materialien gefunden. Ein Wert kleiner als eins weist auf eine hohe Affinität hin, und ein Wert größer als eins deutet auf niedrige Affinität zwischen den Materialien hin. Oder anders gesagt, ein RED-Wert kleiner oder gleich eins weist auf Löslichkeit hin, ein RED-Wert größer als eins auf eine Unverträglichkeit und somit keine Mischung. Demzufolge sollte ein hoher RED-Wert beim Vergleich der Kern und Schale-Substanzen resultieren, um Phasenseparation während der Polymerisation zu erlangen (siehe Abbildung 12).

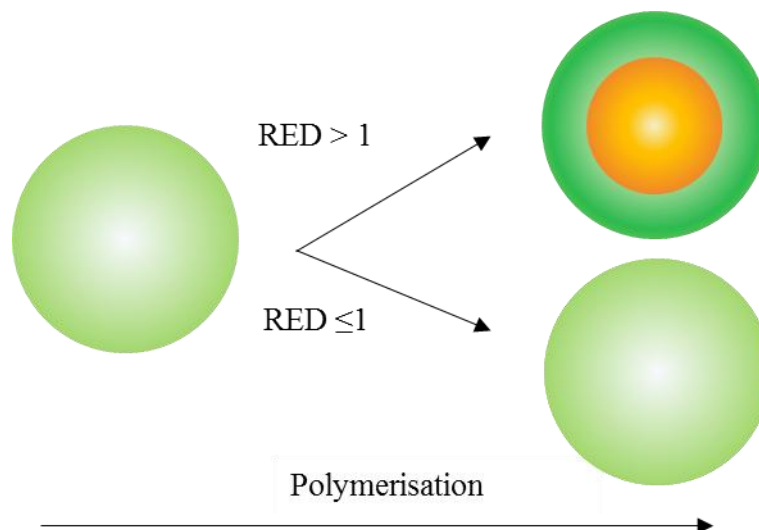


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Öltröpfchens während der Polymerisation. Anfänglich ist eine homogene Mischung der Monomere und des Kernmaterials vorhanden. Während der Polymerisation kommt es zur Phasenseparation, wenn eine niedrige Affinität zwischen Polymer und dem LM besteht, also für $RED > 1$.

Sind die Kernmaterialien nun hochflüchtige Verbindungen, würde Szenario zwei ($RED \leq 1$) zu keiner effektiven Verkapselung führen, da diese Moleküle durch ihre kleine Größe und hohe Mobilität sehr schnell durch das Polymer diffundieren.

Demzufolge muss eine Diffusion der durch Phasenseparation verkapselten Moleküle mithilfe eines kleinen Wechselwirkungsparameter χ und somit geringer Löslichkeit verhindert werden. Zur Entwicklung solcher diffusionsunterdrückenden Polymerkapseln kann die Theorie der Barrierepolymere verwendet werden.

2.3 Barrierepolymere

Barrierepolymere werden eingesetzt, um ein System von einem anderen zu trennen. Durch ihre Eigenschaften limitieren sie die Beweglichkeit von Substanzen, die Permeanzien genannt werden. Die Bewegung der Permeanzien ist ein physikalischer Prozess, der eine thermodynamische sowie eine kinetische Komponente besitzt. Der Lösungsschritt stellt die thermodynamische Komponente dar. Dabei bewegt sich das Permeanz nach thermodynamischen Löslichkeits-Regeln zwischen der Umgebung und dem Polymer hin und her. Den kinetischen Beitrag zur Permeation liefert die Diffusion.^[98] Demzufolge kann der Transport von Materialien durch Barrierepolymere oder Polymermembranen als „Lösungs-Diffusions-Mechanismus“ beschrieben werden. Dabei durchlaufen die Materialien drei Stationen:^[99-102]

- Adsorption an der Polymeroberfläche
- Diffusion durch das Polymermaterial
- Freisetzung aus dem Polymermaterial

Diffusion ist ein Materialfluss, welcher aufgrund der verschiedenen chemischen Potentiale eines migrierenden Materials in verschiedenen Orten des Systems entsteht. Diese Diffusion von Gasen durch Polymermembranen kann in den meisten Fällen durch die zwei Fickschen Gesetze beschrieben werden. Im stationären Zustand kann die Permeabilität P durch das Produkt des Löslichkeitskoeffizienten S und des Diffusionskoeffizienten D ausgedrückt werden. Ist die Löslichkeit des penetrierenden Gases ausreichend gering, so ist die Permeabilität nur von der Natur des Polymer/Gas Systems und der Temperatur abhängig.^[103]

$$P = DS$$

Dieser Koeffizient ist für das jeweilige Polymermaterial charakteristisch. Die Ausströmungsrate der Permeanzien ist proportional zur Permeabilität P .

Die Barriereigenschaften eines Polymers hängen von verschiedenen Faktoren ab, wobei unter anderem die Natur des Polymers (z.B. Dichte, Löslichkeit, Morphologie und Vernetzungsgrad) sowie die Natur des durchströmenden Materials eine Rolle spielt. Außerdem ist die Fläche und Dicke des Polymers sowie die Temperatur und die Konzentration der Flüssigkeit bzw. der Partialdruck des Gases erheblich.^[104]

Ein gutes Barrierepolymer muss besondere Eigenschaften besitzen, um die Diffusion der Permeanzien verlangsamen zu können, wie z.B.:^[105]

- Hohe Kettenstarrheit bzw. hohe Glasstemperatur
- Dichte Packung der Ketten z.B. durch Kristallinität, Orientierung oder Vernetzung
- Bindungen oder anziehende Wechselwirkungen zwischen den Ketten

Dabei bedeutet eine hohe Glasstemperatur des Polymers auf molekularer Ebene ein verringertes freies Volumen zwischen den Polymerketten. Für den Materialtransport durch ein Polymer mit geringem freiem Volumen bedeutet dies gehinderte Diffusion, was eine Grundvoraussetzung für die Barriereeigenschaft des Polymers ist.

Die diffusionsretardierenden Eigenschaften dieser Barrierepolymere können auch im Bereich der Verkapselung genutzt werden. So können durch Anwendung dieses Konzeptes, Kapseln mit hohen Diffusionsbarrieren entwickelt werden.

Im Folgenden wird der Vergleich von Mikro- und Nanokapseln bezüglich der Barriereigenschaften beschrieben.

Polymere mit Barriereigenschaften sind somit durch geringe Kompatibilität mit Kernmaterialien in Kombination mit der geringen Löslichkeit S , sehr gut zur Verkapselung verschiedener Substanzen geeignet.

In der industriellen Anwendung sind polymerbasierte Mikrokapseln als typische physikalische Barriere-Systeme etabliert. Mikrokapseln werden demzufolge zur Verkapselung hochvolatiler Substanzen verstärkt im Waschmittelbereich eingesetzt.^[7, 11-12] Durch ihre meist hochvernetzte Polymerhülle weisen sie eine hohe Starrheit auf, was in Kombination mit hohen Glasstemperaturen zu einer hohen Diffusionsbarriere der Kapselwände führt. Die geringe Polymerkettenbeweglichkeit und die große Wanddicke verhelfen zu einem gehinderten Massentransport und somit zur verringerten Diffusion der verkapselten Materialien. Für Nanokapseln ist eine hohe Barriereeigenschaft viel schwerer zu erreichen. Aufgrund ihrer ultradünnen Kapselwände ist der Diffusionsweg der verkapselten Materialien sehr kurz. Dies führt insbe-

sondere bei hochvolatilen Substanzen, die generell eine hohe Mobilität und schnelle Diffusion zeigen, zu sehr kurzen Entweichzeiten.

Wie oben schon beschrieben, kontrolliert der Permeabilitätskoeffizient das Ausströmen des Kapselinneren und definiert somit die Barriereigenschaften der Kapseln. Dabei tritt eine Verzögerung des Austritts t_{lag} aus dem Polymer auf, welche zum Quadrat der Dicke l der Polymermembran proportional ist:^[106]

$$t_{lag} = \frac{l^2}{6D}$$

In Abbildung 13 soll der Größenunterschied und somit die Schwierigkeit zur Erzeugung einer hohen Barriere in Nanokapselsystemen aufgezeigt werden.

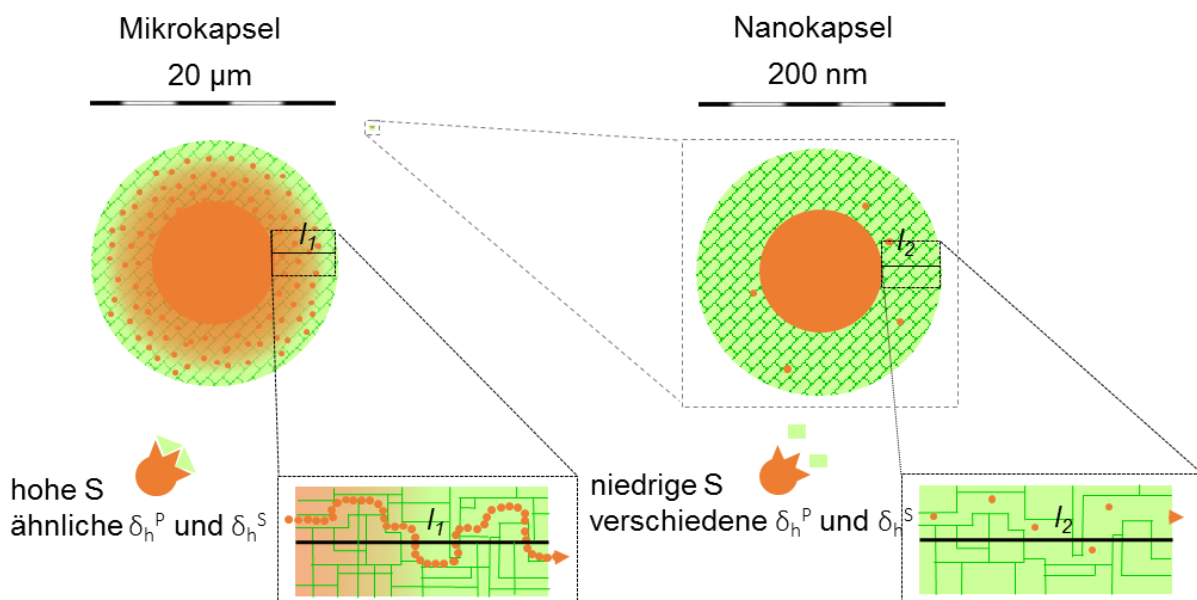


Abbildung 13: Vergleich von Mikro- und Nanokapseln ($l_1 \gg l_2$). Für Nanokapseln mit ihrer ultradünnen Hülle ist eine hohe Barriere-Leistung stark mit niedrigen Löslichkeiten zwischen Polymer- und Kern-Materialien verknüpft.

In Mikrokapselflinks können starke Wechselwirkungen zwischen Kernmaterial und Polymerhülle (hohe Löslichkeitskoeffizienten S) bis zu einem bestimmten Maß toleriert werden, da hier mit relativ dicken Kapselwänden l_1 ein relativ langsames Entweichen des Kernmaterials einhergeht. Für Nanokapseln mit sehr viel dünneren Wänden l_2 ist die Diffusionszeit der Kernmaterialien drastisch verkürzt. Um diese Einschränkung zu überwinden und die Permeabilität zu

verringern, wird die Löslichkeit zwischen Kernmaterial und Polymerhülle zum dominierenden Faktor. Durch den Gebrauch der Hansen Löslichkeitsparameter (HSP), welche mit dem Permeabilitätskoeffizienten P korrelieren, können Löslichkeiten zwischen Kern- und Hüllenmaterialien beschrieben und die Größen-Einschränkungen im Falle der Nanokapseln überwunden werden.^[96]

3. Relevante Charakterisierungsmethoden

3.1 Headspace-Gaschromatographie

Die Headspace- Gaschromatographie (Headspace-GC) ist ein Verfahren, bei dem flüchtige Komponenten in flüssigen oder festen Proben analysiert werden können.

Die Auftrennung und Analyse der Probe erfolgt mittels Gaschromatographie. Die Chromatographie im Allgemeinen ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem sich der Analyt zwischen zwei nicht mischbaren Phasen verteilt. Im Falle der Gaschromatographie ist die mobile Phase, welche den Stofftransport bewirkt, ein Gas. Die stationäre Phase ist entweder ein festes Adsorbens oder eine nichtflüchtige Flüssigkeit, die auf der Oberseite eines Trägers aufgetragen ist. Das Trägergas wird dem Injektor eines Gaschromatographen zugeführt, welcher im Falle der Headspace-GC ein Headspacesampler ist. Nach Injektion des Analyten wird dieser mittels des Trägerstroms zur Trennsäule, welche sich in einem thermostatisierten Ofen befindet, befördert. Am Ende der Trennsäule befinden sich der Detektor und das Auswertesystem (siehe Abbildung 14).

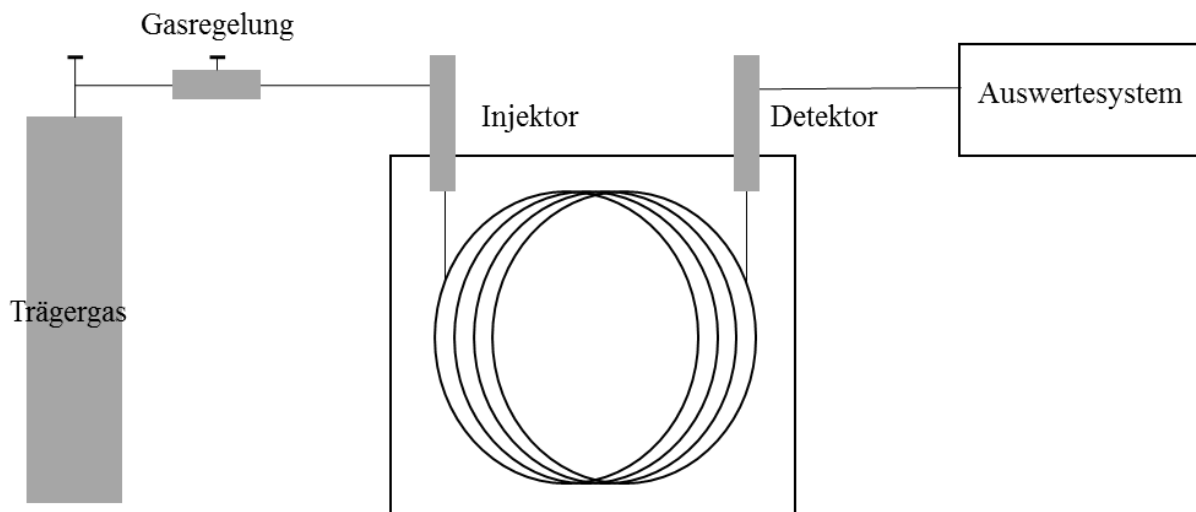


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen.

Der Analyt wird vom Trägergas durch die Trennsäule transportiert. Hierbei kann es zur Adsorption des Analyten an der stationären Phase kommen, wodurch die Wanderungsgeschwin-

digkeit verlangsamt wird. Aufgrund von unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der Komponenten zwischen der stationären und der mobilen Phase, kommt es zur Trennung eines Analyt-Gemisches. Am Ende der Säule kommen die Komponenten zu unterschiedlichen Retentionszeiten t_R am Detektor an. Aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen und seiner niedrigen Nachweisgrenze, wird oft ein Flammen-Ionisations-Detektor (FID) verwendet. Die Substanzen, welche meist mit dem Trägergas He beim Detektor ankommen, werden hier in einer kleinen Flamme mit den Brenngasen Wasserstoff und Luft verbrannt und teilweise ionisiert. Die entstehenden Ionen, die proportional zur Konzentration der Komponenten im Gasstrom sind, erzeugen einen Stromfluss zwischen zwei Elektroden, der als Signal an das Auswertesystem weitergegeben wird. Dort wird die Intensität der Signale in Abhängigkeit der Zeit in einem Chromatogramm aufgetragen.^[107] Die Retentionszeiten (Zeit zwischen Probenaufgabe und Auftreten der verschiedenen Peaks) sind charakteristisch für die jeweiligen Analyten, wobei die Größe, Höhe oder Fläche der jeweiligen Peaks proportional zur Menge der Analyten ist.^[108]

Zur Analyse flüchtiger Komponenten kann ein Headspace-Sampler als Injektor verwendet werden. Die Grundlage der Headspace-Analyse ist das durch Thermostatisierung erreichte Gleichgewicht zwischen einer flüssigen oder festen Probe in einem Gefäß und der darüber befindlichen Gasphase (siehe Abbildung 15).

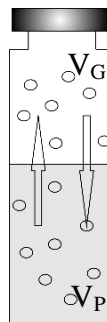


Abbildung 15: Schematische Darstellung eines Probengefäßes für Headspace-GC. Die Probenphase V_P (unten) und die Gasphase V_G , auch Headspace genannt (oben) stehen im Gleichgewicht miteinander.

Nach Gleichgewichtseinstellung wird ein Teil der Gasphase in den Trägergasstrom eingeführt. Anschließend wird die Probe im Trägergasstrom auf die Säule transportiert und dort aufgetrennt.

Die beschriebene Methode wird statische Headspace-Analyse genannt, da die Probenaufgabe nach der Gleichgewichtseinstellung der zwei Phasen stattfindet.

Die in Abbildung 15 gezeigten Volumina V_G und V_P sind durch den „Phasenverhältnis“ β miteinander verbunden:

$$\beta = \frac{V_G}{V_P}$$

Die Verteilung der Analyten zwischen den zwei Phasen wird durch den Distributionskoeffizienten K ausgedrückt. Die Konzentrationen ergeben sich aus $c = w/V$, wodurch sich folgende Gleichung ergibt.

$$K = \frac{c_P}{c_G} = \frac{w_P}{w_G} \cdot \beta$$

Mit c , der Konzentration des Analyten in der Probe (c_P) bzw. in der Gasphase (c_G) und w , der Menge des Analyten in der Probe (w_P) bzw. in der Gasphase (w_G). In dem zu messenden System ist die Konzentration im Headspace proportional zu der Anfangskonzentration (c_0), und die Fläche des Peaks im Chromatogramm ist proportional zu der Konzentration des Analyten:

$$A \sim \frac{c_0}{(K + \beta)}$$

Somit kann eine qualitative sowie quantitative Analyse mittels Headspace-GC durchgeführt werden. Die qualitative Auswertung eines Chromatogramms kann zum Beispiel mittels der externen Standard Methode durchgeführt werden. In dieser Methode wird die Analyse der unbekannt Probe mit der Analyse der Standard-Probe derselben Matrix und bekannter Konzentration verglichen. Da in diesem Fall derselbe Analyt in beiden Proben vorhanden ist, ist der Kalibrierungsfaktor für beide gleich und es gilt:

$$\frac{c_i(ex)}{A_i(ex)} = \frac{c_i}{A_i}$$

Hierbei ist zu beachten, dass beide Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden müssen. Die Methode des externen Standards ist vor allem für Messungen mehrerer Proben des gleichen Analyten in unterschiedlichen Konzentrationen geeignet, da hierfür nur eine Messung mit externem Standard erforderlich ist.

3.2 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) ist es möglich, Bewegungen von Molekülen zu verfolgen. Dabei wird primär der Diffusionskoeffizient gemessen, welcher einen direkten Schluss auf den hydrodynamischen Radius zulässt. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung bewegen sich die Moleküle in einer kolloidalen Probe in alle Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Trifft ein Lichtstrahl aus einem bestimmten Winkel auf die Probe, wird dieser an den Partikeln in der Probe gestreut. Durch die unterschiedliche Bewegung der Moleküle kommt es zu Fluktuationen in der Streuintensität, da verschiedene Frequenzen interferieren. Die Geschwindigkeiten und somit die Fluktuationen korrelieren mit der Größe der Teilchen und sind ein Maß für den Diffusionskoeffizienten, der aus der Korrelationsfunktion erhalten wird. Der hydrodynamische Radius der Partikel lässt sich aus dem Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung berechnen:

$$r_h = \frac{k_B T}{6 \pi \eta D}$$

Mit r_h = hydrodynamischer Radius, k_B = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur, η = dynamische Viskosität, D = Diffusionskoeffizient.^[109] Für monodisperse Partikel ist die Korrelationsfunktion eine exponentiell abfallende Funktion. Für polydisperse Partikel beinhaltet die Gleichung eine Summe exponentiell abfallender Funktionen. Verwendet man **eine** Exponentialfunktion (Kumulantenanalyse), um die Korrelationsfunktion zu analysieren, erhält man den sogenannten z-gemittelten (z average) Durchmesser der Partikel. Der Polydispersitätsindex beschreibt die Breite der Gauss-Verteilung, welche aus der Kumulantenanalyse der Korrelationsfunktion resultiert, und gibt Information über die Polydispersität (PDI) der Probe. Die Polydispersität beschreibt die Molekulargewichtsverteilung und ist als das Verhältnis gewichtsgemitteltes Molekulargewicht zu zahlengemitteltes Molekulargewicht definiert. Erfolgt die Annäherung durch eine Summe von Funktionen, erhält man eine Partikel-Größenverteilung, welche als intensitätsgemittelte Größenverteilung angegeben wird. Diese intensitätsgemittelte Größenverteilung kann durch Berücksichtigung des Brechungsindex der Probe in eine volumengemittelte oder nach der Anzahl gemittelte Größenverteilung umgewandelt werden.^[110] In dieser Arbeit wird der z-gemittelte Partikeldurchmesser angegeben, da dieser mit der verwendeten Methode am besten reproduziert werden kann.

3.3 Mikroskopische Methoden

3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine Methode, um die innere und äußere Struktur von Objekten zu visualisieren. Aufgrund der kurzen Wellenlängen der Elektronen kann mit dieser Methode eine hohe Auflösung bis zu wenigen Ångström erzielt werden. Elektronen werden emittiert und beschleunigt und wechselwirken stark mit den Atomen der Probe, was zur Streuung der Elektronen führt. Elastisch gestreute Elektronen werden durch die Objektivlinse auf die Bildebene projiziert.^[111] Um Wechselwirkungen der Elektronen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden, findet die Messung im Hochvakuum statt. Die hohe Bestrahlungsdosis in der Transmissionselektronenmikroskopie kann jedoch bei der Probe zu Strahlenschäden führen. Dabei tritt die Schädigung durch den Eintrag von Energie in die Probe auf. Das resultierende Produkt hängt von der Elementzusammensetzung der Probe, ihrer molekularen Konfiguration, Konformation und Größe, sowie von der Temperatur ab.^[112] In der vorliegenden Arbeit wird mit Copolymeren gearbeitet, welche als Hauptbestandteil PMMA enthalten. Dieses Polymer ist besonders von Strahlenschädigung betroffen, weshalb mit Cryo-TEM-Bedingungen oder Kontrastierung gearbeitet werden muss.^[113] Bei der Cryo-TEM Methode wird die Probe auf ca. -170 °C durch flüssigen Stickstoff gekühlt, was ihre ursprüngliche Form während der Untersuchung erhält. Zudem wirkt die niedrige Temperatur der mit dem hohen Energieeintrag der Elektronenstrahlung verbundenen Wärmeentwicklung und Zersetzung der Probe entgegen.^[114] Kontrastmittel werden einerseits zur Verbesserung des Kontrastes zwischen verschiedenen zu untersuchenden Phasen verwendet. Zudem schützen sie durch chemische Bindung an das Polymer vor möglichen Strahlenschäden. Zur Kontrastierung wurde in dieser Arbeit Rutheniumtetroxid verwendet.^[115]

3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (SEM Scanning Electron Microscopy) wird die Probe im Gegensatz zur Transmissionselektronenmikroskopie mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls gerastert. Die Intensität des Elektronenstrahls bei SEM Messungen ist geringer als bei TEM Messung, weshalb hier die Strahlenschädigung am Polymer weniger ausgeprägt ist. Auch diese Messung findet im Hochvakuum statt. Genau wie bei der TEM trifft der Elekt-

ronenstrahl auf der Probe und es können verschiedene elastische und inelastische Wechselwirkungen auftreten. Die am häufigsten genutzten Signale sind Sekundärelektronen, Rückstreuungselektronen und die Röntgenstrahlung. Sind die zu untersuchenden Proben nicht elektrisch leitend, müssen diese mit einer leitfähigen Schicht überzogen werden. Dazu wird oft eine Gold-Schicht auf der Probe abgeschieden.^[116]

3.4 Thermische Methoden

3.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC Differential Scanning Calorimetry) ist ein Verfahren der thermischen Analyse zur Messung von abgegebener oder aufgenommener Wärmemenge einer Probe. Da chemische Reaktionen und viele physikalische Übergänge mit Wärmeerzeugung bzw. Wärmeaufnahme verbunden sind, ist die Kalorimetrie eine universelle Methode, solche Prozesse zu untersuchen. In der dynamischen Differenzkalorimetrie wird die Änderung der Differenz im Wärmestrom zur Probe und zur Referenzprobe gemessen, während diese einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt sind.^[117] Ein physikalischer Übergang wie zum Beispiel der Übergang vom glasartig erstarrten zum amorphen Zustand eines Polymers (Glastemperatur) sowie das Verdampfen von verkapselten Materialien können mit dieser Methode identifiziert werden.

3.4.2 Thermogravimetrische Analyse

Auch die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine analytische Methode der thermischen Analyse, bei der die Änderung der Masse einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen wird. Dabei wird eine feste oder flüssige Probe während eines Heizvorgangs mit konstanter Heizrate gewogen. Die Massenänderung der Probe, welche zum Beispiel von physikalischen Prozessen wie Verdampfen oder Sublimieren, durch Zerfall der Probe sowie von Reaktionen wie Reduktion oder Oxidation der Probe herrührt, wird dabei aufgezeichnet. Mittels dieser Methode kann zum Beispiel der Zerfall des Polymers oder auch eine Freisetzung von im Polymer enthaltenen flüchtigen Komponenten gemessen werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

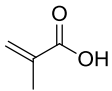
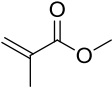
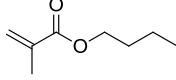
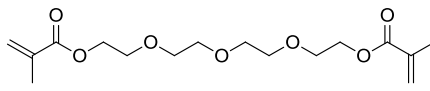
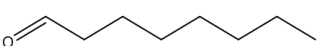
4.1 Synthese von Nanokapseln mit hoher Diffusionsbarriere

Im Zuge dieser Arbeit sollen hochvolatile, hydrophobe Moleküle mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation verkapselt werden. Zu diesen Molekülen gehören zum Beispiel Duftstoffe, welche in dieser Arbeit als Modellsubstanzen eingesetzt wurden. Um eine Stimulus-Antwort zu erzielen, wurde mit Methacrylatmonomeren in Kombination mit einer pH-sensitiven Gruppe als Hüllenmaterial gearbeitet. Die freie radikalische Polymerisation (in Kapitel 2.1.2.1 beschrieben) wurde als Polymerisationsart gewählt. Dafür wurden thermisch zersetzbare Initiatoren zum Start der Polymerisation verwendet. Diese Polymerisation unterliegt verstärkt äußeren Einflüssen. So muss ein Abbruch der Polymerisation sowie eine eventuelle Copolymerisation mit den Kernmaterialien vermieden werden

4.1.1 Synthese von Octanal-Nanokapseln

Zur Synthese der Octanal-Nanokapseln wurden zunächst die in Tabelle 1 aufgelisteten Monomere verwendet. Die Monomere Methylmethacrylat (MMA) und Butylmethacrylat (BMA) dienen dabei zur Einstellung der Hydrophilie bzw. der Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers. Das Monomer Methacrylsäure (MAA) wird als pH-sensitive Gruppe in der Polymerhülle eingesetzt. Tetraethylglykoldimethacrylat (TEGDMA) dient als Vernetzer, um ein Auflösen des Polymers bei pH-Werterhöhung zu vermeiden (Vergleiche Kapitel 2.1.3). Aufgrund der relativ inerten Struktur wurde Octanal als Modellsubstanz gewählt. In Tabelle 1 sind die Strukturen der verwendeten Monomere sowie die Struktur von Octanal aufgelistet.

Tabelle 1: Zur Synthese der Octanal-Kapseln verwendete Monomere und deren chemische Struktur, Glasübergangstemperatur (T_g) der zugehörigen Homopolymere sowie Struktur und Siedepunkt von Octanal^[118].

Monomer	Struktur	T_g [°C]
Methacrylsäure (MAA)		220
Methylmethacrylat (MMA)		105
Butylmethacrylat (BMA)		20
Tetraethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA)		
Duftmolekül	Struktur	Sdp. [°C]
Octanal		171

4.1.1.1 Stabilisierung der Miniemulsion

Zunächst musste ein geeignetes Tensid und die geeignete Konzentration für die Stabilisierung der Öltröpfchen in der Miniemulsion gefunden werden. Dazu wurden verschiedene Arten von Tensiden in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Die Zusammensetzung (in Gew%) der hydrophoben Phase wurde zunächst folgendermaßen gewählt: 75% Methylmethacrylat (MMA), 10% Butylmethacrylat (BMA), 10% Metacrylsäure (MAA) und 5% Tetraethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA). Das Kernmaterial Octanal wurde im Verhältnis 1/2 bzgl. der Monomermenge eingesetzt. Auf den Einsatz eines Initiators wurde im Zuge dieser Versuche verzichtet, da für diese Stabilitätstests nicht polymerisiert wurde.

Die wässrige Phase der Miniemulsion wurde schrittweise mit steigenden Konzentrationen an Tensid versetzt, die Teilchengrößen der Miniemulsionen wurden mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Als ionische Tenside wurden das anionische Tensid Natriumlaurylsulfat (SDS) und das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) verwendet (siehe Abbildung 16).

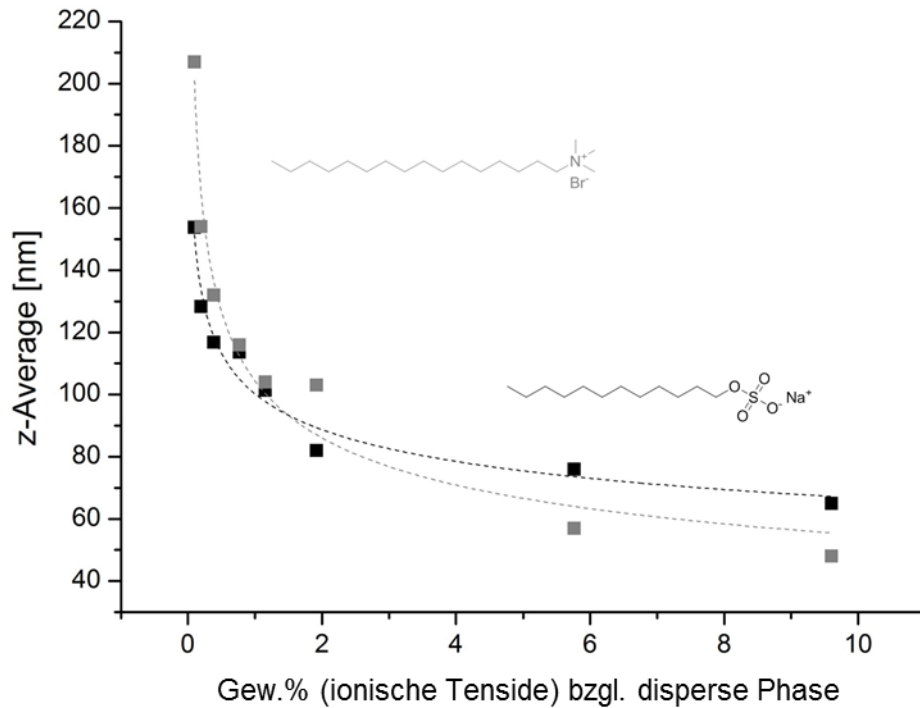


Abbildung 16: Tröpfchengröße (z-Mittelwert (z-average) [nm]) in Abhängigkeit der Konzentration von SDS (schwarze Kurve) und CTAB (graue Kurve).

In Abbildung 16 ist die Tröpfchengröße in Abhängigkeit der Konzentrationen der ionischen Tenside SDS und CTAB dargestellt. Die Teilchengrößen, welche durch Stabilisierung mit diesen Tensiden erreicht werden sind relativ klein und liegen zwischen 210 und 50 nm. Mit steigender Tensidkonzentration wird ein Plateau erreicht, und die Teilchengröße bleibt auch mit zunehmender Tensidkonzentration konstant.

Neben ionischen Tensiden können auch nichtionische Tenside zur Stabilisierung von Miniemulsionen eingesetzt werden, hierfür wurde das Tensid Lutensol AT50 verwendet. Die Lutensol AT-Typen sind Alkylpolyethylenglykolether, welche aus einem linearen gesättigten C16 oder C18-Fettalkohol hergestellt werden.

Abbildung 17 zeigt die Tröpfchengröße in Abhängigkeit der Konzentration an Lutensol AT50.

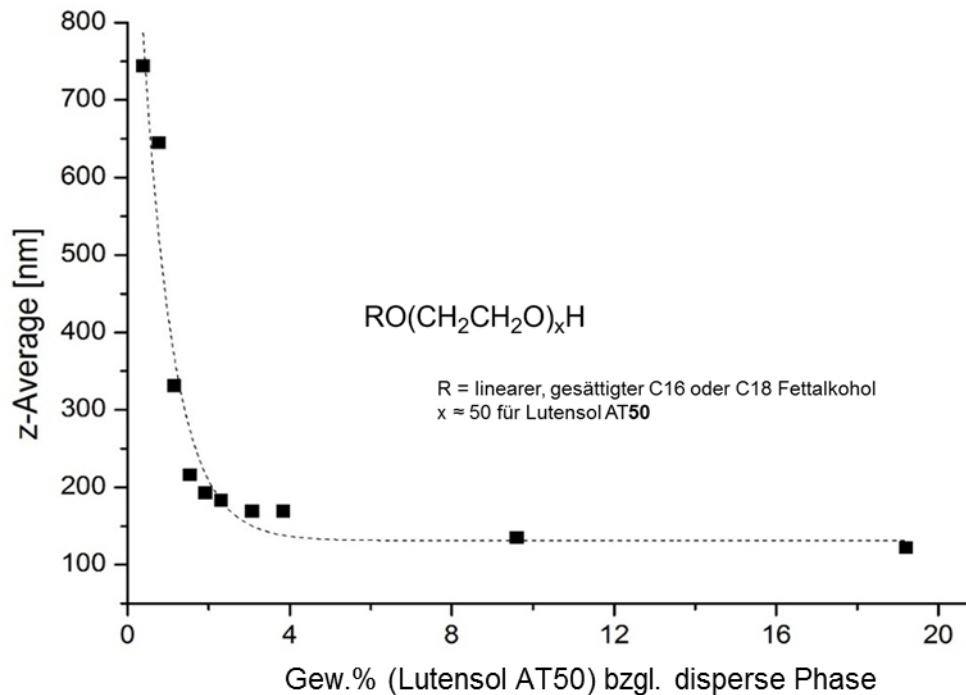


Abbildung 17: Tröpfchengröße (z-Mittelwert [nm]) in Abhängigkeit der Konzentration des nichtionischen Tensids Lutensol AT50.

Wie zu erwarten ist bei einem nichtionischen Tensid eine höhere Konzentration zur Stabilisierung der Tröpfchen notwendig, da diese durch sterische und nicht durch elektrostatische Abstoßung stabilisieren.

Die untersuchten Miniemulsionen können somit durch den Einsatz verschiedener Tenside stabilisiert werden. Hierbei ist jedoch noch anzumerken, dass bei diesen Versuchen nicht polymerisiert wurde. In Anbetracht der Tatsache, dass in dem verwendeten System Monomere unterschiedlicher Hydrophilie und Funktionalität vorhanden sind, ist nicht auszuschließen, dass sich die Situation während der Polymerisation ändert. Außerdem muss die Struktur des verwendeten Kernmaterials betrachtet werden, welche im Falle von Octanal durchaus auf eine Grenzflächenaktivität hindeutet. Somit trägt vermutlich auch Octanal zur Stabilisierung der Tröpfchen bei.

4.1.1.2 Oberflächenspannung der Latices

Tenside sind aufgrund ihres amphiphilen Charakters grenzflächenaktive Stoffe. In Abhängigkeit ihrer eingesetzten Konzentration setzen sie die Oberflächenspannung von Wasser herab. Die Oberflächenspannung sinkt stetig mit Zunahme der Tensidkonzentration, bis sie einen konstanten Wert erreicht hat. Das Erreichen dieses Plateaus deutet darauf hin, dass die CMC (kritische Mizellbildungskonzentration) der Tenside erreicht ist. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration bleibt die Oberflächenspannung annähernd konstant. Ab der CMC liegen Mizellen in Lösung vor. In einem Latex ist zusätzlich zur Wasser/Luft-Oberfläche noch eine weitere Grenzfläche vorhanden: die Grenzfläche zwischen Latexpartikel und dem kontinuierlichen Medium. Auch in einer Polymerdispersion kann analog zur Tensidlösung eine CMC bestimmt werden. Der Knick im Kurvenverlauf tritt hierbei auf, wenn die Partikeloberfläche sowie die Grenzfläche Luft/Wasser vollständig mit Tensidmolekülen bedeckt und in der kontinuierlichen Phase eine der CMC entsprechende Menge an Tensid vorhanden ist. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, hat die Tensidkonzentration einen Einfluss auf die Teilchengröße. Es besteht somit ein indirekter Zusammenhang zwischen der Teilchengröße und der Oberflächenspannung der Dispersionen. In Abbildung 18 sind Partikelgröße und Oberflächenspannung der Polymerdispersionen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (SDS) in einem Diagramm zusammengefasst. In diesem Diagramm ist zu erkennen, dass im gekennzeichneten Bereich für Tensidkonzentrationen unter 2 Gew.% und Partikelgrößen von 160 nm bis ca 75 nm die Oberflächenspannung deutlich größer ist als die Oberflächenspannung bei der CMC. Die CMC liegt für SDS in der Polymerdispersion zwischen 4 und 7 Gew.%. Die dazugehörige Oberflächenspannung beträgt ca. 25 bis 28 mN/m. Zu erkennen ist hierbei, dass unter dieser Tensidkonzentration keine Mizellen in der Dispersion vorliegen, da die Oberflächenspannung γ in diesem Konzentrationsbereich oberhalb der γ_{CMC} liegt. Somit kann im Weiteren mit einer SDS-Konzentration von bis zu 2 Gew.% bezüglich der dispersen Phase gearbeitet werden.

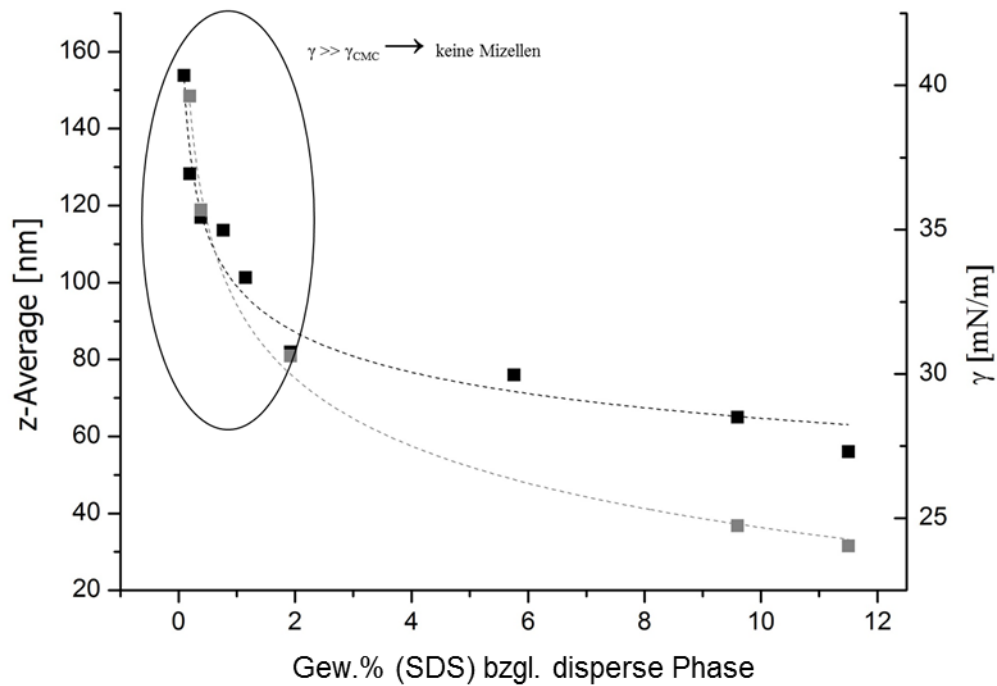


Abbildung 18: Relation zwischen Partikelgrößen (schwarze Kurve) und Oberflächenspannung (graue Kurve) der durch den Einsatz unterschiedlicher Tensidkonzentrationen erhaltenen Latices.

Vergleicht man diese Werte für die Oberflächenspannung mit denen der mit CTAB und Lutensol AT50 stabilisierten Werte (siehe Tabelle 2), so ist zu erkennen, dass die Oberflächenspannung für Lutensol AT50 bei gleicher Konzentration erheblich größer ist, als bei den ionischen Tensiden. Diese Effekte können auf die Bildung von Kern-Schale-Strukturen erhebliche Einflüsse haben, da hierbei Grenzflächenspannungen zwischen Kernsubstanz-Polymer, Polymer-Wasser und Kernsubstanz-Wasser und somit auch die Oberflächenspannung des Systems eine entscheidende Rolle spielen.

Tabelle 2: Oberflächenspannungen der polymerisierten Miniemulsionen mit Octanal-Kapseln, welche mit unterschiedlichen Konzentrationen an SDS; CTAB oder Lutensol AT50 stabilisiert sind.

Konzentration Gew.% (bzgl. disperse Phase)	γ [mN/m] (SDS)	γ [mN/m] (CTAB)	γ [mN/m] (Lut AT50)
0,3	39,6	41,5	n.b.
0,6	35,7	42,5	n.b.
3	30,6	28,9	n.b.
15	24,7	27	36,8
21	24	24,5	37,9

Zur Ermittlung des verkapselten Anteils von Octanal in der mit dem hydrophoben Initiator V59 (2,2'-Azobis(2-Methylbutyronitril)) polymerisierten Probe wurden Headspacemessungen durchgeführt. Diese Messungen zeigten eine Verkapselung von ca. 55%. Auf genaue Erklärungen zur Verkapselung und Freisetzung des Duftmoleküls im untersuchten System wird hier nicht eingegangen, da im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr mit Octanal gearbeitet wurde.

TEM- und SEM-Aufnahmen der Proben zeigten ebenfalls die Kern-Schale-Morphologie der Partikel (siehe Abbildung 19).

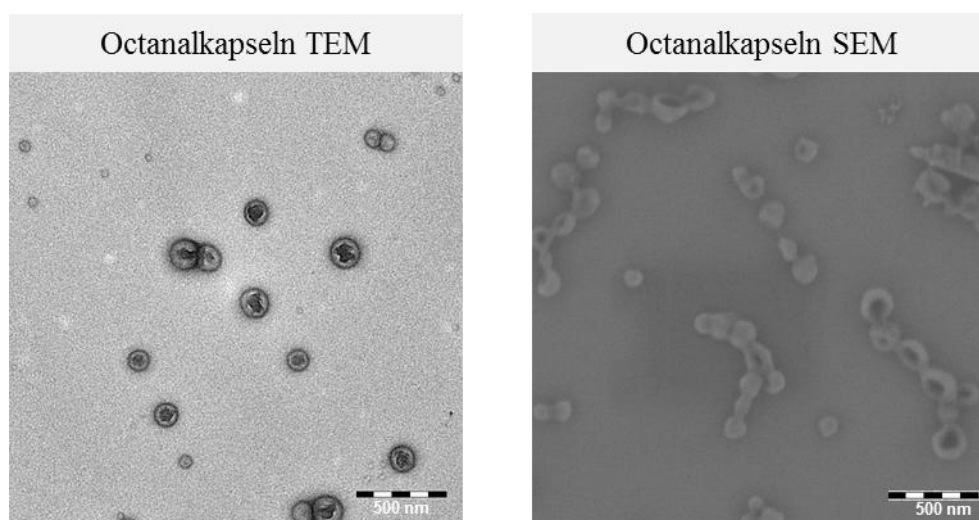


Abbildung 19: TEM und SEM-Aufnahmen der Nanokapseln mit Octanal als Kernmaterial.

Weitere Messungen zur Ermittlung der Freisetzung von Octanal durch pH-Wert-Erhöhung zeigten schwer zu reproduzierbare Ergebnisse. Ein Anstieg des freien Octanals konnte nicht detektiert werden. Eine möglicherweise eintretende Aldolreaktion des Duftstoffs im basischen Milieu könnte die Ursache für die Ergebnisse der Headspace-GC-Messungen sein.

Eine potentiometrische Titration der Proben mit Octanalkapseln zeigte ebenfalls Hinweise auf eine Reaktion des Aldehyds, wobei NaOH verbraucht wird. In Abbildung 20 ist die Titration zweier Miniemulsionen dargestellt. Dafür wurde eine Miniemulsion mit Polymerkapseln mit Octanal als Kernmaterial sowie eine Referenzprobe mit Hexadecankapseln gegen 0,1 M Natronlauge titriert. Die Zusammensetzung der Polymere ist (wie oben beschrieben) mit 10 Gew.% MAA bezüglich der Gesamtmonomermenge für beide Proben gleich.

In Abbildung 20 ist zu erkennen, dass der Verbrauch an NaOH bis zum Neutralisationspunkt bei der Probe mit Octanal-Kapseln um einiges höher ist als bei der Probe mit Hexadecan-Kapseln.

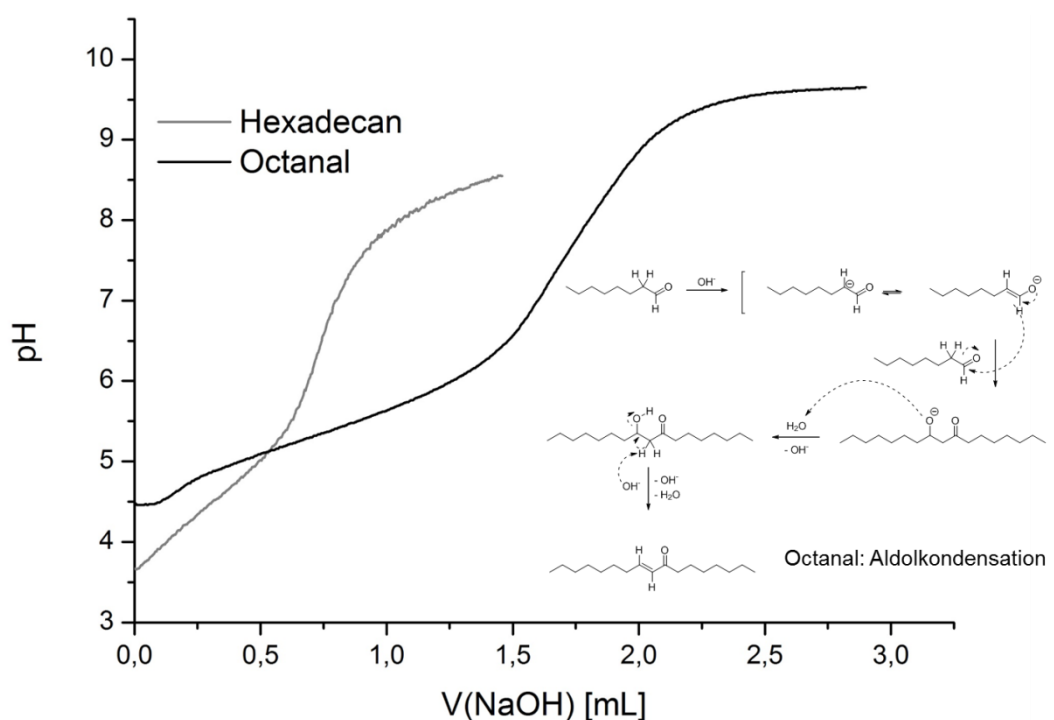


Abbildung 20: Titration von Proben mit Octanalkapseln, als Referenz mit Hexadecankapseln gegen 0,1 M NaOH (mit Reaktionsschema der wahrscheinlich stattfindenden Aldolkondensation von Octanal).

Hierbei ist anzumerken, dass der Säuregehalt der Polymerhülle in beiden Proben gleich ist. Diese Tatsache unterstützt die Vermutung, dass Octanal in Anwesenheit einer Base eine

Aldolkondensation eingeht (siehe Reaktionsschema in Abbildung 20), wobei NaOH zusätzlich zur Neutralisation der Säuregruppen auch für die Aldolreaktion verbraucht wird.

Die Verwendung von Octanal als Hüllenmaterial stellte sich als problematisch dar, da die Freisetzung dieses Duftstoffs im Basischen zu Nebenreaktionen führt und somit nicht gut reproduzierbar mittels Headspacemessungen charakterisiert werden konnte. Deshalb wurden im weiteren Verlauf der Arbeit andere Materialien als Kernmaterial verwendet. Aufgrund der möglichen Aldolreaktion bietet der Einsatz von Octanal allerdings Potential für weitere anknüpfende Arbeiten, wo genau diese Reaktion als Eigenschaft genutzt werden könnte.

4.1.2 Synthese von Cyclohexan-Nanokapseln

Um ein optimales Polymersystem zur Verkapselung der hochvolatilen, hydrophoben Kernmaterialien zu erhalten, wurde als nächstes eine nichtreaktive, hydrophobe Modellsubstanz als Kernmaterial eingesetzt. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf einen vollständigen Umsatz während der Polymerisation gelegt, da dies als erste Voraussetzung zur Verkapselung und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse identifiziert wurde. Dabei ist ein nahezu vollständiger Monomerumsatz nicht nur aus gesundheitlichen und/oder legislativen Überlegungen von Bedeutung. Monomere, die aufgrund einer unvollständigen Polymerisation noch im System vorhanden sind, können zudem als Weichmacher fungieren und somit die Beweglichkeit der Polymerketten und das freie Volumen erhöhen. Insgesamt führt ein solcher Einfluss zu einer Einschränkung der Barrierewirkung und zu verschlechterten Verkapselungseffizienzen. Außerdem kann eine unvollständige Polymerisation dazu führen, dass nicht genügend Säuregruppen in der Polymerhülle vorhanden sind, wodurch eine pH-induzierte Freisetzung nicht mehr möglich wäre.

Um diese Störfaktoren zu minimieren, wurden eine Reihe von Tests mit der Modellsubstanz Cyclohexan durchgeführt. Diese Substanz ist hydrophob, ist kompatibel mit der radikalischen Polymerisation, hat einen Siedepunkt von 81 °C und besitzt einen niedrigen Dampfdruck.^[64]

4.1.2.1 Initiierung der Polymerisation

Das in dieser Arbeit eingesetzte Polymersystem enthält hydrophile sowie hydrophobe Monomere, welche stets unterschiedliche Teillöslichkeiten in der kontinuierlichen Phase und

in der dispersen Phase aufweisen. Die Wahl eines angepassten Initiatorsystems ist daher ausschlaggebend für eine vollständige Polymerisation. In Abbildung 21 ist ein Kern-Schale-Partikel für das eingesetzte Polymersystem schematisch dargestellt.

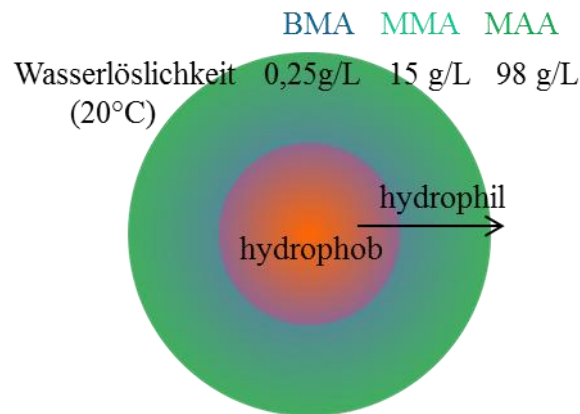
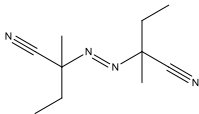
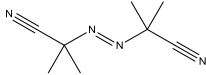
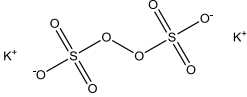
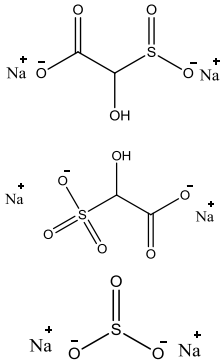
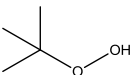


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Kern-Schale-Partikels, mit den Monomeren MAA (wasserlöslich), MMA (hohe Teillöslichkeit in Wasser) und BMA als Hüllenmaterialien und einer hydrophoben Substanz als Kernmaterial. Die Wasserlöslichkeiten^[64] sind vom pH-Wert abhängig und sind hier für neutrale Bedingungen angegeben.

Aus Abbildung 21 ist zu erkennen, dass die verwendeten Monomere durch ihre unterschiedliche Hydrophilie unterschiedliche Teillöslichkeiten in der dispersen bzw. der kontinuierlichen Phase aufweisen. Aufgrund dieser Teillöslichkeiten kann es zu unvollständigen Polymerisationen kommen, da die entsprechenden Initiatoren bei der Polymerisation eventuell nicht alle Monomere erreichen können. So befindet sich u. U. ein großer Teil der hydrophilen Methacrylsäure sowie auch ein geringerer Teil der Methacrylat-Monomere in der Wasserphase. Durch die unterschiedliche Hydrophobizität der Monomere entsteht im zeitlichen Mittel ein Gradient in der Monomerverteilung im Tröpfchen. Des Weiteren ist zu bedenken, dass das gewählte Polymersystem eine Säuregruppe enthält, welche das System sehr sensibel im Bezug auf den gegebenen pH-Wert der Umgebung macht. Somit müssen hier zusätzlich pH-Wert-abhängige Einflüsse berücksichtigt werden. So ist zum Beispiel auch bei Tensiden und Initiatoren auf Ladungen und mögliche Säure-Base-Reaktionen zu achten. Zur Optimierung des Umsatzes wurden verschiedene wasser- sowie öllösliche Initiatoren zur Polymerisation eingesetzt. Der Umsatz wurde dabei durch Vergleich des theoretisch berechneten Feststoffgehaltes $SC1_{\text{theor}}$ (ohne Hexadecan) mit dem praktisch bestimmten $SC1_{\text{praktisch}}$ ermittelt. In Tabelle 3 sind die verwendeten Initiatoren mit ihren

chemischen Strukturen und den verwendeten Konzentrationen, sowie den Polymerisationsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 3: Für die Polymerisation der Proben mit Cyclohexan als Kernmaterial verwendete Initiatoren, mit zugehörigen Strukturen und verwendeten Konzentrationen sowie Polymerisationsbedingungen.

Initiator	Struktur	Bemerkung	Gew.% (bzgl. Monomere)
V59		öllöslich $T_{\text{Polymerisation}}: 72\text{ °C}$	1,8
AIBN		öllöslich $T_{\text{Polymerisation}}: 72\text{ °C}$	2,5
KPS		wasserlöslich $T_{\text{Polymerisation}}: 72\text{ °C}$	2
Reduktionsmittel: FF6		Redoxsystem wasserlöslich $T_{\text{Polymerisation}}: 50\text{ °C}$	1
Oxidationsmittel: tBHP		70% Lsg	3
V59 + KPS	siehe oben	öl- + wasserlöslich	1,5 + 2

Zur Stabilisierung dieser Miniemulsionen wurde das nichtionische Tensid Lutensol AT50 eingesetzt. Als öllösliche Initiatoren wurden V59 und AIBN eingesetzt. Als wasserlösliche

Initiatoren wurden das Redoxsystem FF6/t-BHP sowie KPS verwendet. Außerdem wurde eine Mischung von öl- und wasserlöslichen Initiatoren eingesetzt. Der Einsatz von Redoxsystemen führte zu nicht gut reproduzierbaren Ergebnissen, weshalb diese Initiatorsysteme nicht weiter berücksichtigt wurden. Die Umsätze der Polymerisationen sind in Abbildung 22 dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass der wasserlösliche Initiator KPS zu höheren Umsätzen führt als die öllöslichen Initiatoren V59 und AIBN. Eine Mischung von öl- und wasserlöslichen Initiatoren führt bei der Probe mit 50% Cyclohexan zu einem geringfügig höheren Umsatz. Azo-Initiatoren wie V59 werden in der Industrie ungerne verwendet, da sie explosionsgefährliche Stoffe sind und in großen Mengen schwierig zu lagern sind. Aus diesem Grund, und da der wasserlösliche Initiator KPS alleine auch zu befriedigenden Umsätzen führt, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit auf den Einsatz dieses Initiators verzichtet. Hierbei ist noch anzumerken, dass beim Einsatz von KPS Bisulfat-Ionen gebildet werden, was zur Absenkung des pH-Wertes führt.^[119] Dies ist aufgrund der im Copolymer vorhandenen Methacrylsäure von Vorteil, da eine Neutralisation dieser während der Polymerisation vermieden werden sollte, um ein verfrühtes Quellen des entstehenden Polymers zu vermeiden.

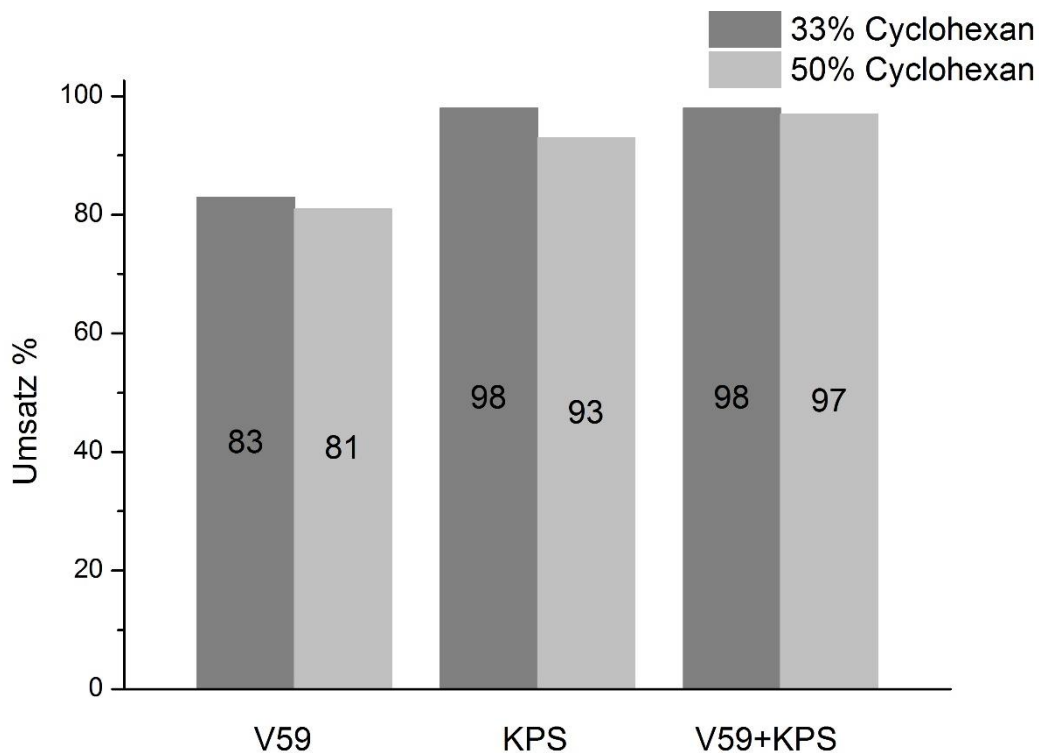


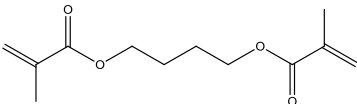
Abbildung 22: Bei der Polymerisation mit den Initiatoren V59, KPS, und bei der Kombination aus V59 und Nachinitiiierung mit KPS erzielten Umsätze.

Im Zuge dieser Versuchsreihe wurden gleichzeitig verschiedene Verhältnisse Cyclohexan/Monomere eingesetzt (1/1 = 50% Cyclohexan, 1/2 = 33% Cyclohexan). Hierbei ist auffällig, dass unabhängig vom Initiatorsystem ein kleineres Verhältnis Cyclohexan/Monomere zu höheren Umsätzen führt. Bedenkt man, dass bei der Duftstoffverkapselung eventuell stärkere Wechselwirkungen zwischen Duftmolekülen und Polymer auftreten, ist es wahrscheinlich, dass hier ein hoher Anteil an Kernmaterial einen drastischeren Einfluss auf den Umsatz haben könnte. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde daher mit 33% Kernmaterial gearbeitet. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Versuchen, wurde noch das Tensid SDS eingesetzt. Hierbei wurden ähnliche Umsätze wie mit dem Tensid Lutensol AT50 erzielt. Außerdem wurde neben dem Vernetzer Tetraethylglykoldimethacrylat noch ein etwas hydrophoberer Vernetzer Butandioldimethacrylat eingesetzt. Dieser führte zu einer weiteren Erhöhung des Umsatzes ($\geq 99\%$).

4.1.2.2 Optimierte Rezept zur Verkapselung von Cyclohexan

Die zahlreichen Versuche mit der Modellsubstanz Cyclohexan, in welchen Initiatoren, Monomerzusammensetzungen, sowie Tenside variiert wurden, führten zu einem für die Anforderungen an das System geeignetem Rezept (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Optimierte Rezept zur Verkapselung der Modellsubstanz Cyclohexan.


Substanz	Massenanteil bzw. Beschreibung
Initiator: KPS	2 Gew% bzgl. Monomere
Tensid: SDS oder Lutensol AT50	0,38 Gew.% bzw. 4,8 Gew.% bzgl. disperse Phase
Ultrahydrophob: Hexadecan	6,25 Gew.% bzgl. Monomere
Verhältnis Kernmaterial/Monomeren	1/2
Vernetzer	Butandioldimethacrylat 

Dieses optimierte Rezept wurde nun zur Duftstoff-Verkapselung eingesetzt. Als Modellduftmolekül wurde α -Pinen ausgewählt.

4.1.3 Synthese von α -Pinen-Nanokapseln

Nach Optimierung der Polymerisationsbedingungen wurde ein neuer Duftstoff zur Verkapselung ausgewählt. Hierbei wurde darauf geachtet, dass dieser sehr hydrophob ist und bei der radikalischen Polymerisation nicht störend wirkt. Des Weiteren besitzt α -Pinen neben der mittelständigen Doppelbindung keine reaktiven Gruppen, welche zum Beispiel im Basischen reagieren und somit beim Mechanismus der Freisetzung problematisch sein könnten (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Struktur und Siedepunkt des Duftmoleküls α -Pinen^[64].

Duftmolekül	Struktur	Sdp. [°C]
α -Pinen		154-156

4.1.3.1 Initiierung der Polymerisation

Das für die Modellsubstanz Cyclohexan ausgearbeitete optimierte Rezept war die Grundlage für die Versuche mit α -Pinen. Trotzdem wurden auch für die Verkapselung des Duftstoffs nochmals einige Parameter überprüft, da, wie schon beschrieben, Wechselwirkungen zwischen Kernmaterial und Polymer eine große Rolle spielen können. So wurden zunächst nochmals einige Initiatoren auf ihre Eignung zur Polymerisation im gegebenen System getestet. Dazu wurden während der Polymerisation zu verschiedenen Zeiten Aliquote gezogen, von welchen der Feststoffgehalt bestimmt wurde. Die zugehörigen Umsatzkurven für die Initiatoren KPS, AIBN und FF6/t-BHP können Abbildung 23 entnommen werden.

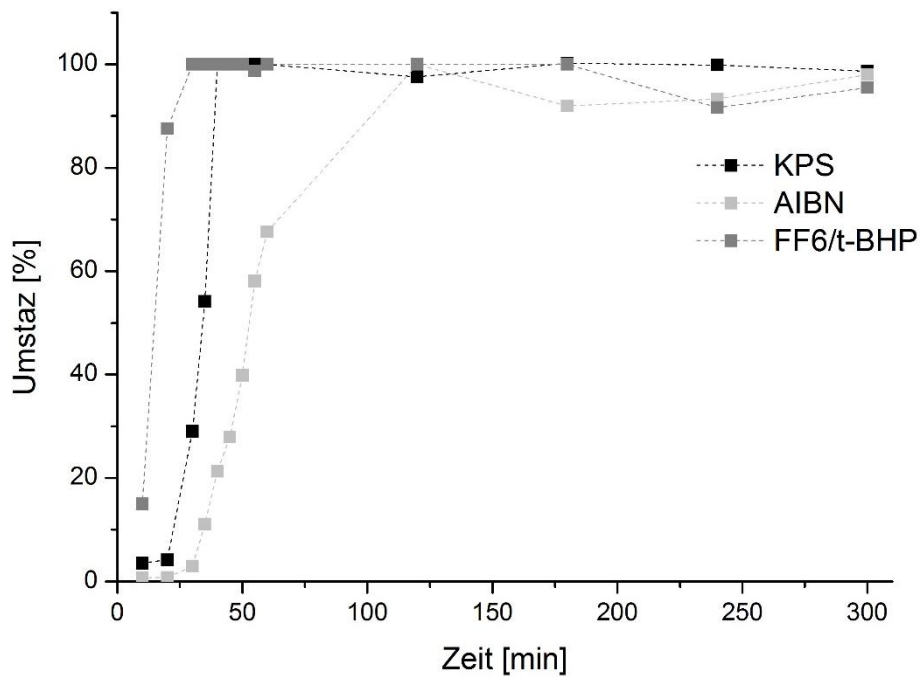


Abbildung 23 : Umsatz der Polymerisation als Funktion der Zeit für die Initiatoren KPS, AIBN und FF6/t-BHP.

Aus Abbildung 23 geht hervor, dass die wasserlöslichen Initiatoren auch bei der Verkapselung von α -Pinen für die Polymerisation der Methacrylate geeignet sind. Am schnellsten reagiert das Redoxsystem FF6/t-BHP. KPS reagiert etwas langsamer, führt jedoch auch zu einem vollständigen Umsatz. Bei der Polymerisation mit dem öllöslichen Initiator AIBN ist eine wesentlich längere Inhibitionszeit als bei den wasserlöslichen Initiatoren zu erkennen. So startet hier die Umsetzung der Monomere erst nach ca. 30 min. Trotzdem ist nach etwa 120 min ein kompletter Umsatz auch mit diesem Initiator erreicht. Grundsätzlich könnten somit alle untersuchten Initiatoren verwendet werden. Aufgrund der schnelleren Polymerisation mit den wasserlöslichen Initiatoren wurde entschieden, mit diesen weiterzuarbeiten. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde aufgrund des sauren Charakters von KPS mit diesem Initiator gearbeitet.

4.1.3.2 Einfluss des Tensids auf die Polymerisation

Die Rolle der verwendeten Tenside bezüglich der Polymerisationseigenschaften wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden während der Polymerisation zu verschiedenen Zeiten Aliquote

gezogen, von welchen der Feststoffgehalt bestimmt wurde. Die zugehörigen Umsatzkurven für die Tenside SDS und Lutensol AT50 bei Verwendung des Initiators KPS können Abbildung 24 entnommen werden.

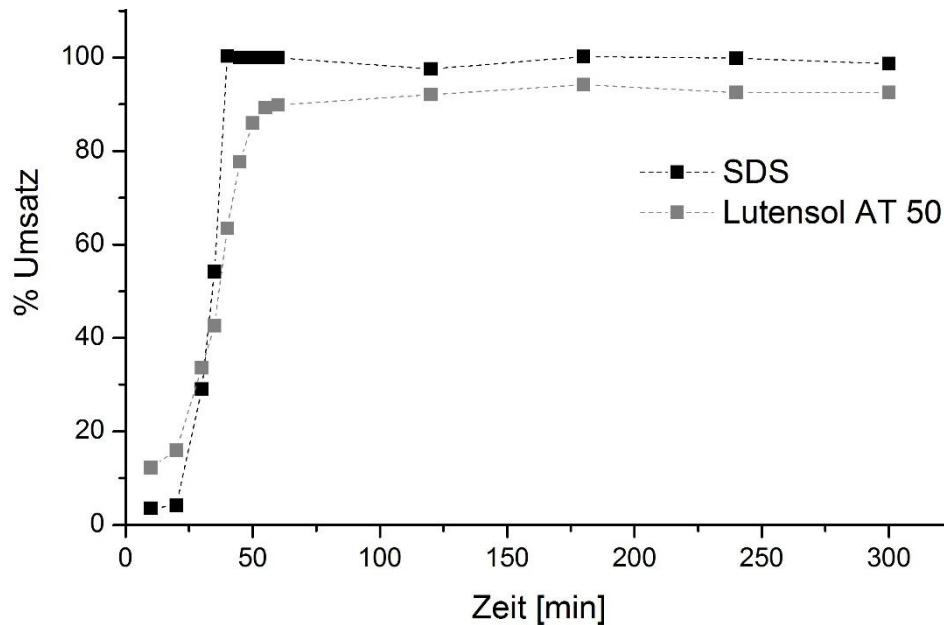


Abbildung 24: Umsatz der Polymerisation als Funktion der Zeit für den Initiator KPS für mit SDS (0,38 Gew.% bzgl. disperse Phase) bzw. Lutensol AT50 (9,6 Gew.% bzgl. disperse Phase) stabilisierte Miniemulsionen.

Betrachtet man die Umsatzkurven der Polymerisation bei Stabilisierung der Systeme mit SDS und Lutensol AT50, so ist aus Abbildung 24 zu erkennen, dass der Verlauf der Kurven und somit die Reaktionskinetik in beiden Fällen ähnlich ist. Jedoch ist der Umsatz für die mit Lutensol AT50 stabilisierten Systeme nicht vollständig. Die Anwesenheit von Restmonomeren ist bezüglich der Verkapselung problematisch, da diese durch ihre weichmachende Wirkung die Barriere der Kapselwände schwächen. Bei der Bestimmung der Verkapselungseffizienzen der Polymerkapseln durch Gefriertrocknung konnte festgestellt werden, dass die Verwendung von Lutensol AT50 als Stabilisator nicht zur Verkapselung von α -Pinen geeignet ist. Die Verkapselungseffizienz dieser Proben betrug 0%. Die Ursache für diese Beobachtung könnten, wie schon in Kapitel 4.1.1.2 beschrieben, die durch den Einsatz verschiedener Tenside erzielten Oberflächenspannungen in den Miniemulsionen sein bzw., wie hier gezeigt, der unvollständige Umsatz der Polymerisation.

Auch das kationische Tensid CTAB ist zur Stabilisierung der Miniemulsionen getestet worden. Während der Polymerisation kam es jedoch zu einer Phasenseparation der Probe. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass das verwendete System aufgrund des Einsatzes der Methacrylsäure während der Polymerisation einen sauren pH-Wert von ca. 2 – 3 aufweist. Dabei liegt ein Gleichgewicht der protonierten und deprotonierten Form der MAA vor, was zur Einführung negativ geladener Gruppen führt. Auch die Verwendung des Initiators KPS, welcher ebenfalls sauer ist, führt zur Anwesenheit von anionischen Gruppen. Verwendet man nun ein kationisches Tensid, kann es leicht zur Koagulation aufgrund der entgegengesetzten Ladungen kommen.

4.1.3.3 Einfluss der Hydrophilie bzw. der Glasstemperatur auf die Verkapselung

Die zahlreichen vorangegangenen Versuche zeigten eine hohe kolloidale Stabilität und kompletten Umsatz bei der Verwendung von SDS als Tensid und KPS als Initiator. Außerdem stellte sich heraus, dass auch für α -Pinen ein Verhältnis von 1/2 (Duftstoff/Monomere) zum vollständigen Umsatz führt, wohingegen ein Verhältnis von 1/1 zu einem Umsatz von nur etwa 90% führt. Nach erfolgreicher Verkapselung des Duftstoffes α -Pinen wurden nun Untersuchungen zur Barrierewirkung der Kapselhülle vorgenommen.

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, weisen Polymere mit hohen Glasstemperaturen und dadurch starren Polymerketten eine gute Barrierewirkung auf. Auf molekularer Ebene stellt die Glasstemperatur das freie vorhandene Volumen im Polymer dar. Dies bedeutet, dass bei Temperaturen unter der Glasstemperatur des Polymers, ein kleines freies Volumen im Polymer für die Diffusion zur Verfügung steht. Umgekehrt steht bei Temperaturen oberhalb der Glasstemperatur des Polymers ein größeres freies Volumen zur Diffusion zur Verfügung. Demzufolge wird in diesem Kapitel der Einfluss der Hydrophilie und der Glasstemperatur der Kapselhülle auf die Verkapselungseffizienz untersucht. Dazu wurde das Verhältnis der Monomere MMA und BMA variiert, um die Hydrophilie sowie die Glasstemperatur der Polymerhülle einzustellen. Die zugehörigen Glasstemperaturen, welche mittels der Fox-Gleichung berechnet wurden, können Tabelle 6 entnommen werden. In Abbildung 25 ist der Zusammenhang zwischen der theoretisch berechneten Glasstemperatur und den variierenden Verhältnissen von $w(\text{MAA})$ zu $w(\text{BMA})$ dargestellt. Je größer das Verhältnis MMA/BMA ist, desto höher ist die theoretische Glasstemperatur. Diese Monomerzusammensetzungen wurden als Stellschraube zur Verbesserung der Verkapselungseffizienz verwendet.

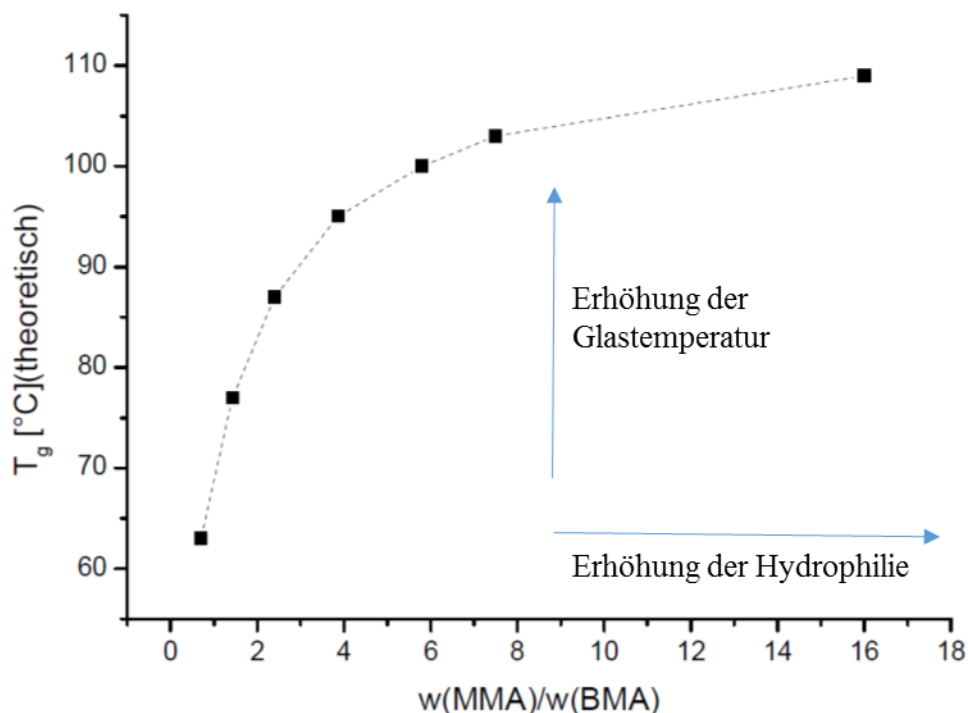


Abbildung 25: Zusammenhang zwischen theoretischer Glastemperatur des Polymersystems und des Verhältnisses $w(\text{MMA})$ zu $w(\text{BMA})$.

In Tabelle 6 sind die Proben für diese Versuchsreihe zusammengefasst. Außerdem sind die theoretischen Glastemperaturen (mittels Fox-Gleichung berechnet) und die mittels dynamischer Lichtstreuung gemessenen Partikelgrößen (z-Mittelwert [nm]) angegeben.

Tabelle 6: Monomer-Zusammensetzung (in Gewichtsprozent) der untersuchten Kapseln, mit konstanter Konzentration an Säuregruppen (10 Gew.%) und konstantem Anteil an Vernetzter (5 Gew.%) mit zugehörigen theoretischen T_g s der Polymerhülle sowie Kapseldurchmessern in nm.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Monomer	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%
MMA	80	75	72.5	67.5	60	50	35
BMA	5	10	12.5	17.5	25	35	50
MAA	10	10	10	10	10	10	10
BDDMA	5	5	5	5	5	5	5
T_g [°C]	109	103	100	95	87	77	63
Kapseldurchmesser [nm]	186	168	176	192	182	154	178

Als funktionelles, pH-sensitives Monomer wurde MAA in Gehalten von bis zu 10 Gewichtsprozenten bzgl. der Monomere eingesetzt. Das difunktionelle Monomer 1,4-Butandioldimethacrylat wurde als Vernetzer eingesetzt, um ein komplettes Auflösen der Kapselhülle während der Deprotonierung der Säuregruppen bei pH-Wert-Erhöhung zu verhindern. Für diese Untersuchungen wurde der Wert auf 5 Gew.% bzgl. der Monomermasse gehalten.

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung wurden Partikelgrößen im Bereich zwischen 150 und 200 nm gemessen. Interessanterweise konnten keine signifikanten Trends bezüglich der Monomer-Zusammensetzung, der Hydrophobizität oder des Gehaltes an MAA als oberflächenaktive Substanz erkannt werden. Dies deutet darauf hin, dass homogene Partikel-Nukleation weitestgehend unterdrückt ist und die Stabilisierung der Nanotröpfchen schnell und effektiv während der Anwendung hoher Scherkräfte stattfindet. Demzufolge wird die Tröpfchennukleation als dominierender Mechanismus während der Polymerisationsinitiiierung erwartet.

Die Verkapselungseffizienzen wurden mithilfe zweier unterschiedlicher Methoden und unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Unter der Annahme quantitativer Monomerumsetzung, welche in Kapitel 4.1.3.1 durch Umsatzbestimmungen gezeigt werden konnte, wurden die Resultate der Gefriertrocknung zur Berechnung der Verkapselungseffizienz EE_{FG} basierend auf dem Feststoffgehalt verwendet.

Dieser Wert repräsentiert die Verkapselungseffizienz bei niedrigen Dampfdrücken, wobei die Maximaltemperatur während der Messung 25 °C war. Als zweite Methode zur Bestimmung der Verkapselungseffizienz wurde die Headspace-Gaschromatographie eingesetzt. Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 60 °C und einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 30 min im Headspaceofen durchgeführt.

Die Menge an freiem α -Pinen wurde bei zwei verschiedenen pH-Werten gemessen. Bei einem pH-Wert von 3 sollten die Nanokapseln in einem „geschlossenen“, und bei einem pH-Wert von 9 in einem „offenen“ Zustand sein. Die Messungen für die geschlossenen Kapseln wurden in Wasser durchgeführt, wohingegen die Messungen für die geöffneten Kapseln in einer Pufferlösung mit pH 9 durchgeführt wurden. Ein Schema zum Freisetzungsmechanismus, sowie eine zugehörige Erklärung sind im Kapitel 4.1.3.5 zu finden. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse dieser Messungen aufgelistet. Dabei ist für die Headspace-GC-Messungen der verkapselte Anteil α -Pinen angegeben, was der Differenz aus 100% freiem Duftstoff und der gemessenen Menge freiem α -Pinen entspricht. Der freigesetzte Anteil des Duftstoffs wurde durch Subtraktion des freien Anteils α -Pinen bei pH 3 von dem freien Anteil bei pH 9 ermit-

telt. Dies ergibt den gesamten freigesetzten Anteil des Duftstoffs bezüglich der Gesamtmenge α -Pinen, welche zur Probenherstellung eingesetzt wurde. Außerdem wurde der Anteil berechnet, welcher relativ zur verkapselten Menge α -Pinen freigesetzt wurde. Dieser Wert ist in der Spalte „relative Freisetzung“ in Tabelle 7 zu finden.

Tabelle 7: Verkapselungseffizienzen bestimmt durch Gefriertrocknung und Headspace-GC-Messungen (60 °C; 30 min) sowie gesamter Anteil und relativer Anteil an freigesetztem α -Pinen für die Proben S1–S7.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
EE_{FG} [%]	91	90	73	73	30	30	8
EE_{HS-GC} [%]	90	78	70	28	18	8	6
Gesamte Freisetzung [%]	90	72	67	28	18	3	0
Relative Freisetzung [%]	100	92	96	100	100	38	0

Vergleicht man die Resultate der Verkapselungseffizienzen bestimmt durch Gefriertrocknung bzw. Headspace-GC, so ist zu erkennen, dass die Werte für EE_{FG} höher sind als die Werte für EE_{HS-GC} . Der Unterschied zwischen diesen Werten kann durch die unterschiedlichen Messbedingungen erklärt werden. So sind die Proben im Headspaceofen über 30 min einer Temperatur von 60 °C ausgesetzt, was zur Aufweitung der Polymerhülle durch Kettensegmentbewegung der Polymere führen kann. Der Unterschied zwischen den beiden Werten wird noch ausgeprägter, je niedriger der T_g der Nanokapseln ist. Das thermische Verhalten der Nanokapseln wird in Kapitel 4.1.3.7 näher beschrieben.

Abbildung 26 zeigt den freien Anteil α -Pinen für die geschlossenen (grüne Fläche) und die offenen Kapseln (orange Fläche) bei pH 3 und pH 9.

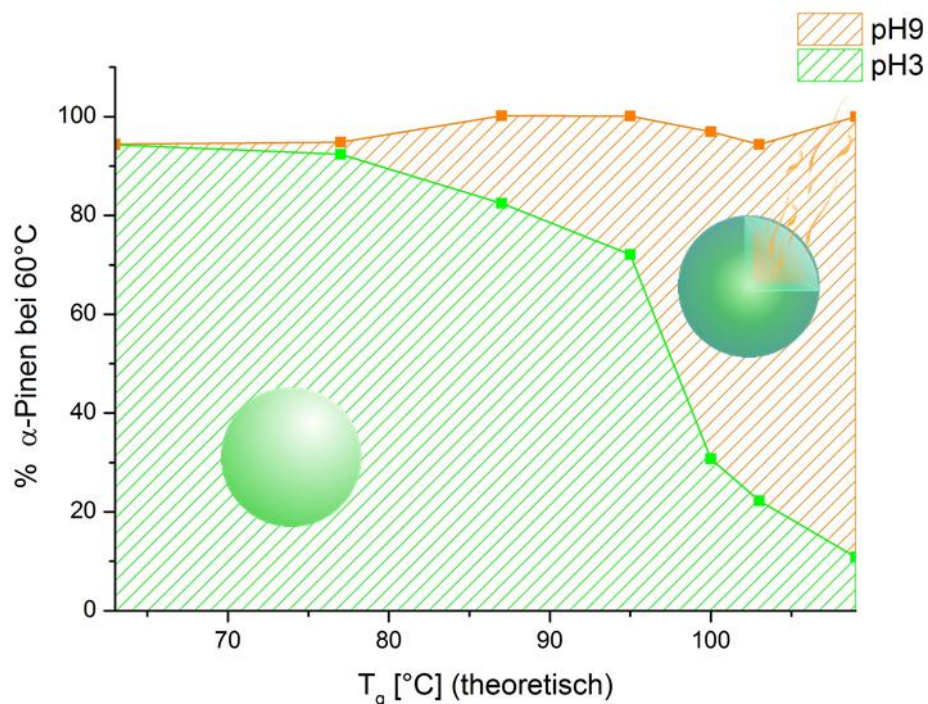


Abbildung 26: Freies α -Pinen gemessen bei 60 °C nach 30 min mittels Headspace-GC bei pH 3 (geschlossene Kapseln) in grün und pH 9 (offene Kapseln) in orange. Die x-Achse repräsentiert den theoretisch berechneten T_g der Polymerhülle.

Die sichtbare orange Fläche repräsentiert die Differenz zwischen geöffneter und geschlossener Kapsel und zeigt deutlich die generellen Trends. Die x-Achse des Diagramms repräsentiert die berechneten T_g s der Proben S7 bis S1 als Resultat der variierenden Anteile MMA und BMA, wohingegen MAA und BDDMA konstant auf 10 Gew.% und 5 Gew.% bzgl. der Gesamtmenge der Monomere gehalten wurden. Eine klare Abhängigkeit des T_g s kann beobachtet werden und war auch zu erwarten, da die Polymersegmentbeweglichkeit Einfluss auf die Permeabilität der Hülle hat. Hierbei ist zu erwähnen, dass in Abbildung 26 die theoretischen, mittels Fox-Gleichung berechneten Glastemperaturen als x-Achse aufgetragen sind, welche nicht den tatsächlichen T_g s entsprechen. Diese sind ca. 40 °C höher als die berechneten Glastemperaturen (vergleiche Kapitel 4.1.3.7). Eine Polymerhülle mit hohem T_g im glasartig erstarrten Zustand ist offensichtlich eine wichtige Voraussetzung für Nanokapseln mit hohen Verkapselungseffizienzen. Mit steigendem T_g steigt auch die Hydrophilie der Polymerhülle, da mehr MMA und weniger BMA zur Kapselbildung eingesetzt wird.

Betrachtet man die EE_{FG} (siehe Tabelle 7), so ist zu erkennen dass Polymerkapseln mit niedrigem T_g niedrige Verkapselungseffizienzen aufweisen. Bei der Bestimmung der EE mittels Gefriertrocknung (also bei RT), sollte die Polymerkettenbeweglichkeit selbst bei niedrigen

Glastemperaturen noch sehr gering sein und die Verkapselungseffizienz somit hoch. Offensichtlich beeinflusst nicht nur eine hohe Glastemperatur die Verkapselungseffizienz, sondern auch die Hydrophilie der Polymerhülle. Je mehr MMA und je weniger BMA vorhanden ist, desto hydrophiler wird die Polymerhülle und desto höher sind die Verkapselungseffizienzen. Wie schon beschrieben, steigt die Verkapselungseffizienz für den hydrophoben Duftstoff mit steigender Hydrophilie und Polarität der Kapselhülle. Die Wechselwirkungen zwischen Duftmolekül und Polymerwand nehmen gleichzeitig ab. Die hohe Verkapselungseffizienz kann somit nicht nur einem hohen T_g , sondern auch der hohen Polarität der Polymerhülle zugeschrieben werden. Dies ist ein erster Hinweis, dass sich durch die spezifische Wechselwirkung auf molekularer Ebene die Barrierewirkung der Kapselhülle beeinflussen lässt. Abbildung 26 zeigt auch den freien Anteil α -Pinen bei erhöhtem pH-Wert. Hierbei ist zu erkennen, dass die Menge an freiem Duftstoff für alle Proben nahe bei 100% liegt. Demzufolge sind alle Systeme basierend auf 10 Gew.% MAA in der Lage, den Kapselinhalt effektiv freizusetzen. Der Freisetzungsmechanismus wird in Kapitel 4.1.3.5 näher diskutiert.

4.1.3.4 Morphologie der α -Pinen-Nanokapseln

Die Morphologie der oben beschriebenen Proben wurde mittels cryo-TEM-, SEM- und AFM-Messungen bestimmt. Alle Proben wurden bei ihrem ursprünglichen, sauren pH-Wert gemessen, um die geschlossenen Kapseln zu visualisieren. Zusätzlich wurden Bilder von den geöffneten Kapseln bei einem pH-Wert von 9 aufgenommen.

Abbildungen 27 A, B, D und E zeigen die resultierenden TEM-Bilder der Probe S1 (mit der höchsten Verkapselungseffizienz).

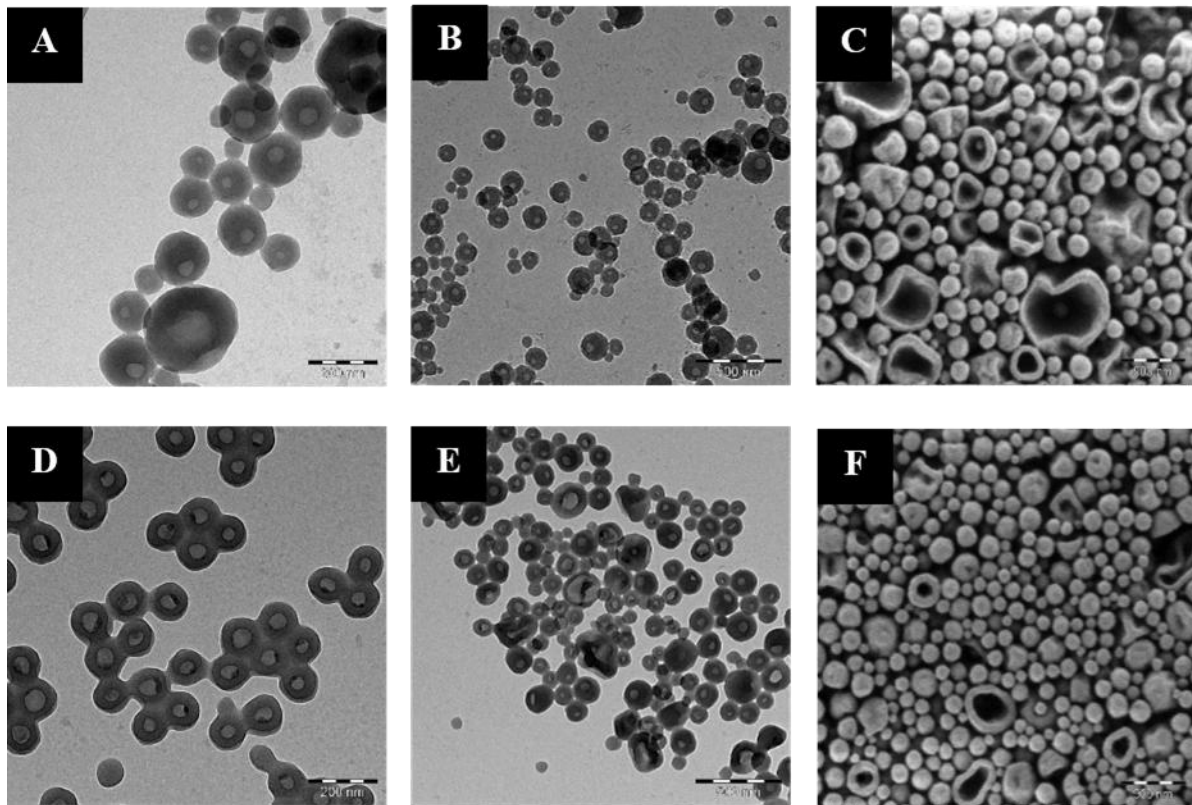


Abbildung 27: cryo-TEM-Aufnahmen der Probe S1 bei pH 3 (A,B) und pH 9 (D,E) sowie SEM-Aufnahmen der geschlossenen Kapseln (C), bzw. der Kapseln nach Freisetzung des Duftstoffes (F).

Unabhängig von der Kapselgröße kann sowohl für die geschlossenen als auch für die Kapseln nach Duftfreisetzung eine Kern-Schale-Morphologie erkannt werden. Dieses Resultat deutet an, dass Tröpfchennukleierung und Polymerisations-induzierte Phasenseparation dominierend für die Partikel-Formierung sind und lässt darauf schließen, dass homogene Nukleierung vernachlässigt werden kann. Die Nanokapseln, welche bei der Probenpräparation durch Zugabe einer flüchtigen Ammonium-Lösung einem pH-Wert von 9 ausgesetzt wurden, wirken teilweise zusammengerückt. Dies kann als Anzeichen für ein Quellen mit Wasser und Erweichen der Polymerhülle unter diesen Bedingungen angesehen werden.

Abbildungen C und F zeigen die zugehörigen SEM-Bilder der Probe S1. Interessanterweise sind weniger zusammengeschrumpfte Partikel vorhanden, wohingegen kollabierte Nanokapselstrukturen öfter auftreten. Nanokapseln nach Duftfreisetzung zeigen erheblich weniger kollabierte Kern-Schale-Strukturen, was ebenfalls auf ein Quellen der Kapselhülle bei einem pH-Wert von 9 hindeutet. Vermutlich kann eine erhöhte Durchlässigkeit der Polymerwand die mechanische Zerstörung der Kapselwand unter den Hochvakuumbedingungen teilweise verhindern.

Zusätzlich zu den TEM- und SEM-Aufnahmen wurden AFM-Messungen durchgeführt (Abbildung 28).

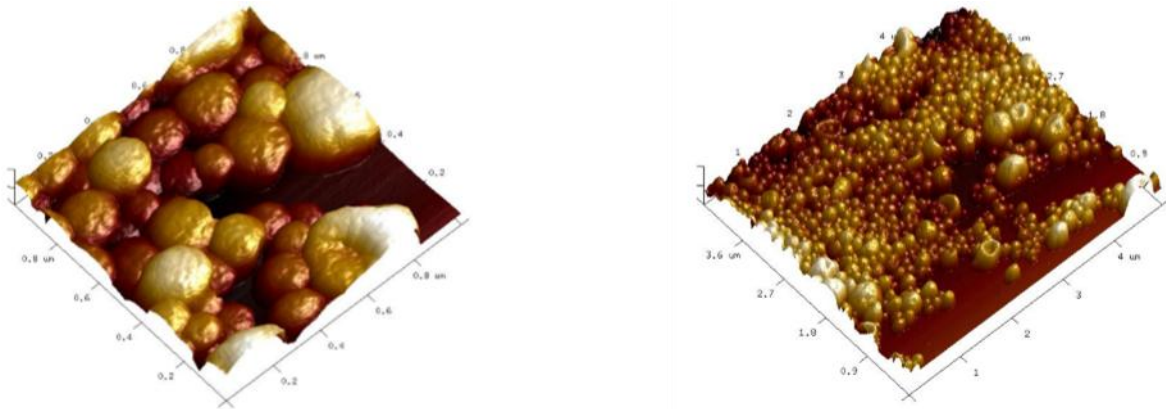


Abbildung 28: AFM-Höhenbilder von den geschlossenen Nanokapseln der Probe S1 bei verschiedenen Vergrößerungen: links 500 nm x 500 nm; rechts 5 µm x 5 µm.

Die AFM-Messungen in Abbildung 28 zeigen ebenfalls Partikel in derselben Größenordnung wie die TEM- und SEM-Messungen. Auch hier ist kein Unterschied zwischen den Kapseln vor und nach Duftstofffreisetzung zu erkennen.

4.1.3.5 Freisetzung des Kernmaterials

In protonierter Form gewährleistet die Polymerhülle im glasartig erstarrten Zustand eine starke Diffusionsbarriere für den Duftstoff. Bei erhöhtem pH-Wert (welcher mittels einer Pufferlösung auf 9 eingestellt wird) werden die Säuregruppen der Methacrylsäure deprotoniert. Dadurch entsteht eine sehr viel hydrophilere Polyelektrolyt-Hülle. Vermutlich weist die geöffnete Kapsel hydrogelartige Eigenschaften auf, wie zum Beispiel eine Reaktion auf pH-Wert-Änderung und Sensitivität zu Gast-Molekülen verschiedener Polarität.^[78-79] Alternativ könnte die Deprotonierung auch als sehr starker Hydroplastifizierungsprozess angesehen werden.^[82, 120]

Die Freisetzung des Kernmaterials erfolgt wahrscheinlich gemäß folgendem Mechanismus: Die Polymerwände der Kapseln können nach der Deprotonierung größere Mengen an Wasser absorbieren. Diese Absorption führt zu konformativen Änderungen in der Polymerhülle, was zur erhöhten Kettensegmentmobilität und reduzierten Barriereigenschaften der Hülle führt. In Abbildung 29 ist der Freisetzungsmechanismus der Nanokapseln schematisch dargestellt.

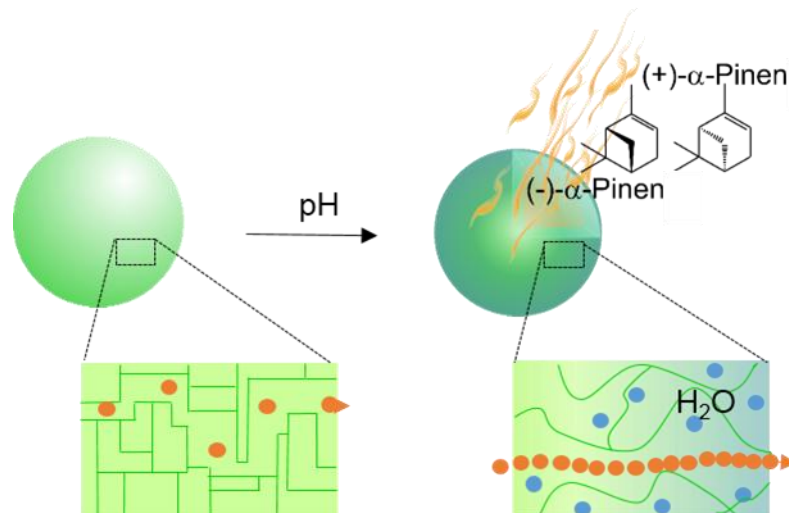


Abbildung 29: Schematische Darstellung des Freisetzungsmechanismus: Während der pH-Wert-Erhöhung wird die glasartig erstarrte Polymerhülle deprotoniert, wodurch Wasser in das Polymernetzwerk hinein diffundieren kann. Dieser Vorgang wird von konformativen Änderungen der Polymerhülle begleitet und führt zu einer höheren Kettensegmentbeweglichkeit sowie zur Freisetzung des Duftstoffes.

Basierend auf diesem Prinzip kann das Maß der Quellung als Stellschraube der kontrollierten Freisetzung angesehen werden.

Betrachtet man die schematische Darstellung in Abbildung 29, so kann man sich leicht vorstellen, dass es zwei Faktoren gibt, die das Maß der Quellung beeinflussen können. Zum einen ist die Quellung von der Hydrophilie des Polymersystems und damit von der Anzahl der Säuregruppen in der Kapselhülle abhängig. Zum anderen hängt die konformative Änderung des Polymernetzwerks wahrscheinlich auch vom Vernetzungsgrad der Hülle ab. Eine schwach vernetzte Polymerhülle sollte leichter quellbar sein als ein stark vernetztes, starres Polymernetzwerk.

Um die Abhängigkeit der Freisetzung von der Anzahl der Säuregruppen zu überprüfen, wurden Proben mit variablem MAA-Gehalt hergestellt. Dabei wurde MMA entsprechend variiert, um einen T_g von über 100 °C für alle Proben zu erhalten. Das Monomer BMA sowie der Vernetzungsgrad wurde dabei konstant auf 5 Gew.% bzgl. der Monormenge gehalten. In Tabelle 8 sind die Monomerzusammensetzungen der Polymerhüllen, sowie die theoretischen Glastemperaturen und Kapseldurchmesser dieser Proben angegeben. Außerdem können der Tabelle auch die Verkapselungseffizienzen und der Anteil an freigesetztem Duftstoff nach pH-Wert-Erhöhung entnommen werden.

Tabelle 8: Monomer-Zusammensetzung (in Gewichtsprozent), theoretische T_g s der Polymerhülle sowie Kapseldurchmesser in nm, sowie Verkapselungseffizienzen bestimmt durch Gefriertrocknung und Headspace-GC-Messungen (60 °C; 30 min), und gesamter Anteil bzw. relativer Anteil an freigesetztem α -Pinen für die Proben S8–S11 und S1.

	S8	S9	S10	S11	S1
Monomer	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%
MMA	87.5	85	82.5	81	80
BMA	5	5	5	5	5
MAA	2.5	5	7.5	9	10
BDDMA	5	5	5	5	5
T_g [°C]	102	104	107	108	109
Kapseldurchmesser [nm]	170	164	172	175	186
EE_{FG} [%]	77	83	88	89	91
EE_{HS-GC} [%]	70	80	85	86	90
Gesamte Freisetzung [%]	2	12	41	65	90
Relative Freisetzung [%]	3	15	48	76	100

Abbildung 30 zeigt den freien Anteil α -Pinen für die geschlossenen (grüne Fläche) und die offenen Kapseln (orange Fläche) bei pH 3 und pH 9. Die x-Achse des Diagramms repräsentiert den Anteil MAA in Gew.% bzgl. des Gesamtmonomergehalts der Polymerhülle. Die orange Fläche repräsentiert die Differenz zwischen geöffneter und geschlossener Kapsel und zeigt deutlich die generellen Trends. Die Resultate demonstrieren, dass durch die Erhöhung des MAA-Gehalts von 2,5 auf 10% der freie Anteil von α -Pinen von 30 auf 10% reduziert wird. Da zu erwarten ist, dass sich alle Proben während der Messung in einem glasartig erstarrten Zustand befinden, ist die verbesserte Verkapselungseffizienz bei erhöhtem Säuregehalt wieder ein Indiz für eine bessere Barriereeigenschaft der Hülle bei hoher Polarität der Polymerhülle.

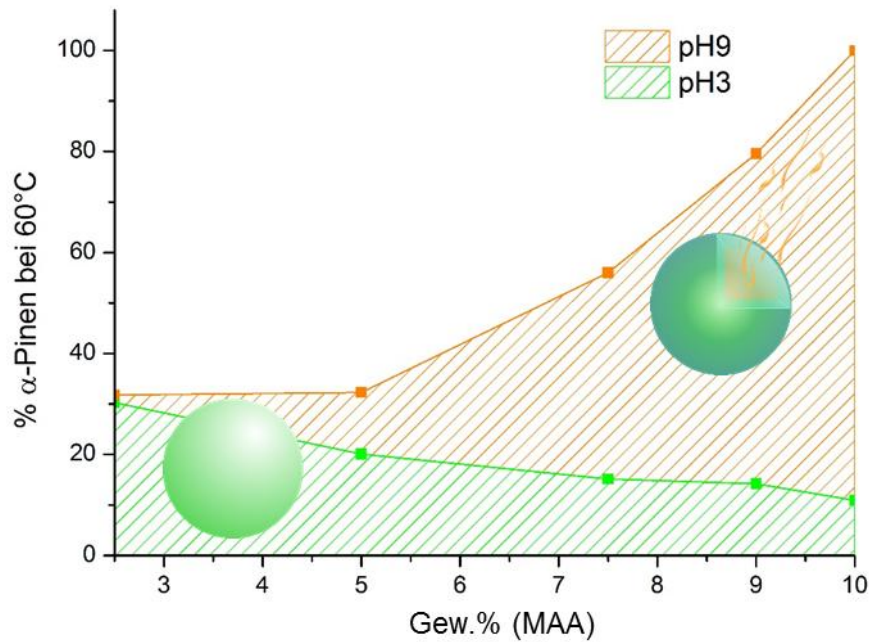


Abbildung 30: Freies α -Pinen gemessen bei 60 °C nach 30 min mittels Headspace-GC bei pH3 (geschlossene Kapseln) in grün und pH 9 (offene Kapseln) in orange. Die x-Achse repräsentiert den Anteil MAA in Gew.% bzgl. des Gesamtmonomergehalts der Polymerhülle.

Der Einfluss der Säuregruppen auf die Freisetzung des Kernmaterials ist deutlich in Abbildung 30 zu erkennen. Der freie Anteil von α -Pinen steigt mit steigendem MAA-Gehalt von ca. 30 bis 100%, was einer Steigerung der relativen Freisetzung von 3 auf 100% entspricht. Eine offensichtliche Erklärung ist, dass ein höherer Anteil MAA die Wasseraufnahme während der Deprotonierung erleichtert, und somit die Freisetzung des Duftes beschleunigt. Zusätzliche Headspace-GC-Messungen dieser Proben wurden zu verschiedenen Gleichgewichtszeiten (10 und 60 min) durchgeführt, um die Kinetik der Freisetzung genauer zu untersuchen. Generell ist zu beobachten, dass der Anteil an freiem Duftstoff auch für die geschlossenen Kapseln (pH 3) leicht mit der Zeit ansteigt. Hierbei muss erwähnt werden, dass die Messbedingungen bei 60 °C als relativ hart für die Nanokapseln betrachtet werden können, was zu der Diffusion des flüchtigen Duftmoleküls durch die Kapselwand führen kann.

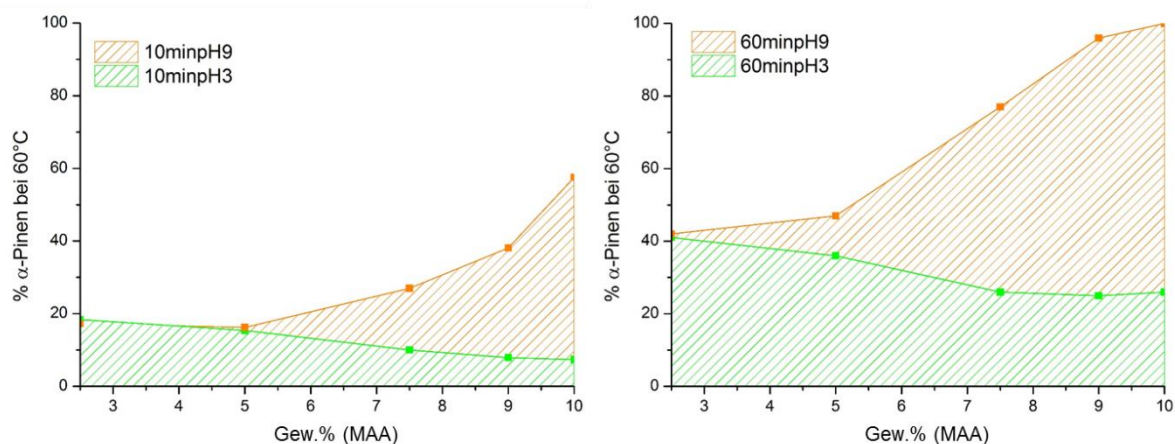


Abbildung 31: Freies α -Pinen gemessen bei 60 °C nach 10 bzw. 60 min mittels Headspace-GC bei pH 3 (geschlossene Kapseln) in grün und pH 9 (offene Kapseln) in orange. Die x-Achsen repräsentieren jeweils den MAA-Anteil in Gew.% bzgl. des Gesamtmonomergehalts der Polymerhülle.

Somit zeigt Abbildung 31 neben der pH-sensitiven-Freisetzung des Duftstoffs auch noch eine Freisetzung von α -Pinen über die Zeit bei erhöhter Temperatur. So kann im Vergleich des linken und rechten Graphens in Abbildung 31 ein Unterschied der freien Anteile von α -Pinen auch für die geschlossenen Kapseln beobachtet werden. Eine Freisetzung des Kernmaterials kann in diesem System auch über die Temperatur stattfinden. Dabei findet eine beschleunigte Diffusion der flüchtigen Substanz bei erhöhter Temperatur durch die geweitete Polymerhülle statt. In Kapitel 4.2.2.2 wird noch detaillierter auf die temperaturabhängige Freisetzung eingegangen. Ein erheblich stärkerer Effekt auf die Kinetik der Freisetzung kann jedoch bei einem erhöhten pH-Wert von 9 beobachtet werden. Hierbei findet die Freisetzung nicht durch die erhöhte Temperatur statt, sondern durch Deprotonierung der Polymerhülle und somit durch die konformative Änderung des Polymernetzwerks. Die Unterschiede im Gehalt des freigesetzten Duftstoffs können aufgrund des Freisetzungsmechanismus auf den jeweiligen Säuregehalt in der Kapselwand zurückgeführt werden. In Tabelle 9 ist die relative Freisetzung als Funktion der Zeit für Proben unterschiedlicher MAA-Gehalte aufgelistet.

Tabelle 9: Relative Freisetzung des Duftstoffs bestimmt durch Headspacemessungen nach 10, 30 und 60 min im 60 °C warmen Ofen für Proben mit unterschiedlichem MAA-Gehalt.

	Relative Freisetzung [%]		
	10 min	30 min	60 min
S8	0	3	2
S9	1	15	17
S10	19	48	69
S11	33	76	95
S1	54	100	100

Zur Veranschaulichung der Freisetzungskinetik in Abhängigkeit des Säuregehalts in der Kapselhülle, ist in Abbildung 32 die relative Freisetzung von α -Pinen zu unterschiedlichen Zeiten aufgetragen.

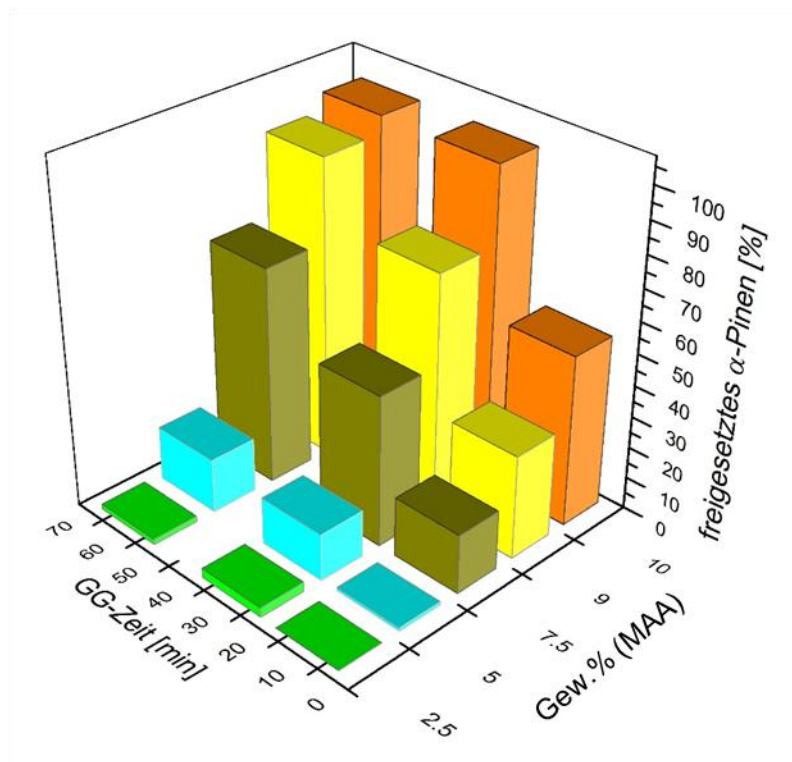


Abbildung 32: Relativer Anteil freigesetzten α -Pinsens für Nanokapseln mit variierendem Gehalt an MAA (von 2,5 Gew.% bis 10 Gew.% bzgl. des Monomergehalts) nach 10, 30 und 60 min Äquilibrationszeit im Headspace-Ofen bei 60 °C basierend auf den EE_{GC-MS} Resultaten.

Die in Abbildung 32 dargestellten Ergebnisse unterstützen den postulierten Freisetzungsmechanismus basierend auf Hydrogel-ähnlichem Verhalten der Polymerhülle. So ist die Freisetzung des Duftstoffs für Nanokapseln mit nur 2,5% MAA selbst nach 60 min Äquilibrierungszeit im 60 °C warmen Headspaceofen noch sehr gering, wohingegen eine komplette Freisetzung (100%) im Falle der Nanokapseln mit 10% Säurefunktion schon nach 30 min beobachtet werden kann.

Der Freisetzungsmechanismus kann zudem von dem Vernetzungsgrad der Polymerhülle beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurden Proben mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad hergestellt. In Tabelle 10 sind die Monomerzusammensetzungen sowie die theoretisch berechneten T_g s und die Verkapselungseffizienzen für den Duftstoff α -Pinen angegeben.

Tabelle 10: Monomer-Zusammensetzung (in Gewichtsprozent), theoretische T_g s der Polymerhülle und Kapseldurchmesser in nm sowie Verkapselungseffizienzen bestimmt durch Gefriertrocknung und Headspace-GC-Messungen (60 °C; 30 min) und gesamter Anteil bzw. relativer Anteil an freigesetztem α -Pinen für die Proben S12–S15, und S1.

	S12	S13	S14	S15	S1
Monomer	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%	Gew.%
MMA	83	82	81,5	81	80
BMA	8	7	6,5	6	5
MAA	10	10	10	10	10
BDDMA	0	1	2	3	5
T_g [°C]	106	107	107	108	109
Kapseldurchmesser [nm]	166	162	169	170	186
EE_{FG} [%]	88	91	91	88	91
EE_{HS-GC} [%]	89	89	90	89	90
Gesamte Freisetzung [%]	89	89	90	89	90
Relative Freisetzung [%]	100	100	100	100	100

In Abbildung 33 ist zu erkennen, dass die Vernetzungsdichte keinen Einfluss auf die Verkapselungseffizienz der Nanokapseln hat. So liegt die Verkapselungseffizienz sogar für die Kapseln ohne Vernetzer bei ca. 88%. Diese Tatsache ist auf den ersten Blick verwunderlich, da die Annahme naheliegt, dass eine stark vernetzte Hülle zu einer hohen Verkapselungseffizienz beiträgt, wohingegen eine nicht vernetzte Polymerkapsel schwache Barriereigenschaften

aufweist. Bei näherer Betrachtung wird deutlich, dass die Polymerketten in den Kapselwänden im Glaszustand eine so niedrige Kettenbeweglichkeit aufweisen müssen, dass durch zusätzliche kovalente Vernetzung das zur Diffusion (bzw. Permeation) ausschlaggebende freie Volumen nicht weiter herabgesetzt werden kann.

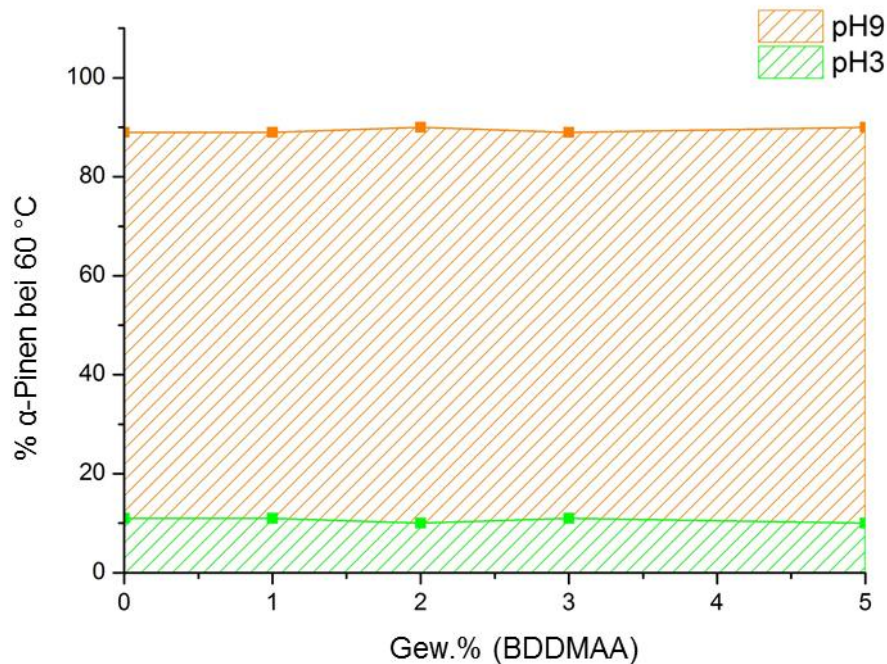


Abbildung 33: Freies α -Pinen gemessen bei 60 °C nach 30 min mittels Headspace-GC bei pH3 (geschlossene Kapseln) in grün und pH 9 (offene Kapseln) in orange. Die x-Achse repräsentiert den Anteil Vernetzer BDDMA in Gew.% bzgl. des Gesamtmonomergehalts der Polymerhülle.

Durch Deprotonierung und nach 30 min im 60 °C Headspaceofen konnte für alle Proben eine relative Freisetzung von 100% gemessen werden.

Die Vernetzungsdichte sollte aber auf die Freisetzungskinetik Einfluss nehmen. Um diese Behauptung zu stützen, wurden Messungen nach unterschiedlichen Zeiten im Headspaceofen durchgeführt. Der freie Anteil α -Pinen wurde nach 10, 20 und 30 min im Headspaceofen gemessen und kann Abbildung 34 entnommen werden.

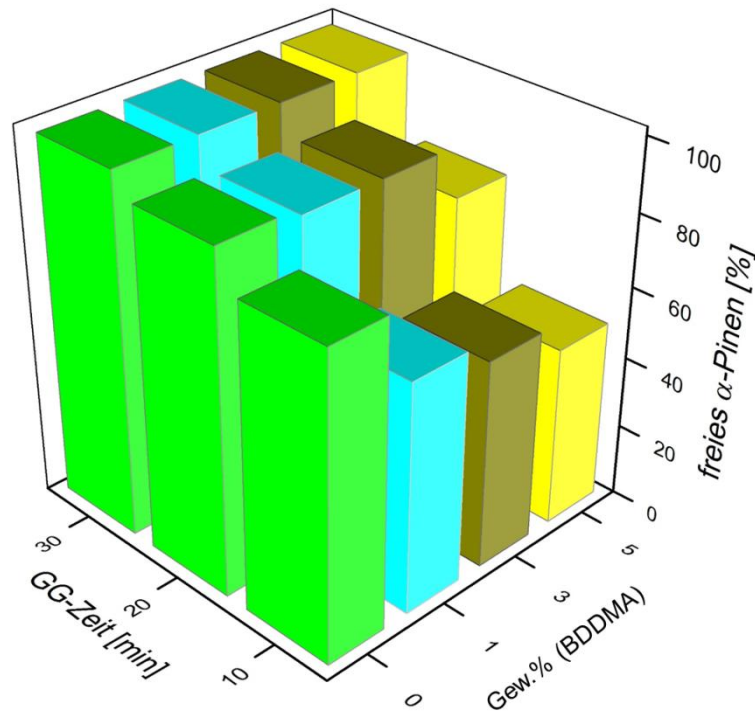


Abbildung 34: Freigesetztes α -Pinen für Nanokapseln mit variierendem Gehalt an BDDMA (von 0 Gew.% bis 5 Gew.% bzgl. des Monomergehalts) nach 10, 20 und 30 min Äquilibrationszeit im Headspace-Ofen bei 60 °C bei einem pH-Wert von 9.

Abbildung 34 ist zu entnehmen, dass der Anteil an freigesetztem α -Pinen bei pH-Wert-Erhöhung tatsächlich vom Vernetzungsgrad der Kapselhülle abhängig ist. Je höher der Vernetzungsgrad ist, desto weniger freies α -Pinen ist nach der jeweiligen Gleichgewichtszeit im Headspaceofen zu messen. Für Kapseln ohne Vernetzer liegt selbst nach 10 min schon über 80% freies α -Pinen im Dampfraum vor, wohingegen bei einem Gehalt an Vernetzer von 5 Gew.% nach 10 min etwa 50% freies α -Pinen vorliegt. Außerdem zeigt Abbildung 34, dass der freie Anteil an Duftstoff mit der Zeit ansteigt. Je geringer der Vernetzungsgrad ist, desto schneller ist die Freisetzung des Duftstoffes aus der Kapsel. Eine hohe Vernetzung der Polymerhülle führt zu einem relativ starren Netzwerk, welches auch im hydrophilen Zustand nach pH-Wert-Erhöhung nur langsam mit Wasser gequollen werden kann. Somit findet der Transport des Duftstoffes durch diese Hüllen verzögert statt.

4.1.3.6 Einfluss des pH-Wertes auf die Polymerhülle

Wie in Kapitel 4.1.3.5 beschrieben, findet die Freisetzung des Duftstoffes durch Deprotonierung der Methacrylsäure in der Nanokapsel-Hülle statt. Die Deprotonierung führt zum Anstieg der Hydrophilie der Hülle, welche vermutlich ähnlich zu einem Hydrogel mit Wasser gequollen werden kann. Die Quellung und somit Aufweitung des Polymernetzwerks, führt zum Verlust der Barrierefunktion und der Duftstoff kann nach außen diffundieren. Diese Quellung der Polymerhülle sollte mittels DLS-Messungen nachvollziehbar sein. Dafür wurden Messungen der Partikelgrößen einer Probe mit α -Pinen und 10% MAA und 5% Vernetzer bei unterschiedlichen pH-Werten sowie unterschiedlichen Quellzeiten durchgeführt. Dabei war jedoch keine Größenänderung bei pH-Wert-Erhöhung zu erkennen. Diese Beobachtung könnte einerseits an der Messmethode liegen, da diese keine winkelabhängige Messung erlaubt. Außerdem ist eine geringe Volumenzunahme der Partikel bei einer vorhandenen Größenverteilung mit der verwendeten Apparatur generell eher schlecht zu erfassen. Ein weiterer Grund wäre ein eventuelles Schrumpfen der Kapseln bei Duftfreisetzung. Um eine Quellung der Hülle zu zeigen, wurden Acrylatpartikel ohne Duftkern mit 5% BDDMA und 10% MAA hergestellt und ebenfalls pH-abhängig mittels DLS beobachtet (siehe Abbildung 35). Die Partikelgröße des protonierten Polymethacrylats bei einem pH-Wert von 3 wurde dabei als Referenzgröße zur Berechnung der Volumenzunahme verwendet. Weitere Messungen wurden bei erhöhtem pH-Wert entweder direkt nach pH-Wert-Erhöhung oder nach unterschiedlichen Quellzeiten durchgeführt. In Abbildung 35 ist die Partikelgröße als Funktion des pH-Wertes der Miniemulsion dargestellt. Die Messungen bei den pH-Werten 3 und 7 erfolgten direkt nach Verdünnung (keine Zeitangaben auf der x-Achse). Für pH 9 wurden die Messungen der Partikelgröße zusätzlich nach unterschiedlichen Quellzeiten durchgeführt (Zeitangaben in orange). Es ist zu erkennen, dass im Falle der Partikel (also ohne Duftstoffkern) durchaus eine Volumenzunahme der Partikel stattfindet. So steigt die Partikelgröße bei pH-Wert-Änderung ins Basische (pH 9) schon nach wenigen Minuten Quellzeit drastisch an. Die maximale Quellbarkeit der Partikel mit 10 Gew.% Methacrylsäure-Anteil ist offensichtlich nach 24 h mit einer Volumenzunahme von 35% erreicht, da mit zunehmender Quellzeit keine Volumenänderung mehr zu erkennen ist.

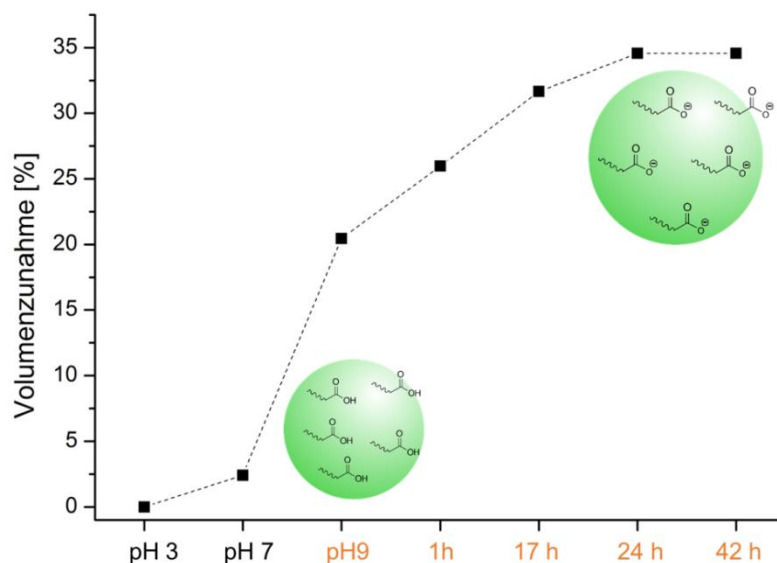


Abbildung 35: Volumenzunahme von Acrylatpartikeln mit 10% Säurefunktionen, für unterschiedliche pH-Werte und bei pH 9 nach unterschiedlichen Quellzeiten, ausgehend von der Partikelgröße bei einem pH-Wert von 3.

Zur weiteren Analyse des pH-abhängigen Verhaltens der polymeren Kapseln wurden die Miniemulsionen durch Zugabe von 0,1 M Natronlauge neutralisiert. Dabei wurde der pH-Wert in Abhängigkeit des Titratorvolumens detektiert. Beispielfhaft wurden drei Proben mit verschiedenen MAA-Konzentrationen in der Polymerhülle titriert.

Die theoretisch erforderliche Menge an NaOH, die notwendig ist, um die Methacrylsäuregruppen im Latex zu neutralisieren, kann berechnet werden. Die dazu erforderlichen Größen können Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11: Größen zur Berechnung des theoretischen Verbrauchs an NaOH zur Neutralisierung der MAA-Gruppen der Polymerkapseln mit der Annahme, dass alle Säuregruppen frei zugänglich sind, sowie praktischer ermittelter Wert aus Titrationskurven.

Gew.% (MAA)	c(NaOH) [mol/L]		
	2,5% MAA	5% MAA	10% MAA
$n(\text{MAA}) [\text{mmol}]_{\text{Titrationsprobe}}$	0,0774	0,1549	0,3098
$V(\text{NaOH})_{\text{ÄP}} (\text{theoretisch}) [\text{mL}]$	0,77	1,54	3,09
$V(\text{NaOH})_{\text{ÄP}} (\text{praktisch}) [\text{mL}]$	0,22	0,27	0,31

In Tabelle 11 sind die Titratorvolumina, die zur Neutralisation der Säuregruppen in den untersuchten Miniemulsionen theoretisch verbraucht werden, angegeben. Für die Proben mit

2,5%, 5% und 10% MAA in der Polymerhülle werden theoretisch jeweils 0,77; 1,55 und 3,1 mL der 0,1 M Natronlauge bis zum Äquivalenzpunkt verbraucht. Diese Werte sind unter der Annahme berechnet, dass sich die Polymethacrylsäure wie eine niedermolekulare Säure verhält.

Für Polysäuren ist der pK_a -Wert nicht konstant, da die Azidität vom Neutralisationsgrad abhängig ist.^[83] Mit steigendem pH-Wert erhöht sich die Ladung an der Polymerkette.^[84]

In Abbildung 36 sind die Titrationskurven durch Auftragung des pH-Wertes als Funktion des zugegebenen Titratorvolumens NaOH dargestellt.

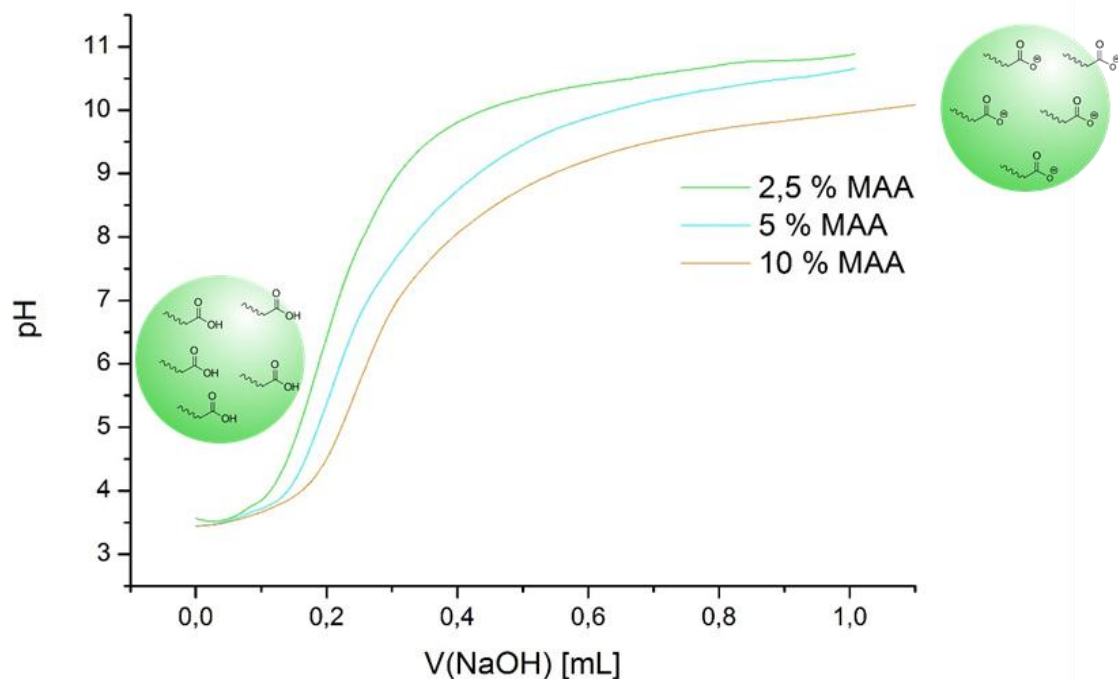


Abbildung 36: Titrationskurven für Miniemulsionen mit 2,5%, 5% und 10% Säureanteil in der Polymerhülle der α -Pinen-haltigen Duftstoffkapseln.

Die Titrationskurven in Abbildung 36 zeigen einen zu erwartenden Trend: mit steigendem Anteil Methacrylsäure in der Polymerhülle ist ein größerer Verbrauch an Titrator (NaOH) zu beobachten. Vergleicht man die berechneten Werte und die aus den Titrationskurven ermittelten Werte für den Verbrauch an NaOH zur Neutralisation der Methacrylsäuregruppen für die jeweiligen Proben (siehe Tabelle 11), so sind hier starke Abweichungen zwischen diesen Werten zu beobachten. So steigt der berechnete Verbrauch an Natronlauge mit steigendem Anteil an MAA stark an, wohingegen der aus den Titrationskurven ermittelte Verbrauch an NaOH (aus dem Wendepunkt der Kurven bestimmt) nur unwesentlich ansteigt. Beim theoretischen

tisch berechneten Verbrauch an NaOH bis zum Äquivalenzpunkt wird die Methacrylsäure wie eine niedermolekulare Säure behandelt. Wie schon beschrieben, befinden sich im untersuchten System nicht alle Methacrylsäuregruppen an der Oberfläche der Polymerhülle, sondern liegen im Inneren des kolloidalen Teilchens. Durch den hohen T_g bzw. der hohen Kettensteifigkeit des Polymers sind diese schlecht zugänglich. Eine hohe Vernetzung des Polymers erhöht diesen Faktor nochmals. Bei der gezeigten Titration werden vermutlich nur die in der Grenzphase befindlichen und leicht zugänglichen MAA-Gruppen der Kapseln neutralisiert. Daher ist zwischen dem berechneten Wert für den Verbrauch von NaOH und dem praktisch ermittelten Wert eine relativ große Differenz zu erkennen.

Wie oben beschrieben verändern Polyelektrolyte ihre Eigenschaften mit dem pH-Wert ihrer Umgebung. Dieses Verhalten kann zur gezielten Freisetzung des Kapselinhalts genutzt werden. So kann durch Einstellung des pH-Wertes der Kapsel-Umgebung die gewünschte Menge des Duftstoffes freigesetzt werden. In Abbildung 37 ist beispielhaft die Freisetzung des Duftstoffs nach 30 min im 60 °C-warmen Ofen für die pH-Werte 4,62; 7 und 9 dargestellt.

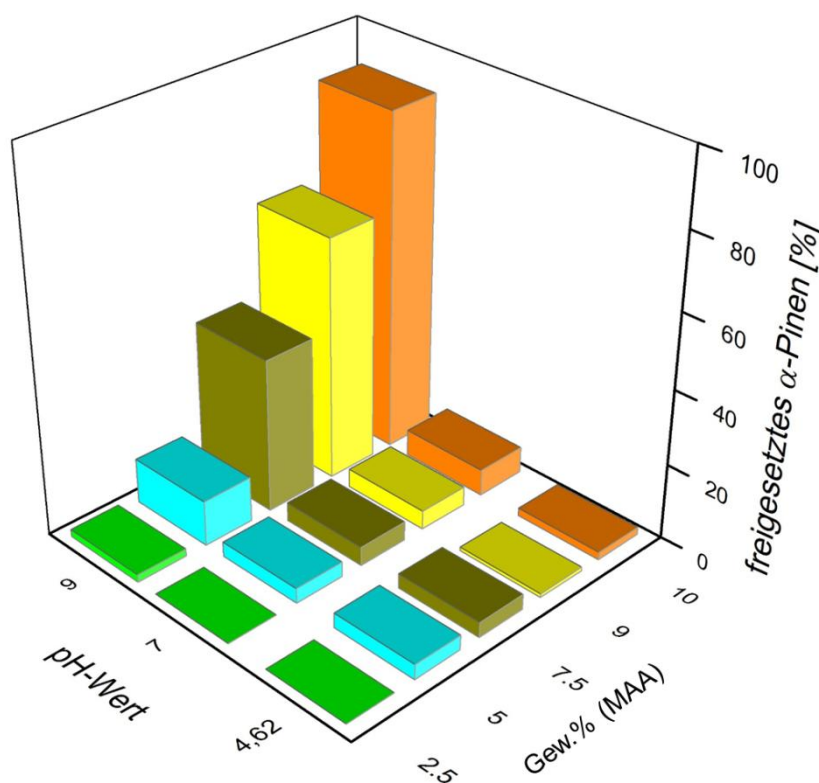


Abbildung 37: Freigesetztes α -Pinen für Nanokapseln mit variierendem Gehalt an MAA (von 2,5 Gew.% bis 10 Gew.% bzgl. des Monomergehalts) nach 30 min Äquilibrationszeit im Headspace-Ofen bei 60 °C bei einem pH-Wert von 4,62; 7 und 9.

Bei einem pH-Wert von 4,62 ist die Freisetzung des Duftstoffes für alle Methacrylsäure-Anteile sehr gering. Im Neutralen (pH-Wert von 7) ist bei den höheren Säuregehalten schon eine stärkere Freisetzung zu erkennen. Bei einem pH-Wert von 9 ist ebenfalls vor allem für die höheren Säuregehalte eine erheblich größere Freisetzung zu beobachten. Hierbei ist zu erwähnen, dass diese Ergebnisse auch von den Messbedingungen abhängig sind. Die hier gezeigten Werte resultieren aus 30 min Äquilibrierung in einer basischen Umgebung bei 60 °C. Erhöhte Temperaturen würden zu erhöhter Kettenbeweglichkeit und somit besseren Zugänglichkeit der Säuregruppen führen. Zudem würde eine längere Neutralisationszeit auch für die Probe mit 2,5% MAA zu erhöhten Freisetzungen führen.

Diese Tendenz kann auch aus den Titrationskurven in Abbildung 37 entnommen werden. So liegt der Neutralisationspunkt, der wie oben beschrieben die Grenzflächendeprotonierung darstellt, für die Proben mit höheren Säuregehalten bei niedrigeren pH-Werten. Dies weist auf eine schnellere Freisetzung für höhere Säuregehalte schon bei niedrigeren pH-Werten (pH 7) hin. Die Freisetzungskinetik der Nanokapseln kann somit den Bedingungen bzw. den Anforderungen der jeweiligen Anwendungen angepasst werden.

4.1.3.7 Thermisches Verhalten der Polymerhülle

Das thermische Verhalten der Nanokapseln wurde mittels DSC untersucht. Die Beweglichkeit der makromolekularen Kettensegmente ist eng mit der Glas temperatur des Polymers verknüpft. Die Glas temperatur kann auch als Maß des freien Volumens angesehen werden und kann somit als weiterer Auslöser zur Freisetzung-Charakteristik eingesetzt werden. Eine hohe Glas temperatur der Polymerhülle stellt eine wichtige Voraussetzung für hohe Verkapselungseffizienzen dar. Die Proben S1 und S5, also Proben mit theoretisch berechneten Glas temperaturen von jeweils 109 °C bzw. 87 °C wurden untersucht. Dabei wurden die Nanokapseln als gefriergetrocknete Pulver gemessen. In Abbildung 38 sind die DSC-Kurven von jeweils zwei Heizzyklen dargestellt. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 170 °C mit einer Heizrate von 2 K/min unter Stickstoffstrom durchgeführt.

Die erste Heizkurve (Abbildung 38 oben) gibt Informationen über das thermische Verhalten der Polymerkapseln, in Anwesenheit des Duftstoffes. In dieser Kurve ist ein endothermer Peak zu erkennen, welcher der Verdampfung des Duftstoffes zugeordnet werden kann. Die Peakfläche folgt dem Trend der verkapselten Menge an Duftstoff, und sollte in erster Linie die Verdampfungsenthalpie wiedergeben. Jedoch spielen bei dieser Betrachtung auch Poly-

mer-Duftstoff Wechselwirkungen und Kettenbewegungen eine Rolle, welche schwer zu unterscheiden sind.

Eine signifikante Verdampfung des Duftstoffs kann offensichtlich nur beobachtet werden, wenn die Barriereigenschaften der Polymerhülle verloren gehen. Dies ist der Fall, wenn die Polymerkettenbeweglichkeit beginnt, was bedeutet dass der Onset-Punkt der Peaks mit dem Wert des T_g s der Kapselwände in Gegenwart des Duftstoffes gleichzusetzen ist.

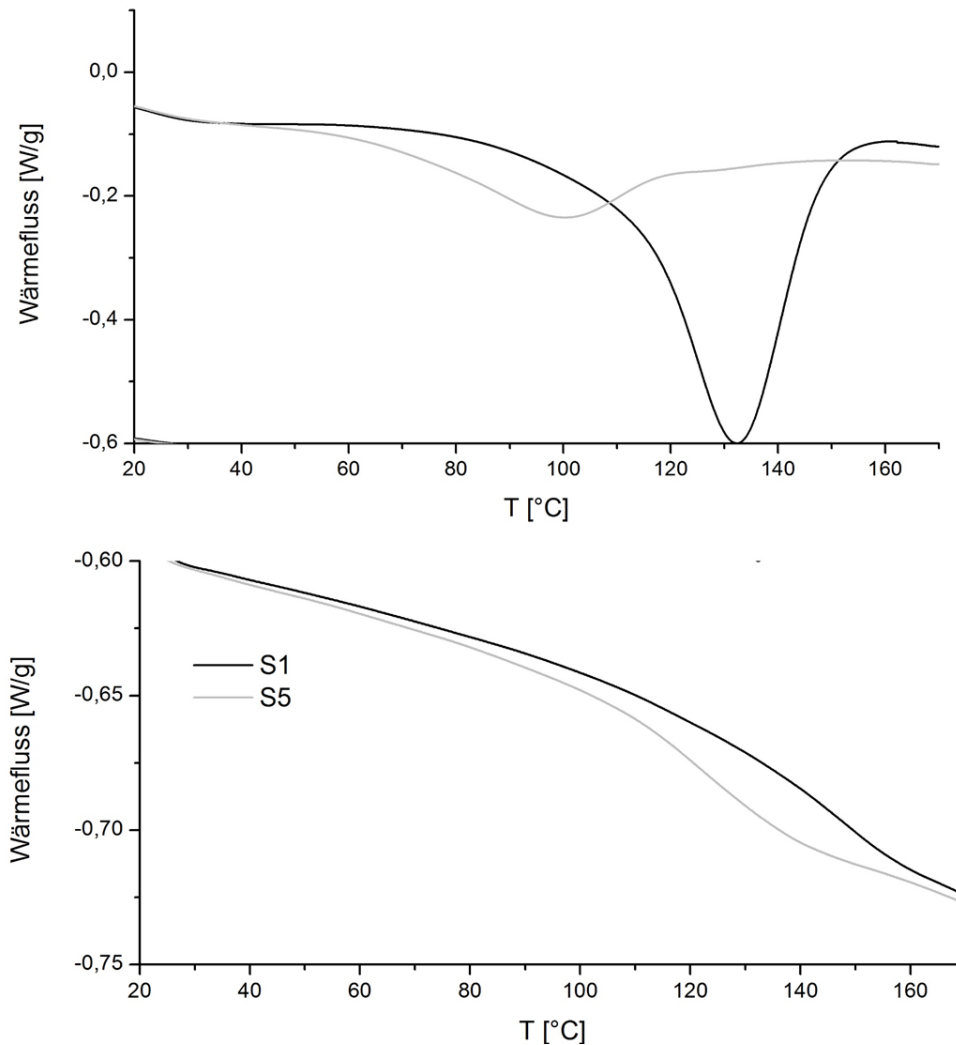


Abbildung 38: DSC-Kurven (oben: 1. Heizkurve; unten: 2. Heizkurve) für die Proben S1 und S5 nach Gefriertrocknung.

Im zweiten Heizlauf sollte das in den Kapseln enthaltene α -Pinen komplett freigesetzt und verdampft sein, weshalb hierbei der T_g des Polymers in Abwesenheit des Duftstoffes ermittelt werden kann. Die Werte für die Glastemperaturen der Polymerhüllen können den Wendepunkten in den Kurven in Abbildung 38 unten entnommen werden und entsprechen 152 °C

für die Probe S1 und 128 °C für S5. Diese Werte unterscheiden sich von den mittels der Fox-Gleichung berechneten Werten (109 °C und 87 °C), was vor allem (wie in Kapitel 2.1.2.1 beschrieben) auf die idealisierten Annahmen bei der theoretischen Berechnung zurückzuführen ist. Tabelle 12 zeigt eine Zusammenfassung der aus den DSC-Messungen extrahierten Werte.

Tabelle 12: Zusammenfassung der wichtigen charakteristischen Werte aus den DSC-Messungen für die Proben S1 und S5.

Probe	$T_g(\text{theor})$ [°C]	EE_{FG} [%]	EE_{GC} [%]	T_{onset} [°C]	ΔH [J/g]	T_g [°C]	$T_g - T_g(\text{theor})$ [°C]	$T_g - T_{onset}$ [°C]
S1	109	91	90	73	-79	152	43	79
S5	87	30	18	56	-17	128	41	72

Die Abweichungen zwischen den Werten der Glastemperaturen in Anwesenheit bzw. in Abwesenheit des Duftstoffs deuten zwei wichtige Punkte an: Erstens kann der Duftstoff die Polymerhülle teilweise quellen und wirkt somit als „Weichmacher“, und reduziert somit erheblich die „effektive Glasstemperatur“. Dieses typische Verhalten wurde auch schon zuvor berichtet von Theisinger et al.^[18] und war somit zu erwarten. Zum anderen sind die Abweichungen zwischen der mittels Gefriertrocknung und mittels Headspace ermittelten Verkapselungseffizienzen besser zu verstehen. So liegt die effektive Glasstemperatur der Probe S5 unter 60 °C, also unter den angewendeten Headspace-Messbedingungen.

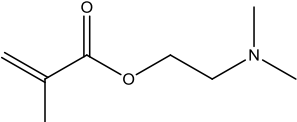
Zusammenfassend kann man sagen, dass eine höhere Glasstemperatur der Polymerhülle zu besseren Verkapselungseffizienzen auch bei erhöhten Temperaturen führt. Möchte man eine Freisetzung durch Erhöhung der Temperatur erzielen, so kann die Hülle durch Variation der Glasstemperatur auf einfache Weise über einen großen Bereich auf die gewünschte Freisetzungstemperatur eingestellt werden.

4.1.4 Einbau einer basischen Gruppe in die Polymerhülle

Die bisher beschriebenen Systeme sind Methacrylat-Copolymere bestehend aus verschiedenen Methacrylaten und MAA als pH-sensitivem Monomer. Einige für die Duftstoffkapseln denkbare Anwendungen würden jedoch eher eine Öffnung der Kapseln im Säuren zulassen. Demzufolge wäre eine basische Gruppe, die auf pH-Wert-Erniedrigung reagieren würde für

diese Anwendungen von Vorteil. In dieser Arbeit wurde statt der Methacrylsäure das Monomer *N,N'*-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) eingesetzt. In Tabelle 13 sind die Struktur sowie Glastemperatur des Homopolymers gezeigt.

Tabelle 13: Struktur, sowie die Glastemperatur des Homopolymers von N,N'-Dimethylaminoethylmethacrylat.^[121]

Duftmolekül	Struktur	T_g [°C]
DMAEMA		19

Durch eine Quarternierung der Amin-Gruppe zum Ammoniumsalz ist eine Wasserlöslichkeit des Polymers gewährleistet, und eine pH-induzierte Freisetzung des Duftstoffes wäre auch hier denkbar. Dieses Monomer wurde schon in einigen Publikationen als pH- bzw. Temperatur-sensitives Monomer beschrieben.^[122-124] Dabei wurde das Monomer jedoch meist in geringeren Mengen eingesetzt, bzw. mittels anderer Polymerisationsarten, wie z.B. der lebenden radikalischen Polymerisation, umgesetzt. In dieser Arbeit steht im Vordergrund, dass die Vollständigkeit der Polymerisation essenziell für die Verkapselung ist. Hinzu kommen noch Schwierigkeiten aufgrund von Wechselwirkungen mit Kernmaterial, Tensiden und Initiatoren.

4.1.4.1 Stabilisierung der Miniemulsion

Mit dem Einbau des Monomers DMAEMA wird die Ladung des Systems bei einer möglichen Deprotonierung des Amins, im Vergleich zum Polymer mit MAA-Einheiten, zum positiv geladenen System. Demzufolge ist zu erwarten, dass ein anionisches Tensid wie SDS hier wahrscheinlich nicht zur Stabilisierung geeignet ist. Aus diesem Grund wurden zunächst Stabilitäten der Miniemulsionen durch den Einsatz verschiedener Tenside getestet.

Die Zusammensetzung der hydrophoben Phase wurde dabei folgendermaßen gewählt: 66% Monomere: (75% Methylmethacrylat (MMA), 10% Butylmethacrylat (BMA), 10% *N,N'*-Dimethylaminoethyl Methacrylat (DMAEMA) und 5% Butandioldimethacrylat (BDDMA)); 33% Duftstoff α -Pinen. Auf den Einsatz eines Initiators wurde im Zuge dieser Versuche verzichtet, da für diese Stabilitätstests nicht polymerisiert wurde.

Die wässrige Phase der Miniemulsion wurde schrittweise mit steigenden Konzentrationen an Tensid versetzt und die Tröpfchengrößen der Miniemulsionen mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt (siehe Abbildung 39). Die pH-Werte der untersuchten Miniemulsionen lagen dabei für alle Tenside zwischen pH 9 und pH 10. Die Zugabe der Tenside verursachte dabei keine signifikanten Veränderungen im pH-Wert. Dieser pH-Wert liegt in der unpolymerisierten Miniemulsion aufgrund des basischen Charakters des Monomers DMAEMA vor. Trotzdem konnten durch den Einsatz ionischer Tenside (SDS und CTAB) keine stabilen Miniemulsionen erzielt werden. Die Partikelgröße konnte durch eine Erhöhung der Tensidkonzentration nicht reduziert werden. Dies ist vor allem für das kationische Tensid CTAB verwunderlich, da hier keine Stabilitätsprobleme für die Polymerpartikel, weder in ungeladener noch in geladener Form, auftreten sollten.

Die Stabilisierung der Miniemulsionen mit den nichtionischen Tensiden (Lutensol AT50 und ER40) hingegen konnte für einen weiten Bereich der Tensidkonzentrationen gezeigt werden. Hier ist der übliche Trend in der Stabilisierung von Tröpfchen mit steigender Tensidkonzentration zu erkennen. Mit Erhöhung der Tensidkonzentration sinkt die Tröpfchengröße, bis ein Plateau erreicht wird.

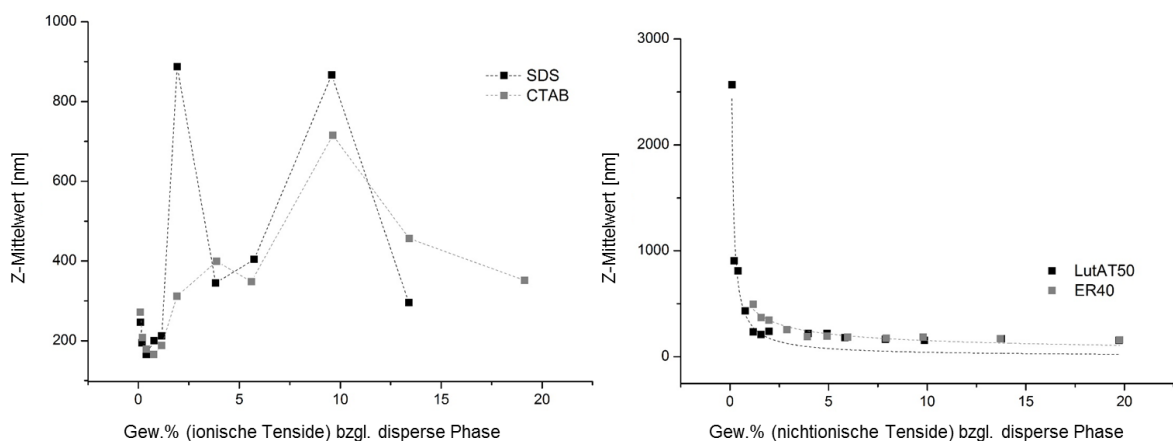


Abbildung 39: Tröpfchengröße (z-Mittelwert [nm]) in Abhängigkeit der Konzentration von ionischen sowie nichtionischen Tensiden. Die ionisch stabilisierten Tröpfchen weisen aufgrund mangelnder Stabilität sehr große Schwankungen auf.

4.1.4.2 Initiierung der Polymerisation

Zur Initiierung der Polymerisation wurden ebenfalls verschiedene Initiatoren getestet. So wurden thermische Initiatoren wie KPS, APS, und AIBN sowie das Redoxsystem FF6/t-BHP verwendet. In einer ersten Reihe von Experimenten wurden die Initiatoren KPS und AIBN getestet (siehe Tabelle 14). Dabei wurden die Miniemulsionen mit nichtionischen Tensiden stabilisiert. Die in Tabelle 14 aufgelisteten Umsätze für die Polymerisation mit KPS und AIBN zeigen, dass keine vollständige Polymerisation in den Proben stattfand. Betrachtet man die pH-Werte der Miniemulsionen nach der Polymerisation (siehe Tabelle 14), so ist auffällig, dass diese im Vergleich zu den pH-Werten vor der Polymerisation (zwischen 9 und 10) dramatisch sinken. Dieser Sprung im pH-Wert ist für den Initiator KPS noch drastischer als für AIBN, was auf die Bildung von Bisulfat-Ionen zurückzuführen ist, welche wiederum den pH-Wert der Lösung reduzieren.^[119] Ein reduzierter pH-Wert bringt die Protonierung des Monomers N,N'-Dimethylaminoethylmethacrylats mit sich, was schnell zur Aufhebung der Barrierefunktion der Kapseln führen kann.

Tabelle 14: Erzielter Umsatz für Polymerisationen welche mit KPS und AIBN initiiert wurden. Die Miniemulsionen wurden dabei mit den nichtionischen Tensiden Lut AT50 und ER40 stabilisiert. Angegeben sind ebenfalls die zugehörigen Verkapselungseffizienzen und der pH-Wert der Miniemulsionen nach Polymerisation.

Probe	Initiator (Gew.% bzgl. Monomere)	Tensid (Gew.% bzgl. disperse Phase)	Umsatz [%]	EE_{FG} [%]	pH
B1	KPS (2)	Lut AT50 (4,8)	87	0	5,5
B2	KPS (2)	ER40 (4,8)	82	0	5,7
B3	AIBN (2)	Lut AT50 (4,8)	81	0	7
B4	AIBN (2)	ER40 (4,8)	77	0	7,4

Die durch Gefriertrocknung ermittelten Werte für EE_{FG} in Tabelle 14 zeigen, dass keine Verkapselung des Duftstoffes α -Pinen stattfand. Ein Grund dafür könnte neben dem reduzierten pH-Wert und der unvollständigen Polymerisation auch die Art des verwendeten Tensides sein. Die Verkapselung wird stark von Grenzflächenspannungen zwischen Duftstoff, Polymer und wässriger Phase beeinflusst. Eine Kern-Schale-Struktur resultiert dann, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Duft und der wässrigen Phase deutlich größer ist als die Grenzflächenspannung des Polymers zur Wasserphase ($\gamma_{\text{Duft-Wasser}} \gg \gamma_{\text{Polymer-Wasser}}$).^[125] Auch für die Proben mit MAA in der Polymerhülle konnte bei Stabilisierung der Miniemulsionen mit dem

nichtionischen Tensid Lutensol AT50 keine Verkapselung erzielt werden. Demzufolge ist die Verkapselung von α -Pinen mit nichtionischen Tensiden möglicherweise schwer möglich. Da ionische Tenside nicht zur Stabilisierung der basischen Monomermischung beitragen konnten, und nichtionische Tenside nicht zur Verkapselung des Duftstoffes geeignet sind, wurde im nächsten Schritt eine Mischung von nichtionischen und ionischen Tensiden eingesetzt, um die positiven Eigenschaften beider zu kombinieren.^[68] Dafür wurden Tensidmischungen von ER40 (4,6 Gew.% bzgl. disperser Phase) und CTAB (0,19 Gew.% bzgl. disperser Phase) verwendet. Zudem wurden noch weitere Initiatoren, wie das Redoxsystem FF6/t-BHP und APS verwendet. Auch hier ist wieder ein Absinken des pH-Wertes während der Polymerisation zu beobachten (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Erzielter Umsatz für Polymerisationen initiiert mit APS, AIBN und FF6/t-BHP sowie dazugehörige Verkapselungseffizienzen EE_{FG} und EE_{HS} und pH-Werte.

Probe	Initiator (Gew.% bzgl. Monomere)	Umsatz [%]	EE_{FG} [%]	EE_{HS-GC} [%]	pH
B5	APS (2)	83	39	23	5,6
B6	AIBN (2)	76	0	0	6,8
B7	FF6/t-BHP(2)	84	28	n.b.	7,8
B8	APS (2) (in Puffer)	88	71	31	8,5
B9	AIBN (2) (in Puffer)	79	0	0	8,5

Aus Tabelle 15 wird ersichtlich, dass die Polymerisation für keine der Proben vollständig verläuft. Allerdings konnten durch den Einsatz des Tensidgemisches in Kombination mit den Initiatoren APS und FF6/t-BHP eine Verkapselungseffizienz (EE_{FG}) von 39% bzw. 28% erzielt werden. Der entsprechende Wert für EE_{GC-HS} der Probe B5 beträgt 23%. Hierbei muss erwähnt werden, dass die Headspace-GC Messungen bei 40 °C äquilibriert wurden, und nicht bei 60 °C wie bei den vorhergegangenen Messungen. Der Ersatz der Methacrylsäure durch DMAEMA führt zur erheblichen Herabsenkung des theoretischen T_g s des Copolymers von 109 °C zu 88 °C, weshalb die Messbedingungen bei 60 °C zu harsch für diese Proben wären. Zusätzlich setzen die erheblichen Mengen an vorhandenen Restmonomeren den T_g des Polymers aufgrund ihrer weichmachenden Wirkung herab.

Die Untersuchungen zur Freisetzung des Duftstoffes durch Erniedrigung des pH-Wertes zeigten jedoch keinen Anstieg freien α -Pins im Dampfraum, d.h. keine Freisetzung des Duftstoffes. Wie schon erwähnt, ist der pH-Wert in den untersuchten Systemen ein wichtiger Parameter. Die in Tabelle 15 beschriebenen Proben zeigen nach Polymerisation ebenfalls er-

niedrige pH-Werte. Für KPS oder APS ist der pH-Abfall auf die Natur der Initiatoren zurückzuführen.^[119] Generell kann der pH-Wert der Miniemulsion jedoch auch aufgrund von Konformationsänderungen während der Polymerisation sinken. Die basischen Gruppen im Polymer sind, wie schon im Kapitel 4.1.3.6 beschrieben, im Vergleich zum Monomer nicht alle zugänglich. Liegt der pH-Wert der Lösung unter 7, so liegt DMAEMA während der Polymerisation überwiegend in protonierter Form vor, da der pK_a -Wert von DMAEMA in monomerer Form bei 8,4 liegt.^[126] Im Polymer ist dieser Wert von mehreren Faktoren, wie der Zusammensetzung, dem Protonierungsgrad und der Kettensteifigkeit abhängig. Der pK_a -Wert des Monomers kann jedoch als Richtwert genutzt werden.

Zur Kontrolle des pH-Wertes während der Polymerisation wurde für die Proben B8 und B9 als wässrige Phase ein Na_2CO_3 - (8 mmol/L) - NaHCO_3 - (2 mmol/L) Puffer mit einem pH-Wert von 10,5 verwendet. Als kontinuierliche Phase der Miniemulsion wurde dabei die Pufferlösung verwendet. Dies führte im Falle von Probe B8 zu einem deutlichen Anstieg der Verkapselungseffizienz von 39% für Proben ohne Puffer zu 71% für Proben mit Puffer. Bei der mit AIBN initiierten Probe konnte auch durch den Einsatz des Puffers keine Verbesserung in der Verkapselung erzielt werden. Zur Untersuchung der Polymerisationskinetik in Abhängigkeit der verschiedenen Initiatoren, wurde der Umsatz von MMA stellvertretend für die anderen Monomere durch Headspace-GC-Messungen als Funktion der Zeit ermittelt (siehe Abbildung 40).

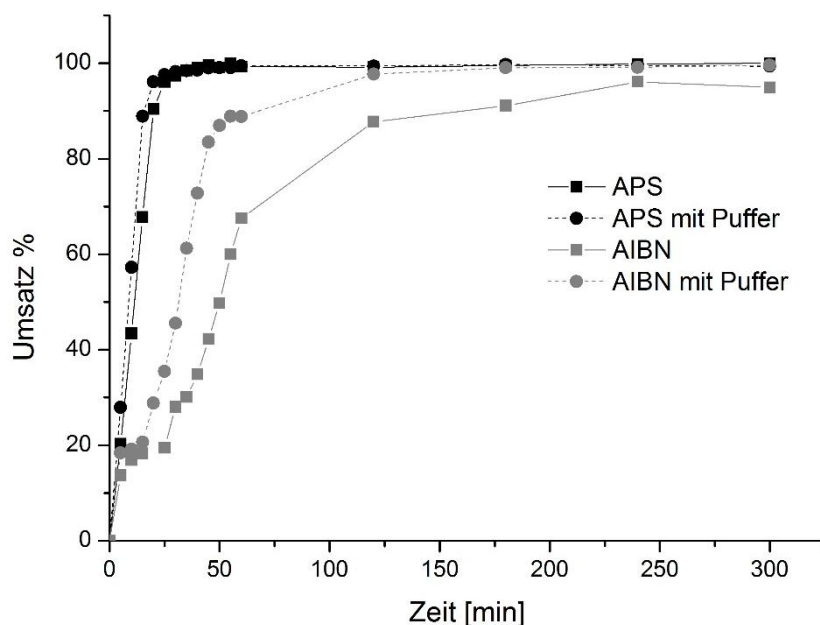


Abbildung 40: Umsatz des Monomers MMA, initiiert durch APS oder AIBN in An- bzw. Abwesenheit eines Puffers des pH-Wertes 10,5, ermittelt durch Headspace-GC-Messungen

In Abbildung 40 ist zu erkennen, dass der Monomerumsatz für den wasserlöslichen Initiator APS ungefähr gleichschnell verläuft wie ohne Puffer, wohingegen die Polymerisation von BMA für den öllöslichen Initiator AIBN in einer Pufferlösung schneller verläuft. Die unterschiedlichen pH-Werte der wässrigen Phase könnten zu veränderten Copolymerisationsbedingungen führen, die für diese Beobachtungen verantwortlich sein könnten. Bei Betrachtung der Gesamtumsätze (siehe Tabelle 15) muss der Umsatz von DMAEMA im Copolymer jedoch sehr viel geringer sein, was wieder zu Restmonomeren im Polymer und zur Herabsenkung der Barrierefunktion führt.

Eine Freisetzung des Duftstoffes war auch bei der Probe B8 mit 71% EE_{FG} nicht möglich. Trotz Einsatz der Pufferlösung kam es zu einem Absinken des pH-Wertes der Lösung nach Polymerisation von 10,5 auf 8,5, was eventuell eine Erklärung dafür wäre, dass auch hier keine Freisetzung des Duftstoffes möglich ist. Die Pufferkapazität des gewählten Puffersystems war dabei in Anbetracht der vorhandenen pH-sensiblen Gruppen im Latex (0,526 mmol APS und 2,5445 mmol DMAEMA) zu gering. Diese konnte jedoch nicht weiter erhöht werden, da die kolloidale Stabilität durch stärkere Änderungen der Ionenstärke und des Zetapotentials gefährdet wäre.

Die Synthese von Duftstoffkapseln mit pH-sensitiver Hülle, welche im Sauren geöffnet werden kann, stellt somit eine besondere Herausforderung dar. Zum einen führt der Austausch der Methacrylsäure durch DMAEMA zur drastischen Herabsetzung der Glastemperatur des Copolymers und somit zur Herabsenkung der Barriereigenschaften der Hülle. Zum anderen ist die Einführung eines basischen Monomers aufgrund der Wahl eines geeigneten Initiators problematisch. Somit ist es erstaunlich, dass eine Verkapselung von bis zu 71% in der DMAEMA/MMA/BMA-Copolymerhülle erzielt werden konnte.

In Kapitel 4.4 wird eine Alternative zur Duftfreisetzung im sauren Milieu gezeigt, welche durch Acetalspaltung eines in der Polymerhülle eingebauten Duftmoleküls initiiert werden soll.

4.2 Physiko-chemische Untersuchungen

4.2.1 Verkapselung unterschiedlicher flüchtiger Materialien

Die Verkapselung von flüchtigen Materialien in Nanokapseln stellt eine besondere Herausforderung dar, da diese Moleküle aufgrund ihrer Größe schnell durch die ultradünne polymere

Kapselwand diffundieren können. Für eine systematische Untersuchung zur Verkapselung unterschiedlicher Materialien wurden 10 flüchtige Duftstoffe unterschiedlicher chemischer Natur ausgewählt. In Tabelle 16 sind die zur Verkapselung verwendeten Duftstoffe mit ihren zugehörigen Strukturformeln aufgelistet.

Tabelle 16: Duftstoffe, welche zur systematischen Untersuchung zur Verkapselung eingesetzt wurden und die zugehörigen chemischen Strukturen.

Kernmaterial	Struktur
α -Pinen	
Lilial	
Citronellal	
β -Damascon	
α -Damascon	
Ionon	
Citronellol	
Dihydromyrcenol	
Geraniol	
Hexenol	

Die Duftstoffe weisen verschiedene Funktionalitäten auf, so wurden Aldehyde, Ketone, sowie Alkohole oder Alkene verwendet. Des Weiteren wurden lineare sowie cyclische Moleküle als Kernmaterialien eingesetzt.

Für die Verkapselung dieser Duftstoffe wurde das Rezept für die Probe S1 verwendet. Der Umsatz wurde mittels einer Feststoffwaage kontrolliert, wobei die Verkapselungseffizienz mittels Gefriertrocknung und durch Vergleich des gemessenen Feststoffgehalts SC_{FD} mit dem theoretischen Feststoffgehalt SC_{Itheor} ermittelt wurde. Dieser Wert repräsentiert die Verkapselungseffizienz bei Raumtemperatur.

Wie in Tabelle 17 zu erkennen, ist die Verkapselungseffizienz trotz gleichem Polymersystem unterschiedlich hoch für die verschiedenen Kernmaterialien. Außerdem kann Tabelle 17 die Partikelgröße der Proben entnommen werden. Dabei ist auffällig, dass die Partikel welche Moleküle mit eher linearen Strukturen enthalten, durchschnittlich etwas kleiner sind als die Partikel mit größeren, sperrigen Molekülen. Die linearen Alkohole könnten aufgrund ihrer Struktur als Cotenside wirken und die Grenzflächenspannung herabsetzen, was zu kleineren Tröpfchengrößen führen würde.

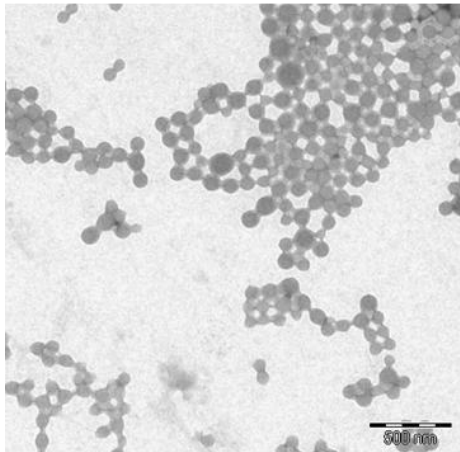
Tabelle 17: Feststoffgehalt, sowie Teilchengröße in nm und Verkapselungseffizienzen bestimmt durch Gefriertrocknung für 10 flüchtige Kernmaterialien.

Kernmaterial	SC_{FD} [%]	Durchmesser [nm]	EE [%]
α -Pinene	20,3	186	91
Lilial	19,4	148	77
Citronellal	19,1	142	72
β -Damascone	18,1	164	57
α -Damascone	17,8	173	52
Ionone	17,4	171	46
Citronellol	16	162	25
Dihydromyrcenol	14,6	157	4
Geraniol	14,3	159	0
Hexenol	14,3	157	0

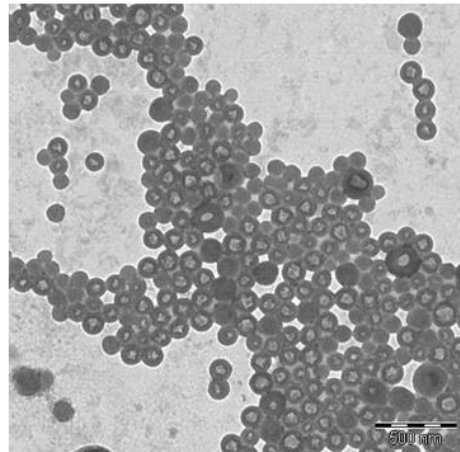
Die Morphologie der verschiedenen Partikel kann mittels TEM-Aufnahmen illustriert werden. Diese TEM-Aufnahmen der Partikel mit sehr guten bis sehr schlechten Verkapselungseffizienzen sind in Abbildung 41 gezeigt. Als Referenz wurden reine

Polymethacrylatpartikel mit gleicher Monomerzusammensetzung hergestellt. Dabei wurde allerdings mit etwas mehr Tensid zur Stabilisierung gearbeitet, was die etwas kleineren Partikelgrößen erklärt.

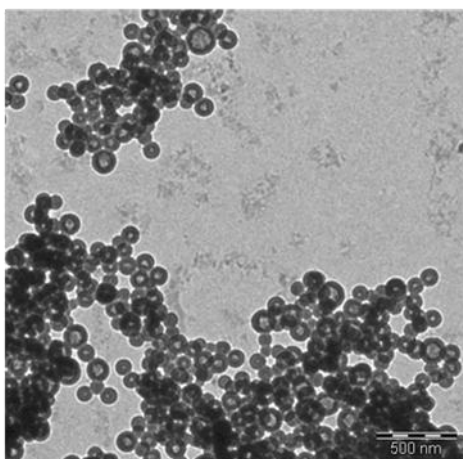
Polymethacrylatpartikel



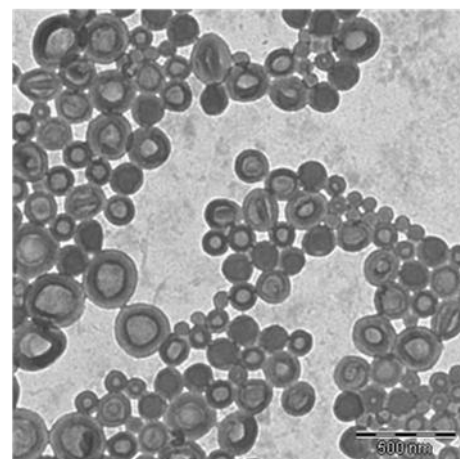
Lilial



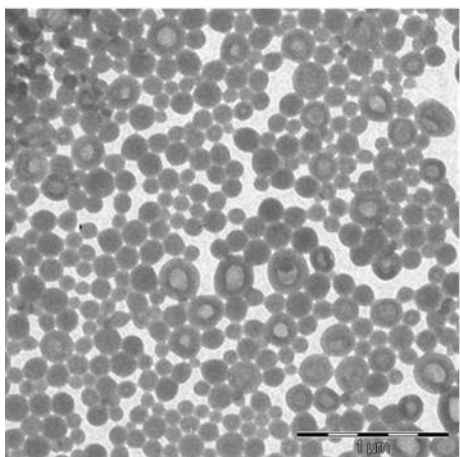
Citronellal



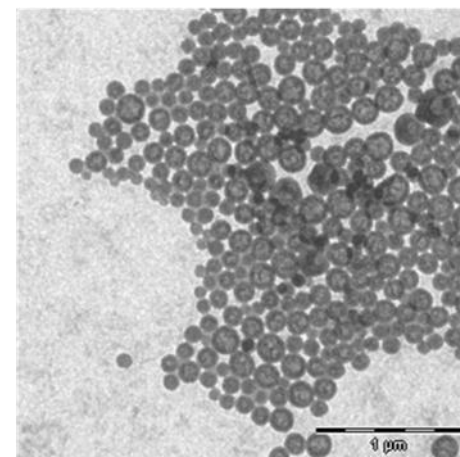
α -Damascon



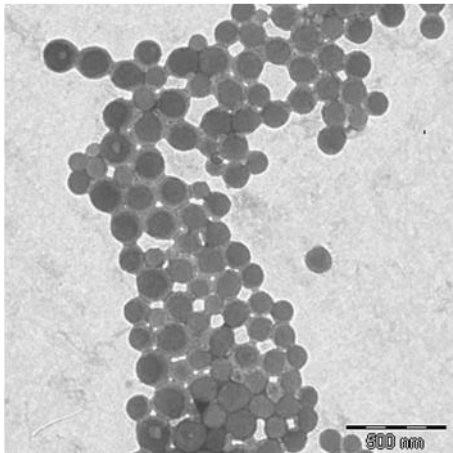
B-Damascon



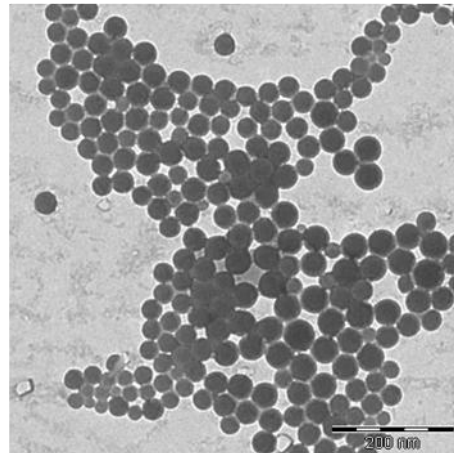
Citronellol



Dihydromyrcenol



Geraniol



Hexenol

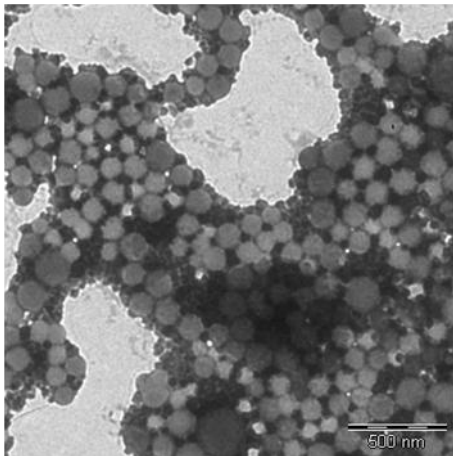


Abbildung 41: TEM-Aufnahmen der reinen Polymethacrylat-Partikel (ohne Duftstoff) sowie von Proben mit verschiedenen Kernmaterialien.

Die TEM-Aufnahme für das reine Polymethacrylat zeigt wie erwartet kompakte Partikel, wohingegen die Bilder der Proben die Duftstoffe enthalten, Kern-Schale-Strukturen zeigen. Abhängig von der Menge an verkapselter Substanz ist diese Kern-Schale-Struktur mehr oder weniger ausgeprägt. So ist für Lilial, Citronellal, α -Damascon, β -Damascon, und Citronellol eine Phasentrennung sehr gut zu erkennen, wohingegen die TEM-Aufnahmen für Dihydromyrcenol, Geraniol und Hexenol eher der Aufnahme der reinen Polymethacrylat-Partikel gleichen. Diese Morphologien stimmen gut mit den ermittelten Verkapselungseffizienzen überein.

4.2.2 Wechselwirkungen zwischen Kernmaterialien und Polymerhülle

4.2.2.1 Einfluss des Kernmaterials auf die Polymerisation

Zu Beginn wurde die Polymerisation in Anwesenheit der Kernmaterialien untersucht, da die unterschiedliche Struktur der Duftmoleküle auf die radikalische Polymerisation der Monomere unterschiedliche Einflüsse haben könnte. Aus der Liste der oben genannten Duftstoffe wurden vier Moleküle unterschiedlicher Struktur ausgewählt. So wurde α -Pinen als cyclisches Alken mit einer Doppelbindung im Sechsring; β -Damascon (ein Keton, ebenfalls mit einer Doppelbindung im Sechsring und einer nicht endständigen Doppelbindung am Alkylrest), Ionon, sowie Dihydromyrcenol als primärer Alkohol mit endständiger Doppelbindung eingesetzt. Die Polymerisation der Proben in Anwesenheit der verschiedenen Duftstoffe wurde in regelmäßigen Zeitabständen durch die Entnahme von Aliquoten und Messung des jeweiligen Feststoffgehalts mittels Feststoffwaage überprüft. In Abbildung 42 ist die Reaktionskinetik dieser Proben und des reinen Methacrylats als Referenzprobe dargestellt.

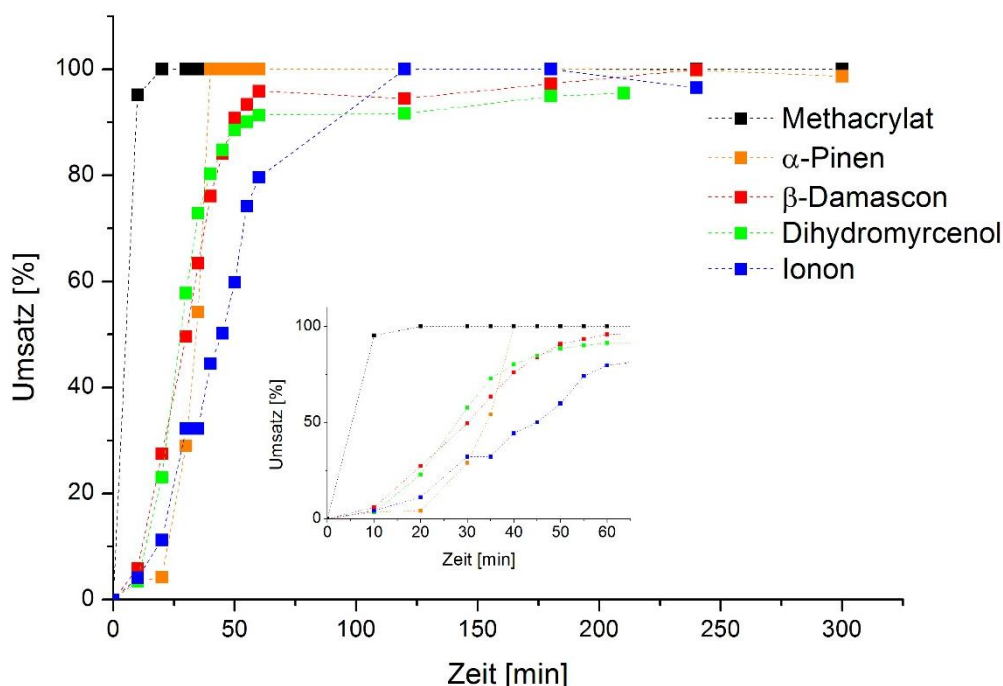


Abbildung 42: Reaktionskinetik für die radikalische Polymerisation des reinen Methacrylat-Copolymers und des Copolymers in Anwesenheit verschiedener Duftstoffe. Der kleine Ausschnitt im Diagramm zeigt die ersten 60 min der Reaktion.

Aus Abbildung 42 wird ersichtlich, dass die Polymerisation des reinen Copolymers schneller verläuft als die Polymerisation in Anwesenheit der Duftstoffe. So ist für das Methacrylat-Copolymer schon nach 10 min ein Umsatz von 100% erreicht. In Anwesenheit der Duftmoleküle ist die Polymerisationsgeschwindigkeit erheblich reduziert. So steigt die Induktionsperiode in Anwesenheit der Duftstoffe auf 10 bis 20 min. Erst dann beginnt der Umsatz der Monomere. Trotz verzögerter Polymerisation wird ein Umsatz von $\geq 99\%$ für alle Duftstoffe, mit Ausnahme von Dihydromyrcenol, erreicht. Dieser Duftstoff enthält eine allylische Doppelbindung, was den verringerten Umsatz erklären könnte. Der Umsatz ist jedoch selbst für Dihydromyrcenol erstaunlich hoch. Eine unvollständige Polymerisation bzw. unterschiedliche Reaktionskinetiken können damit als Grund für verschiedene Verkapselungseffizienzen weitestgehend ausgeschlossen werden. Die Anwesenheit der Duftstoffe hat somit nur geringfügige Auswirkungen auf die Polymerisationskinetik der Methacrylate. Eine Verzögerung und Verlangsamung der radikalischen Polymerisation konnte somit festgestellt werden, wohingegen trotz Anwesenheit der Duftstoffe meist vollständige Polymerisation erreicht wurde.

Mithilfe von zusätzlichen Headspace-GC-Messungen war es möglich, die Reaktionskinetik jedes einzelnen Monomers sowie simultan die Verkapselungskinetik für die Duftstoffe zu verfolgen. Die nichtpolymerisierten Monomere werden hierbei detektiert. Dazu wurden ebenfalls nach regelmäßigen Zeitabständen Aliquote aus den Polymerisationskolben entnommen und mittels Headspace-GC untersucht. Um die Polymerisation aller Monomere verfolgen zu können, musste mit zwei unterschiedlich polaren Säulen im Gaschromatographen gemessen werden, da die Methacrylsäure-Monomere mittels der unpolaren Standard-Säule nicht zu erfassen ist.

Abbildung 43 zeigt die Polymerisationskinetik der einzelnen Monomere MMA, BMA und MAA. Für diese Versuche wurde KPS als Initiator verwendet.

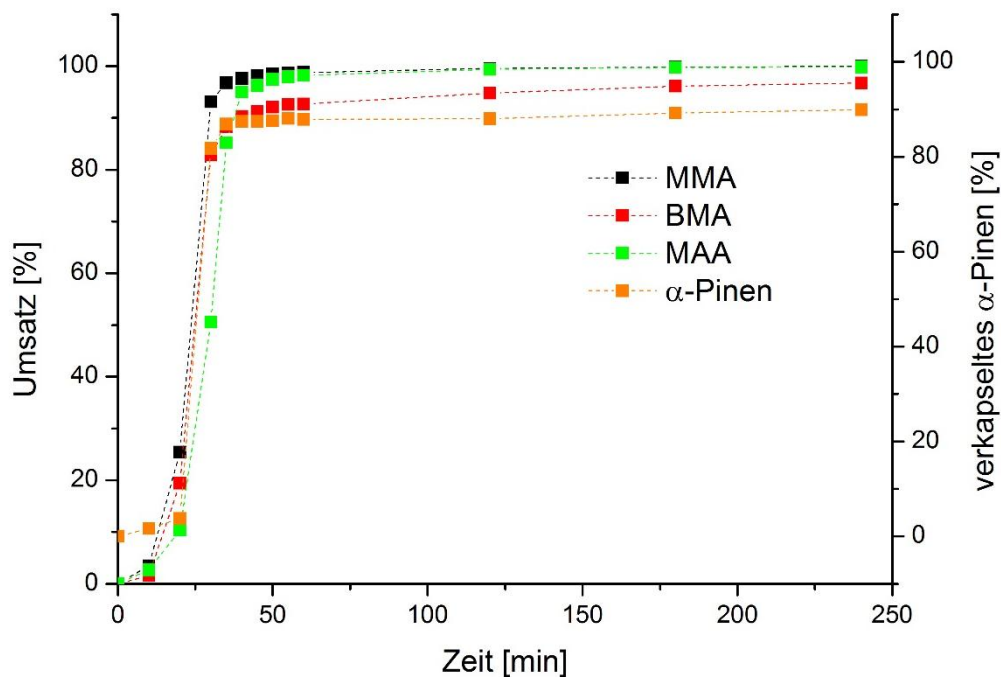


Abbildung 43: Umsatz der Monomere MMA, BMA und MAA und simultane Verkapselung von α -Pinen, ermittelt durch Headspace-GC-Messungen.

Der Kurvenverlauf ist für die drei Monomere annähernd gleich. Offensichtlich ist die Polymerisationsgeschwindigkeit für alle Monomere ähnlich schnell, wenngleich MAA anfänglich etwas langsamer polymerisiert als die Monomere BMA und MMA. Dies könnte auf die unterschiedliche Stabilität der entstehenden Radikale bzw. der unterschiedlichen Copolymerisationsparameter zurückzuführen sein.^[51]

Zieht man zur Interpretation die TEM-Aufnahmen (Kapitel 4.2.1 Abbildung 41) hinzu, welche eine einheitliche Kern-Schale-Morphologie zeigen, was darauf hindeutet, dass Tröpfchennukleation dominiert und homogene Nukleation vernachlässigt werden kann, ist die Copolymerisation in Anbetracht der unterschiedlichen Hydrophilien der Monomere offensichtlich erstaunlich gleichmäßig. Allerdings ist zu erkennen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit für BMA nach ca. 25 min etwas sinkt. Aufgrund der Tatsache, dass der verwendete Initiator wasserlöslich ist und somit die Initiator-Radikale in der Wasserphase gebildet werden, ist es möglich, dass die Radikale nach fortschreitender Polymerisation nicht mehr zu den hydrophoben und höchstwahrscheinlich im Inneren des Tröpfchens lokalisierten BMA-Monomeren gelangen können. Dies könnte zu dem etwas niedrigeren Umsatz von BMA führen.

Zusätzlich zur Polymerisationskinetik ist in Abbildung 43 die Verkapselung des Duftstoffs α -Pinen als Funktion der Zeit dargestellt. Dafür wurde neben den Peaks der Monomere auch die Peakfläche des Duftstoffes im Chromatogramm ausgewertet und so der verkapselte Anteil α -Pinen ermittelt. Der Anteil an verkapseltem Duftstoff steigt simultan mit dem Umsatz der Monomere. Die polymerisationsinduzierte Phasenseparation, welche sprunghaft stattfindet, führt zur Kapselbildung und somit zum Einschluss von α -Pinen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Copolymerisation der Monomere MMA, BMA und MAA wider Erwarten gleichmäßig verläuft und homogene Nukleation vernachlässigt werden kann. Bezüglich der Einflüsse der getesteten Duftmoleküle auf die Polymerisationskinetik konnten keine erheblichen Einflüsse festgestellt werden. Der Umsatz war trotz der Anwesenheit der Duftstoffe mit Ausnahme von Dihydromyrcenol in allen Fällen $\geq 99\%$. Lediglich der Verlauf der Polymerisationskurven ist etwas unterschiedlich für die verschiedenen Kernmaterialien, und im Vergleich zu den reinen Acrylaten ist die Induktionsperiode verlängert. Trotzdem kann eine unvollständige Polymerisation nicht der hauptsächliche Grund für die unterschiedlichen Verkapselungseffizienzen sein. Es kann jedoch spekuliert werden, dass durch eine verlängerte Induktionsperiode die Triebkraft zur Phasenseparation und somit zur Kapselbildung herabgesetzt wird, was zu schlechteren Verkapselungseffizienzen beitragen kann.

4.2.2.2 Einfluss des Kernmaterials auf das thermische Verhalten der Polymerhülle

Zur weiteren Untersuchung der Wechselwirkungen der Duftstoffe mit der Polymerhülle wurden DSC-Messungen durchgeführt. Somit kann das thermische Verhalten des Polymers in Abhängigkeit der unterschiedlichen Kernmaterialien untersucht werden. Abbildung 44 zeigt zwei Heizkurven der Polymerkapseln mit dem Kernmaterial α -Pinen, β -Damascon sowie Hexenol. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 170 °C mit einer Heizrate von 2 K/min im Stickstoffstrom durchgeführt.

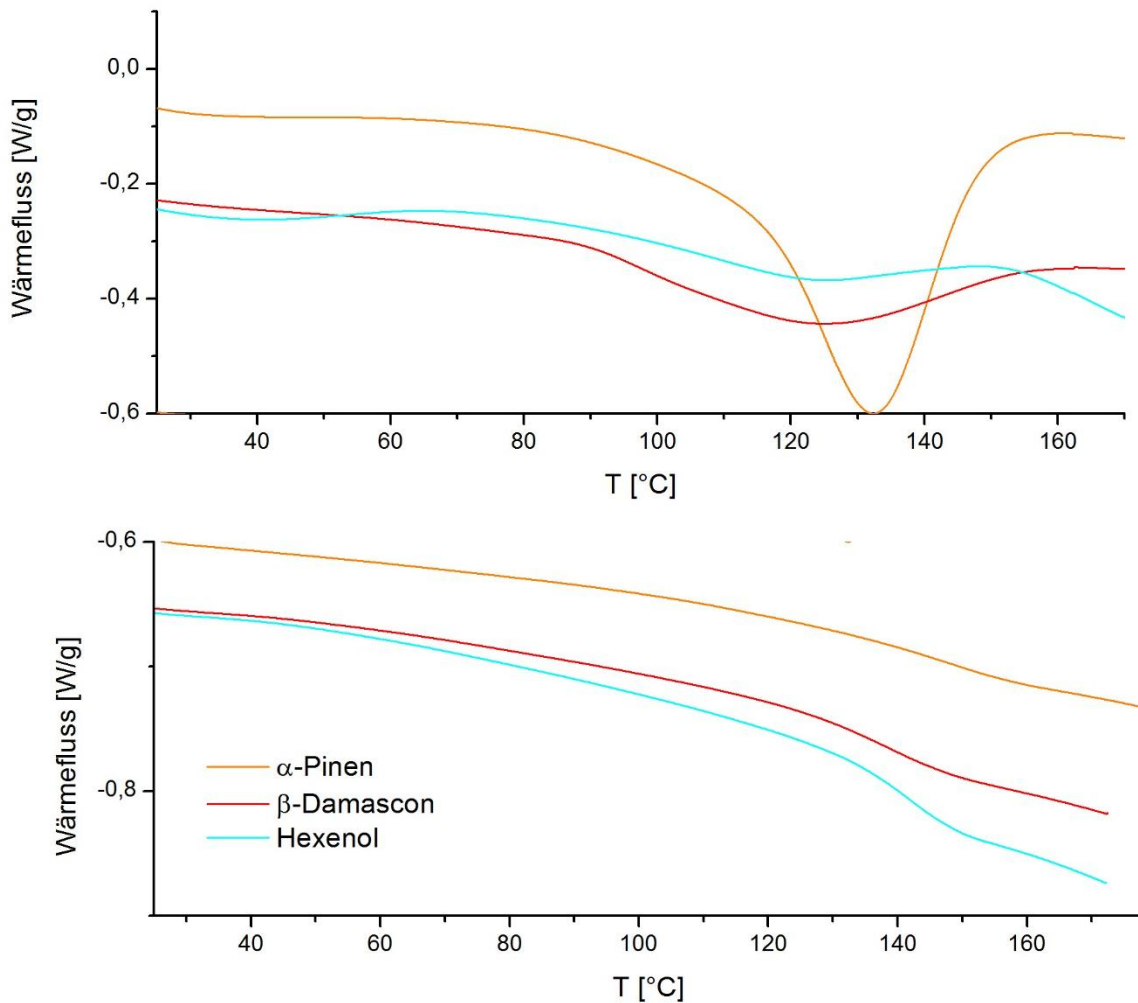


Abbildung 44: DSC-Kurven (oben: 1. Heizkurve; unten: 2. Heizkurve) für die Proben mit α -Pinen, β -Damascon und Hexenol als Kernmaterialien.

Die oberen Kurven zeigen das thermische Verhalten der Polymerkapseln in der 1. Heizkurve in Anwesenheit der Duftstoffe. Die endothermen Peaks korrespondieren zum Verdampfen der Kernmaterialien. Dabei ist zu erkennen, dass die „Onset“-Temperatur des Peaks für alle drei Proben unterschiedlich ist. Diese Temperaturen können mit den effektiven Glastemperaturen der Polymerkapseln in Anwesenheit der Kernmaterialien gleichgesetzt werden. Die unterschiedlichen Kernmaterialien haben unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Polymerhülle, was in unterschiedlich starken Weichmachereffekten resultiert und somit zu verschiedenen effektiven $T_{g,s}$ der Polymerkapseln führt. Die Onset-Temperaturen T_{onset} liegen bei 73 °C für die α -Pinen-Kapseln, bei 63 °C für die β -Damascon-Kapseln und bei ca. 60 °C für die Hexenol-Kapseln. So hat Hexenol offensichtlich den stärksten Weichmachereffekt auf das Polymer und senkt somit die effektive Glastemperatur am weitesten herab. In der zweiten

Heizkurve (siehe Abbildung 44 unten) wird das thermische Verhalten des reinen Polymers gezeigt, da der Duftstoff durch Auflockerung des Polymernetzwerks im ersten Heizlauf schon durch die Hülle diffundiert ist. Die Werte für die Glastemperaturen der Polymerhüllen können den Wendepunkten der Abfälle im Wärmefluss entnommen werden und entsprechen 152 °C für die Probe mit α -Pinen, 143 °C für die Probe mit β -Damascon und ca. 140 °C für die Probe mit Hexenol. Hexenol könnte dabei als Überträger fungieren, was zu einer Herabsetzung der Netzwerkdicke führen würde und somit das unterschiedliche Verhalten in den DSC-Messungen erklärt.

4.2.2.3 Quellverhalten des Copolymers in den verschiedenen Kernmaterialien

Polymere sind bedingt durch ihre Eigenschaften als Makromoleküle schwer löslich oder mischbar mit anderen Substanzen. Trotzdem gibt es „gute“ oder „schlechte“ Lösungsmittel (LM) für Polymere. Gute Lösungsmittel können das Polymer komplett lösen oder im Falle von vernetzten Polymeren quellen. In dieser Arbeit ist die Phasenseparation Grundlage für die Bildung von Kern-Schale-Partikeln während der Polymerisation in Miniemulsion. Ist die verkapselnde Substanz nun ein gutes LM für das polymere Kernmaterial, so ist es offensichtlich, dass es hierbei nicht zu einer Phasenseparation kommen kann. Demzufolge sollte das Polymer nicht stark mit dem Duftmolekül wechselwirken, um eine starke Quellung zu vermeiden. Zur Durchführung der Quelltests wurden reine Methacrylatpartikel hergestellt, welche in ihrer protonierten sowie ihrer deprotonierten Form (in den Duftstoffen) gequollen wurden.

Abbildung 45 zeigt die Polymerpulver im jeweiligen Duftstoff in ihrer protonierten Form (Abb. 45 a) und ihrer deprotonierten Form (Abb. 45 b) nach 96 h Quellzeit und anschließendem Zentrifugieren.

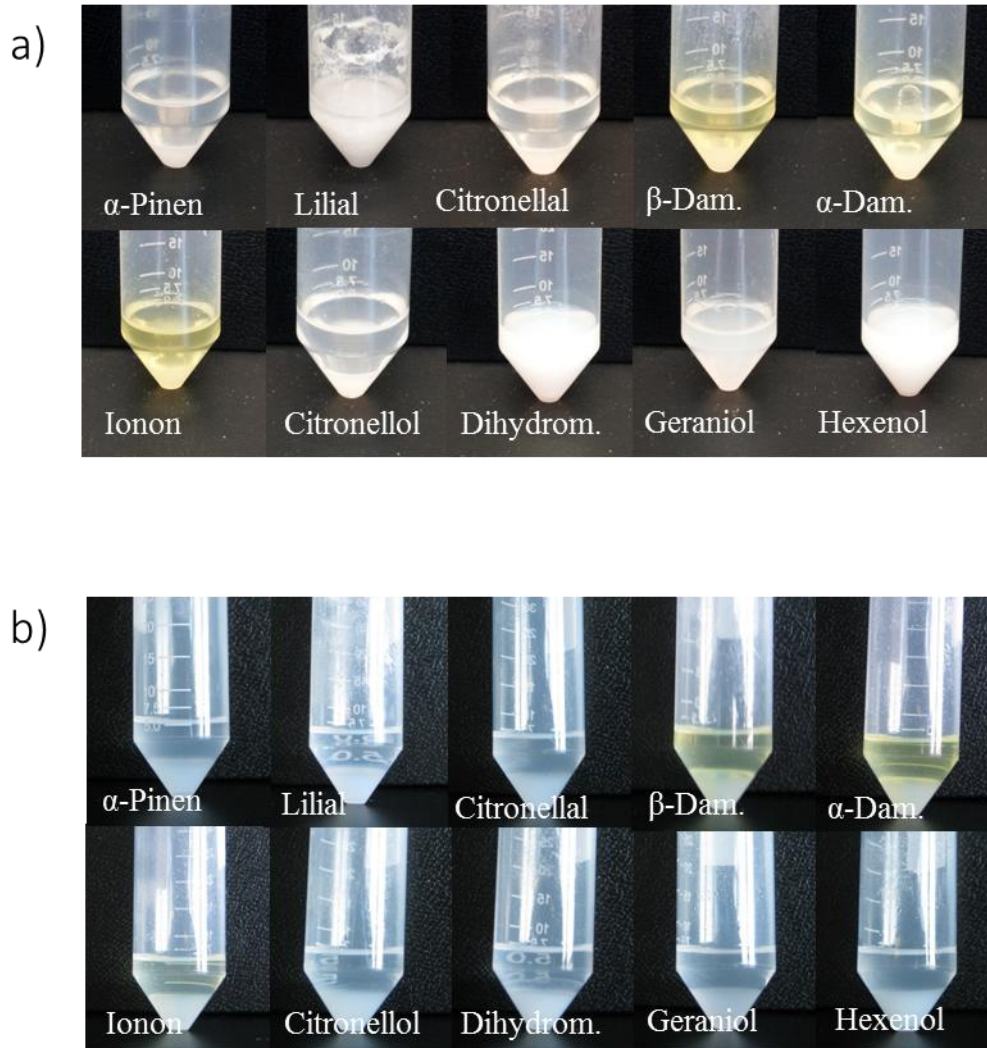


Abbildung 45: Polymerpulver im jeweiligen Duftstoff in protonierter Form a) und in deprotonierter Form b) nach 96 h Quellzeit und anschließendem Zentrifugieren.

Vergleicht man die Abbildungen 45 a und b, so ist zu erkennen, dass der Ladungszustand des Polymers einen erheblichen Einfluss auf das Quellverhalten im Duftstoff hat. So ist in Abbildung b, welche das Polymer in deprotonierter Form (also negativ geladen) zeigt, keine Probe vorhanden, welche das Polymer komplett im Duftstoff gequollen zeigt. Dagegen ist das Polymer in protonierter Form (also ungeladen) von den Duftstoffen Dihydromyrcenol, Geraniol und Hexenol komplett gequollen. Das unterschiedliche Quellverhalten bei den zwei pH-Werten ist auf die unterschiedliche Hydrophilie des Polymers bei den jeweiligen pH-Werten zurückzuführen. So ist das Polymer bei einem pH-Wert von 3 weniger hydrophil, da die Säuregruppen protoniert, vorliegen. Bei einem pH-Wert von 9 liegen die Säuregruppen des Polymers als Salz vor, was zu einer höheren Hydrophilie des Polymers führt.

Das Quellvermögen des Polymers bei pH 3 ist ein entscheidender Faktor für die Ausbildung einer Kern-Schale-Struktur während der Polymerisation. Ein gutes Quellvermögen lässt auf eine hohe Verträglichkeit zwischen Polymer und Duftstoff schließen. Dies wäre hinderlich für die Phasenseparation während der Polymerisation. Des Weiteren haben Duftstoffe mit gutem Quellvermögen einen stärkeren Weichmachereffekt auf das Polymer, was zu einer stark reduzierten Diffusionsbarriere der Kapselhülle führen würde. Abbildung 46 zeigt das Quellvermögen der Methacrylatpartikel mit Monomerzusammensetzungen entsprechend Probe S1 (T_g 109 °C) und Probe S7 (T_g 63 °C). Diese Copolymere unterscheiden sich lediglich in der Zusammensetzung der Monomere, was zu unterschiedlichen Glastemperaturen sowie zu unterschiedlicher Hydrophilie der Copolymere führt. Die Verkapselungseffizienzen (EE_{FG}) für den Duftstoff α -Pinen liegen für die Probe S1 bei 91% und für die Probe S7 bei nur 8%. Diese Tendenz ist auch im Quellvermögen der Copolymerpartikel zu erkennen. So ist das Quellvermögen der Polymethacrylatpartikel T_g 63 °C für alle Duftstoffe mit Ausnahme von Lilial größer als für die hydrophileren Polymethacrylatpartikel T_g 109 °C.

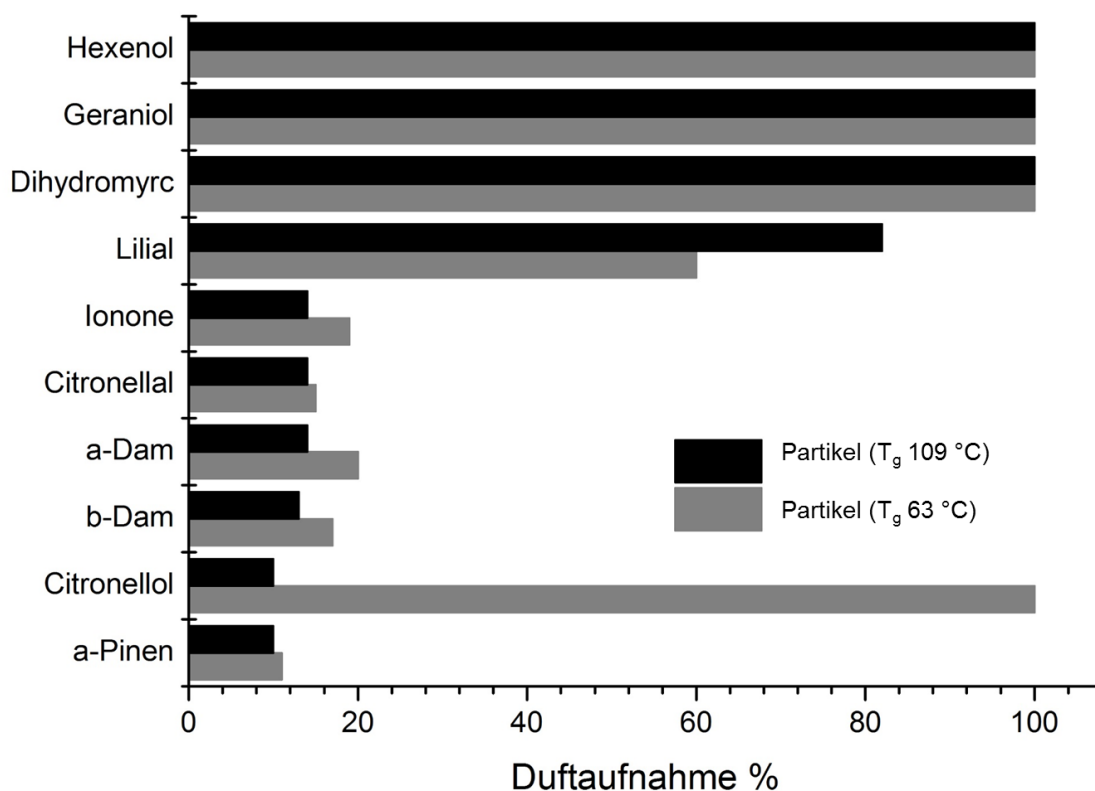


Abbildung 46: Quellverhalten der Methacrylatpartikel T_g 109 °C und T_g 63 °C in Duftstoffen unterschiedlicher chemischer Natur.

Des Weiteren ist in Abbildung 46 auch die Tendenz in den Verkapselungseffizienzen für die verschiedenen Duftstoffe im Copolymer Tg109 °C wiederzufinden. Ausnahmen bilden hierbei allerdings Lilial, welches die Polymerpartikel stärker quillt als erwartet, und Citronellol, welches die Methacrylatpartikel Tg109 °C schwächer quillt als zu erwarten war. Diese Beobachtung ist schwer zu erklären, weshalb das Quellverhalten in den Duftstoffen alleine nicht als Kriterium zur Vorhersage der Ausbildung einer Kern-Schale Struktur bzw. zur Vorhersage von Verkapselungseffizienzen ausreicht.

Zur Erklärung von Barriereigenschaften und Verkapselungseffizienzen wurde aus diesem Grund eine thermodynamische Betrachtung herangezogen.

4.2.3 Thermodynamische Betrachtung der Verkapselung

Basierend auf der Flory-Huggins-Theorie muss die Änderung in der freien Gibbschen Energie ΔG_m für Polymerlösungen betrachtet werden, um die Phasenseparation während der Polymerisation beschreiben zu können.^[90] Dabei ist eine quantitative thermodynamische Beschreibung des Flory-Huggins Wechselwirkungsparameters χ mithilfe der Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP) möglich. Diese sind wiederum direkt mit dem Löslichkeitsparameter S verknüpft, welcher multipliziert mit dem Diffusionskoeffizienten D die Permeabilität in polymeren Barrierematerialien beschreibt. Somit ist es möglich, mit dem Konzept der HSP die Phasenseparation während der Polymerisation sowie die Barrierefunktion der Polymerhülle zu beschreiben. Die HSP eines beliebigen Copolymers können durch Quellversuche in Lösungsmitteln unterschiedlicher chemischer Natur und Polarität bestimmt werden. Dafür wurde das getrocknete Polymethacrylat-Pulver in die jeweiligen LM gegeben und visuell die Quellbarkeit des Polymethacrylats bestimmt.

Die resultierende Löslichkeitskugel in δ_h/δ_p Projektion sowie in δ_h/δ_d Projektion ist in Abbildung 47 gezeigt. Die schwarzen ausgefüllten Symbole repräsentieren gute Lösungsmittel, wobei die schwarzen leeren Symbole schlechte LM für das Polymethacrylat darstellen. Die Koordinaten der Kreismittelpunkte in grün korrespondieren zu den Hansen-Löslichkeitsparametern des Polymers. Demzufolge ergeben sich folgenden Werte für das untersuchte Copolymer: $\delta_d = 17 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 12 \text{ MPa}^{1/2}$ und $\delta_h = 15.3 \text{ MPa}^{1/2}$.

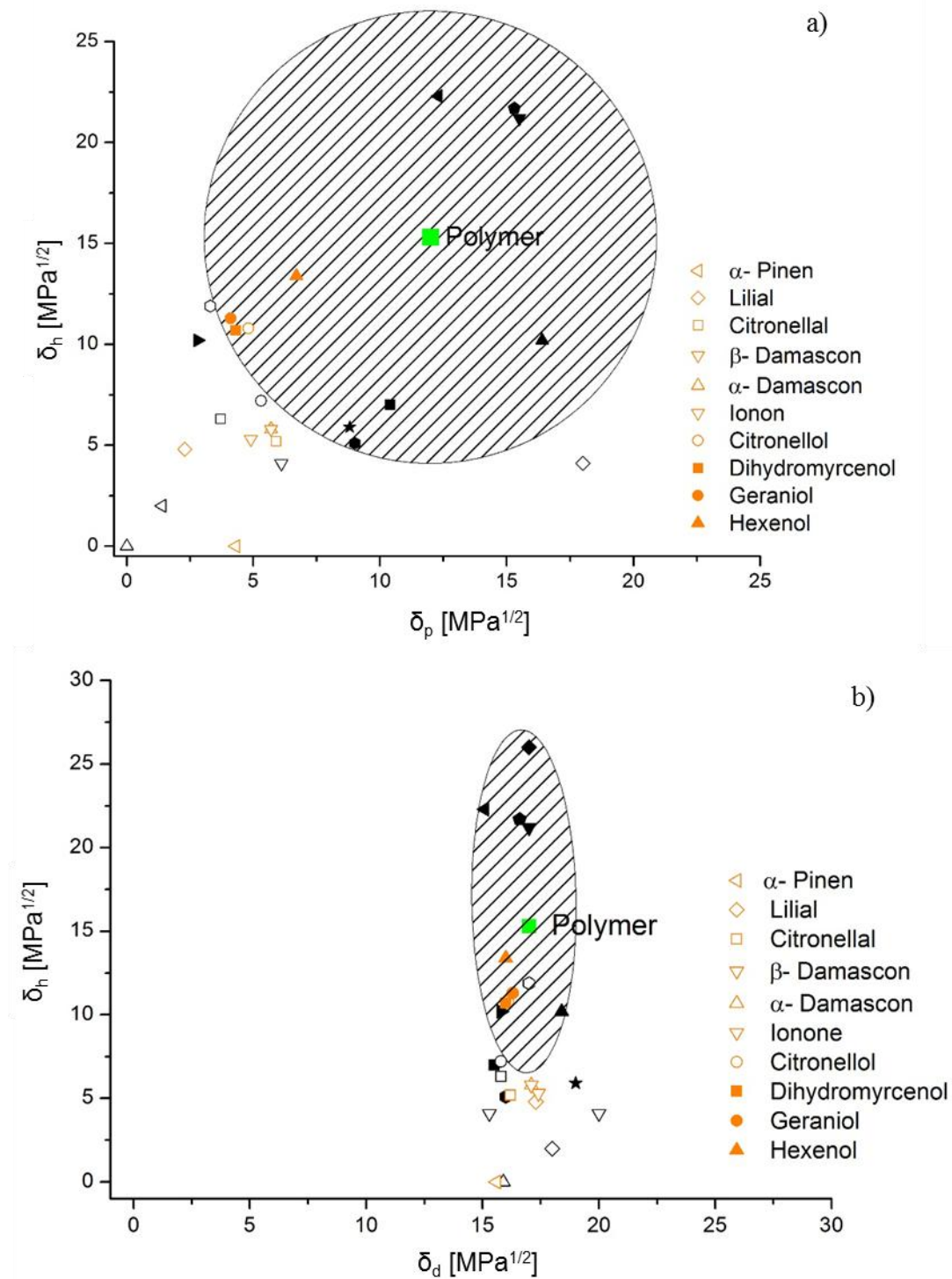


Abbildung 47: Löslichkeitskugel in δ_h/δ_p Projektion a) sowie in δ_h/δ_d Projektion b) basierend auf Quellexperimenten. Das grüne Quadrat in den jeweiligen Kreismittelpunkten repräsentiert die HSP des Polymers.

Wie schon in Kapitel 2.1.2 beschrieben, werden die Nanokapseln durch Phasenseparation während der Polymerisation in Miniemulsion gebildet. Da eine Unverträglichkeit zwischen

Polymer und dem zu verkapselndem Stoff Voraussetzung für die Phasenseparation ist, sollte der Hansen-Parameter für das Kernmaterial möglichst außerhalb der Löslichkeitskugel liegen. Zur Quantifizierung der Kompatibilität zweier Substanzen A und B kann die in Kapitel 2.2.2 beschriebene HSP-Distanz R_a berechnet werden. Je kleiner der Wert für R_a desto kompatibler sind die jeweiligen Substanzen. Grundsätzlich gilt: je weiter die Entfernung der HSP des potentiellen Kernmaterials vom Mittelpunkt der Löslichkeitskugel ist, desto besser ist die Verkapselung. Mithilfe dieses Wertes und des Wertes R_0 , welcher dem Radius der Löslichkeitskugel des Polymers entspricht ($R_0 = 11,3 \text{ MPa}^{1/2}$), kann die relative Energiedifferenz RED berechnet werden, was einen direkten Vergleich der Kompatibilität von verschiedenen Substanzen mit dem jeweiligen Polymer ermöglicht.

Tabelle 18: HSP-Werte sowie daraus berechnete R_a und RED-Werte für die getesteten Duftstoffe.

Kernmaterial ^[a]	δ_d [$\text{MPa}^{1/2}$]	δ_p [$\text{MPa}^{1/2}$]	δ_h [$\text{MPa}^{1/2}$]	R_a	RED
α -Pinen	15,6	4,3	0	17,4	1,54
Lilial	17,3	2,3	4,8	14,3	1,27
Citronellal	16,2	5,9	5,2	11,9	1,05
β -Damascon	17,4	4,9	5,3	12,3	1,09
α -Damascon	17,1	5,7	5,8	11,4	1,01
Ionon	17,1	5,7	5,8	11,4	1,01
Citronellol	16,1	4,8	10,8	8,7	0,77
Dihydromyrcenol	16	4,3	10,7	9,2	0,81
Geraniol	16,3	4,1	11,3	9	0,79
Hexenol	16	6,7	13,4	6	0,53

^[a] Die Hansen Löslichkeitsparameter können mittels der HSPiP Software berechnet werden

Tabelle 18 sind die Werte für die relative Energiedifferenz zwischen den getesteten Duftstoffen und dem verwendeten Copolymer zu entnehmen. Bei einem RED-Wert von 0 herrscht keine Energiedifferenz zwischen den jeweiligen Substanzen, was einer hundertprozentigen Affinität entspricht. Für RED-Werte kleiner als 1 liegt eine eher hohe Affinität, bei Werten größer als 1 eine eher niedrige Affinität zwischen den Substanzen vor. Demzufolge ist aus Tabelle 18 zu erkennen, dass die Duftstoffe Hexenol, Geraniol, Dihydromyrcenol und Citronellol eine relativ hohe Affinität zum Polymer zeigen, wohingegen die restlichen Duft-

stoffe mit dem Polymer eher unverträglich sind. Diese Tendenz spiegelt sich auch in der Ausbildung der Kern-Schale-Struktur während der Polymerisation wider. So war bei den Duftstoffen mit RED-Werten > 1 , Phasenseparation zu erkennen, wohingegen bei Duftstoffen mit RED-Werten < 1 die Phasenseparation weniger ausgeprägt war. Zusätzlich zu der Beobachtung von Phasenseparation zwischen Polymer und Kernmaterial bzw. starker Diffusion des Kernmaterials in Abhängigkeit des RED-Wertes wurden die Verkapselungseffizienzen der jeweiligen Kernmaterialien als Funktion des RED-Wertes aufgetragen. In Abbildung 48 ist dieser Zusammenhang zwischen *EE* und RED gezeigt.

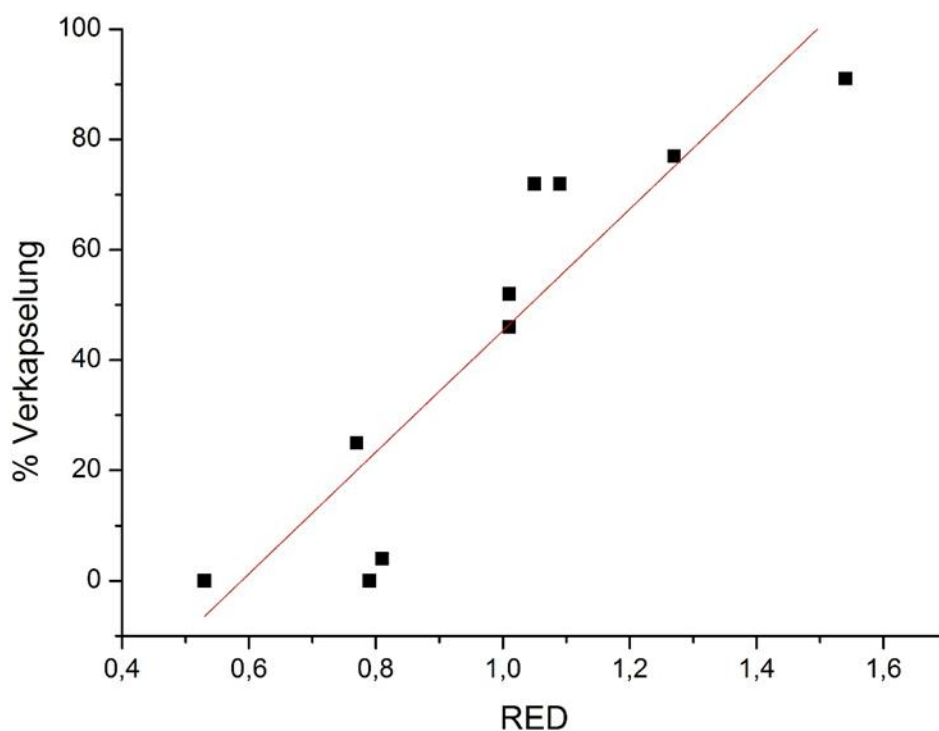


Abbildung 48: Verkapselungseffizienz als Funktion der relativen Energiedifferenz zwischen Kernmaterial und Polymer.

Zusätzlich wurde eine vergleichende Studie der Verkapselungseffizienzen der verschiedenen Kernmaterialien abhängig von den einzelnen in Tabelle 18 aufgelisteten Hansen Löslichkeitsparametern durchgeführt. Im Vergleich zu Dispersionskräften und dipolaren Wechselwirkungen, sind Wasserstoffbrückenbindungen die stärksten intermolekularen Kräfte, welche sich auch in unseren Untersuchungen als dominierend herausstellten. Demzufolge reflektieren die Werte der Hansen Parameter für Wasserstoffbrückenbindungen die Wechselwirkungen zwischen Kernmaterialien und Schalenmaterialien und damit das Verkapselungsverhalten mit hoher Genauigkeit. Kern-Schale-Struktur konnte für Duftstoffe beobachtet werden, deren δ_H -

Werte von dem des Polymers sehr unterschiedlich sind. Für das verwendete Polymethacrylat-System sind dies Duftstoffe mit kleinen δ_h -Werten. Zusätzlich konnten für diese Kernmaterialien auch hohe Verkapselungseffizienzen beobachtet werden, was auf die geringen Wechselwirkungen zwischen Kern und Schale und somit auf eine geringe Permeabilität der Schale für diese Substanzen zurückzuführen ist. Mit steigenden δ_h -Werten der Kernmaterialien steigt die Permeabilität, die Beladung der Nanokapsel sinkt. In Abbildung 49 sind die Verkapselungseffizienz sowie die Morphologie-Kontrolle für die jeweiligen Kernmaterialien als Funktion des Wasserstoffbrücken-Parameters dargestellt.

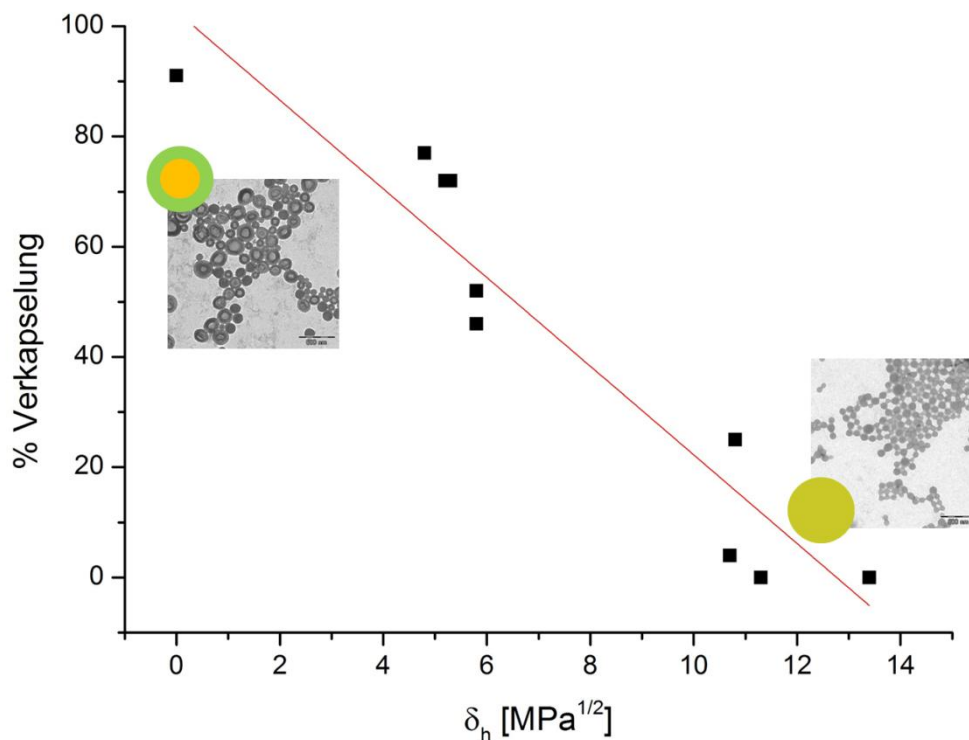


Abbildung 49: Verkapselungseffizienz und Morphologie-Kontrolle als Funktion des Hansen-Parameters für Wasserstoffbrückenbindungen δ_h .

Beim Vergleich der Hansen-Parameter mit Verkapselungseffizienzen (EE) bzw. Barrierefunktion der Hülle für die jeweiligen Kernmaterialien wurden hier andere Faktoren, wie Molekülgröße und -Struktur, welche ebenfalls Einfluss auf die Diffusion haben könnten, außer Acht gelassen. Trotzdem kann ein linearer Zusammenhang zwischen EE und δ_h -Werten beobachtet werden. Mithilfe der resultieren Gleichung kann die Verkapselungseffizienz für jedes beliebige Material x berechnet werden.

$$EE_x = a + b \cdot \delta_h$$

Die Parameter a und b sind Konstanten, welche für jedes Polymer individuell bestimmt werden müssen. Für das in dieser Arbeit verwendete Methacrylat-Copolymer mit der Zusammensetzung 80% MMA, 5% BMA, 5% BDDMA und 10% MAA, sind die Werte dieser Parameter 102,7 für a und -8,04 für b .

Hat man also eine beliebige Substanz, welche verkapselt werden soll, kann zuvor schon eine theoretisch mögliche Verkapselungseffizienz berechnet werden. Umgekehrt kann mit Hilfe der Hansen Löslichkeitsparameter und des RED-Wertes ein Polymersystem zur Verkapselung eines gewünschten Materials entwickelt werden.

4.2.4 Wechselwirkungen in Mischungen

Die physikalischen Eigenschaften von Stoffen sind immer auch von der chemischen Umgebung der Stoffe abhängig. Diese Begebenheit könnte auch bezüglich der Verkapselung genutzt werden, um zum Beispiel die Phasenseparation während der Polymerisation zu erleichtern oder die Barrierefunktion der Kapselhülle durch unterdrückte Wechselwirkung mit den Kernmaterialien zu verbessern.

Für Mischungen von zwei Materialien A und B kann ein neuer gemeinsamer Hansen-Parameter δ_x (mit $x = h, d$ oder p) mithilfe der Volumenbrüche ϕ der Materialien mittels folgender Gleichung berechnet werden:

$$\delta_x = (\phi_A \cdot \delta_{xA}) + (\phi_B \cdot \delta_{xB})$$

Demzufolge können durch Mischungen die Wechselwirkungen zwischen der zu verkapselnden Substanz und des Polymers angepasst werden. Nimmt man beispielsweise eine Substanz B, welche im gewählten Polymersystem eher schlecht zu verkapseln ist, kann diese mit einer anderen Substanz A, deren Wechselwirkungsparameter für die Verkapselung geeignet sind, kombiniert werden. Dabei wirkt die Substanz A durch Reduzierung der Wechselwirkungen zwischen Material B und dem Polymer, als Verkapselungs-Vermittler.

Dafür wurden 1/1 Mischungen von α -Pinen (A) als Verkapselungs-Vermittler mit β -Damascon (B) und Ionon (C) als Kernmaterial hergestellt. Die Verkapselung dieser Mischun-

gen wurde ebenfalls nach dem Rezept für die Probe S1 mittels Miniemulsionspolymerisation durchgeführt. In Tabelle 19 sind die berechneten Hansen-Löslichkeitsparameter, die Werte für R_a und die Energiedifferenz RED für die getesteten Mischungen angegeben.

Tabelle 19: Berechnete HSP und R_a sowie RED-Werte der getesteten Mischungen.

Mischung	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]	R_a	RED
A + B	16,5	4,6	2,65	14,69	1,30
A + C	16,35	5	2,9	14,30	1,27

Die Verkapselungseffizienzen für die Mischungen wurden durch Gefriertrocknung sowie mittels Headspace-GC-Experimenten bestimmt. Da die Gefriertrocknung nur Werte für die Verkapselung der gesamten Mischung widerspiegelt, wurde die Verkapselung der einzelnen Komponenten in der Mischung durch Headspace-GC-Experimente verfolgt. Die Verkapselungseffizienzen wurden dabei durch den Vergleich der Peakfläche vor Beginn der Polymerisation (was 0% Verkapselung entspricht) mit den Peakflächen während fortschreitender Polymerisation nach x Minuten verglichen.

Abbildung 50 zeigt die Verkapselung der Duftstoffe als Funktion der Zeit während der Polymerisation. Die quadratischen Symbole zeigen dabei die Verkapselung der Duftstoffe β -Damascon bzw. Ionon in Mischung mit α -Pinen. Die runden Symbole stellen die Verkapselung der jeweiligen Duftstoffe pur dar.

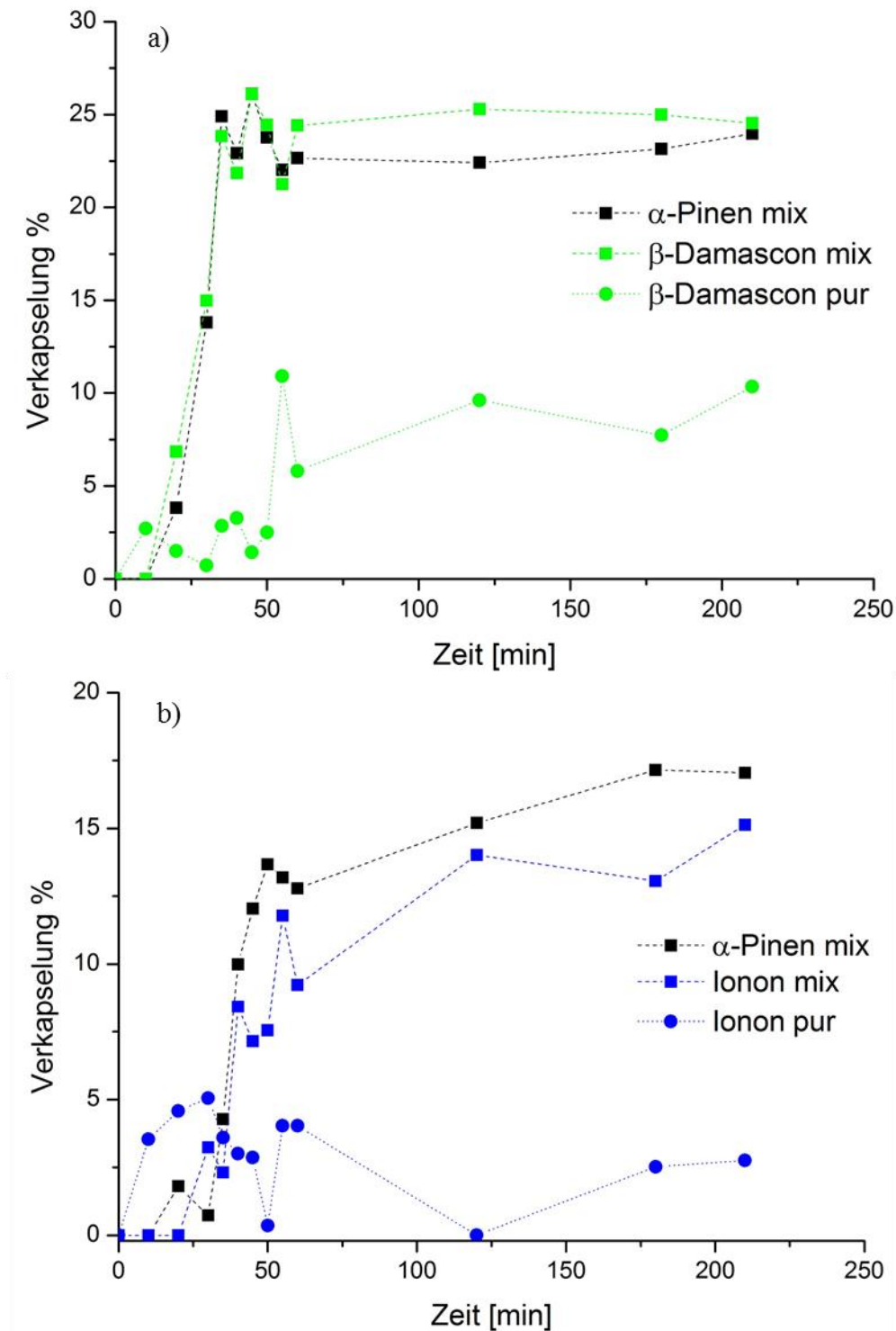


Abbildung 50: Verkapselung von β -Damascon a) bzw. Ionon b) pur und in Mischungen mit α -Pinen während der Polymerisation als Funktion der Zeit.

Dabei ist die Steigerung der Verkapselungseffizienzen von β -Damascon bzw. Ionon in Mischung mit α -Pinen im Vergleich zur Verkapselung der puren Duftstoffe offensichtlich.

Da die Proben bei Headspace-GC-Messungen wegen instrumentellen Einschränkungen im Headspaceofen bei 60 °C für 30 min äquilibriert werden müssen, sind diese Ergebnisse, wie schon in früheren Kapiteln gezeigt, nicht repräsentativ für die Verkapselungseffizienzen bei Raumtemperatur. Demzufolge wurden die Verkapselungseffizienzen für die Mischungen auch durch Gefriertrocknung ermittelt. Um die Werte der einzelnen Komponenten zu erhalten, kann das aus Headspace-GC-Messungen bestimmte Verhältnis der verkapselten Duftstoffe verwendet werden. Die Gefriertrocknung ergab Verkapselungen von 80% für die Mischung (A+B) und 69% für die Mischung (A+C). In Tabelle 20 sind die Verkapselungseffizienzen der einzelnen Duftstoffe, bestimmt durch Headspace-GC-Experimente, und die durch Umrechnung der EE_{FD} erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle 20: Verkapselungseffizienzen der Mischungen bestimmt durch Gefriertrocknung, sowie Verkapselungseffizienzen der einzelnen Komponenten, bestimmt durch Headspace-GC-Experimente bzw. durch Umrechnung auf die EE_{FD} -Werte, sowie die berechneten theoretischen EEs für die Mischungen.

Mischung	$EE_{Headspace}$ A [%]	$EE_{Headspace}$ B bzw. C [%]	EE_{FD} A [%]	EE_{FD} B bzw. C [%]	EE_{FD} Mischung [%]	$EE_{theoretisch}$ Mischung [%]
A + B	23	25	74	87	80	81%
A + C	17	15	78	61	69	79%

Die große Differenz zwischen EE_{FD} und $EE_{Headspace}$ kann durch die höhere Polymerkettenbeweglichkeit bei höheren Temperaturen und die schnellere Diffusion der flüchtigen Moleküle erklärt werden. Für die pure Komponente α -Pinen sind die Werte annähernd gleich, wohingegen sich die Werte in Anwesenheit von zum Beispiel β -Damascon signifikant unterscheiden. Wie schon in Kapitel 4.2.2.2 beschrieben, können die verkapselten Substanzen als Weichmacher für die Polymerhülle fungieren, was zur Herabsetzung der effektiven Glasstemperatur der Hülle führt.

Vergleicht man die durch Berechnung ermittelten theoretischen EE_{theor} der Mischungen mit den durch Gefriertrocknung bestimmten EE_{FGS} , so sind diese in guter Übereinstimmung. Die Veränderung der Wechselwirkungsparameter durch Mischen von verschiedenen Substanzen macht es offenbar möglich, eine verbesserte Verkapselung zu erzielen. Demzufolge kann die thermodynamische Beschreibung und somit der lineare Zusammenhang der Hansen-Parameter für Wasserstoffbrückenbindungen mit den Verkapselungseffizienzen auch für Mischungen angewendet werden.

4.3 Wechselwirkung zwischen Nanokapseln und Baumwollfasern

Waschmittel oder Weichspüler wären eine denkbare Anwendung für pH sensitive Duftkapseln. Wie schon in vorherigen Kapiteln gezeigt, sind die Kapseln im sauren Milieu stabil, wohingegen sie im Neutralen oder Basischen eine Freisetzung des Duftstoffes ermöglichen. Somit könnten die pH sensitiven Kapseln zum Beispiel im Weichspüler, welcher einen pH-Wert von ca. 3,5 aufweist, eingesetzt werden. Während des Waschganges liegt der pH-Wert im Neutralen oder leicht Basischen, was zu einer langsamen Freisetzung des Duftstoffs führen würde. Ein weiterer Wunsch der Waschmittelindustrie ist ein langanhaltender Duft der frisch gewaschenen Wäsche. Eine gewisse Affinität der Kapseln zur Stofffaser wäre somit von Vorteil, um eine lange Haftung dieser an den Textilien zu gewährleisten.

Zur Untersuchung einer potentiellen Haftung der Kapseln auf Textilien wurden Tests mit Baumwollfasern als Modellsubstanz gemacht. Baumwolle besteht zum Großteil aus Cellulose, welche aus Glucoseeinheiten aufgebaut ist. Diese Glucoseeinheiten tragen OH-Gruppen und bieten somit theoretisch die Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen mit den Säuregruppen der Kapseln auszubilden. Des Weiteren wäre auch eine Veresterung der Säuregruppen mit den Alkoholgruppen der Cellulose möglich,^[127] was aber aufgrund der Reaktionskinetik und der erforderlichen sauren Katalyse eher unwahrscheinlich ist.

Um eine mögliche Haftung der Nanokapseln auf Textilien zu überprüfen, wurden SEM-Aufnahmen der Baumwollfasern mit adhäsierten Polymethacrylat-Kapseln gemacht. Beispielhaft wurden Kapseln mit 10 Gew.% MAA und 2,5 Gew.% MAA zur Beladung der Baumwollfasern verwendet. Dabei wurden die Baumwollfasern in wässrigen Lösungen mit 0,07% Feststoffgehalt der Kapseln eingelegt.

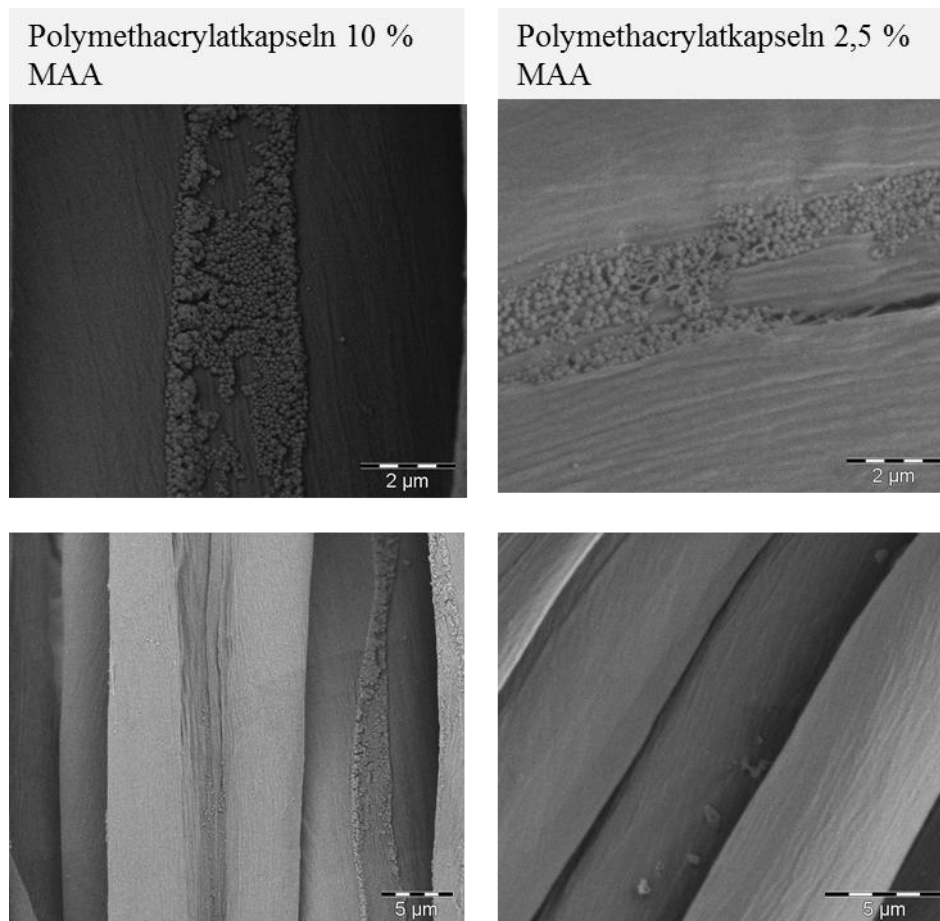


Abbildung 51: SEM-Aufnahmen von Baumwollfasern beladen mit Polymethacrylatkapseln mit 10 Gew.% MAA und mit 2,5 Gew.% MAA in der Polymerhülle.

Abbildung 51 zeigt SEM-Aufnahmen der mit den Polymethacrylatkapseln beladenen Baumwollfasern. Für beide Proben, welche 10 Gew.% bzw. 2,5 Gew.% Säuregruppen in der Hülle enthalten, ist eine vermehrte Anlagerung der Kapseln in den Mulden der Baumwollfasern vorhanden. Eine quantitative Analyse der Kapsel-Beladung ist schwer durchführbar, da diese Aufnahmen nur sehr kleine Ausschnitte der Stoffstücke zeigen. Generell sollte jedoch ein Unterschied in der Adhäsionsfähigkeit auf Grundlage unterschiedlicher Säurekonzentrationen resultieren, wobei eine Quantifizierung schwer realisierbar ist. Um einen eindeutigeren Unterschied in den Haftungsfähigkeiten der Kapseln an den Fasern zu sehen, wurden Aufnahmen von Mikrokapseln sowie von Polystyrolpartikeln auf den Fasern gemacht. Dabei wurden die Baumwollfasern ebenfalls in wässrigen Lösungen mit 0,07% Feststoffgehalt der Kapseln eingelegt, um die Menge der Kapseln auf den Fasern vergleichen zu können.

Die Polystyrolpartikel sollen als Vergleich bezüglich der möglichen Wechselwirkungen der Polymerhülle mit den Baumwollfasern dienen (siehe Abbildung 53). Polystyrol kann im Ge-

gensatz zum Methacrylsäure-Copolymer keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, weshalb hier die Anbindung an die Cellulose-Fasern schlechter sein sollte.

SEM-Aufnahmen von Baumwolle mit Nano- und Mikrokapseln sollen einen möglichen Einfluss der Größe auf die Anlagerung der Kapseln zeigen (siehe Abbildung 52).

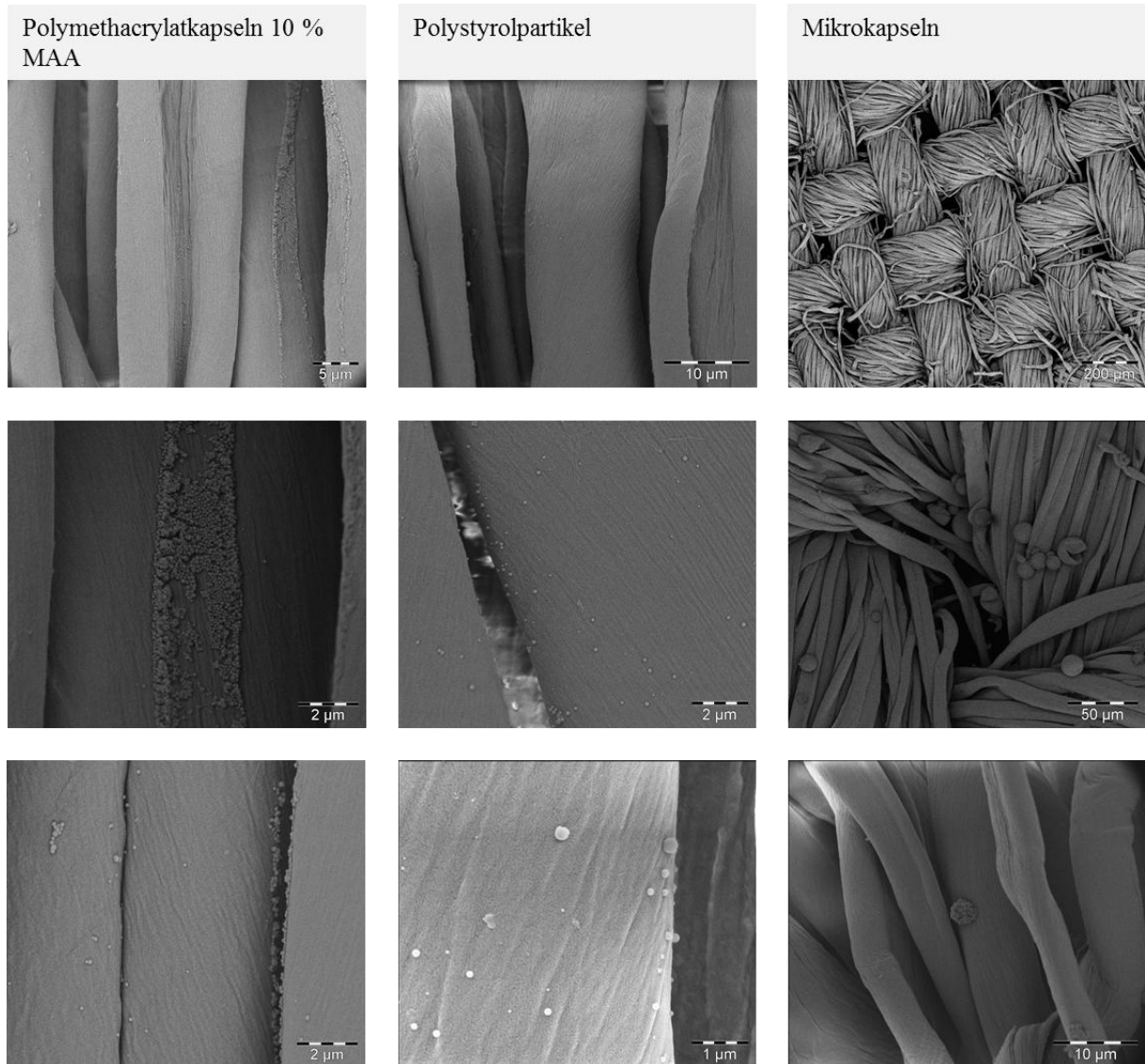


Abbildung 52: SEM-Aufnahmen von Baumwollfasern beladen mit Polymethacrylatkapseln mit 10 Gew.% MAA, mit Polystyrolpartikeln und mit Mikrokapseln. Hierbei sind unterschiedliche Vergrößerungen gezeigt, da diese auf die erheblichen Größenunterschiede der Kapseln angepasst werden müssen.

Vergleicht man die mit Nanokapseln beladenen Fasern mit den Fasern mit Mikrokapseln, so sind tendenziell mehr Kapseln in Nanometergröße auf den Fasern zu erkennen. Dabei muss

jedoch beachtet werden, dass bei gleichem Feststoffgehalt wesentlich weniger Mikrokapseln in Lösung vorhanden sind als bei Nanokapseln. Trotzdem scheinen sich die Mikrokapseln aufgrund ihrer Größe schlechter zwischen den Fasern anzulagern. Mikrokapseln, welche momentan der Standard in der Duftstoffverkapselung sind, werden deshalb in der Anwendung für eine gute Haftung an den Fasern imprägniert.^[14] Außerdem ist auffällig, dass einige der Kapseln durch die Probenvorbereitung schon zerstört worden sind, was zum unerwünschten Verlust des Duftstoffes führt.

Betrachtet man die mit Polystyrol-Nanopartikeln beladenen Baumwolltücher, so ist ein quantitativer Vergleich abermals schwierig. Es scheint jedoch der Fall zu sein, dass vor allem in den Mulden der Baumwollfasern mehr Polymethacrylatkapseln angelagert sind als es bei den Polystyrolpartikeln der Fall ist.

Die Methacrylsäuregruppen in der Polymerhülle können möglicherweise Wasserstoffbrückenbindungen mit den Alkoholgruppen der Glucoseeinheiten ausbilden (siehe Abbildung 53).

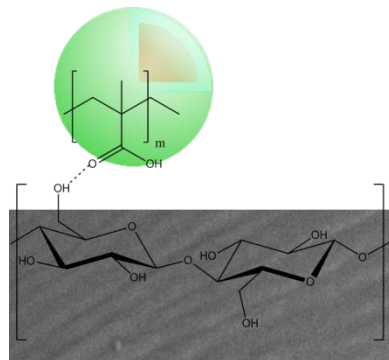


Abbildung 53: Mögliche Wechselwirkung der Duftkapseln und der Baumwollfasern: Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Säuregruppen der Polymerhülle und der Alkoholgruppen der Glucoseeinheiten.

Wasserstoffbrückenbindung zwischen den OH-Gruppen von Cellulose bzw. Hydroxypropylcellulose und den Carbonsäuregruppen von Polymethacryl- bzw. Polyacrylsäure wurden schon in mehreren Publikationen beschrieben.^[128-130]

Im Bereich der Mikroverkapselung von Duftstoffen für die Anwendung auf Textilien konnte im Vergleich von Polyharnstoff-Mikrokapseln mit Polyurethan-Kapseln eine bessere Haftung der Kapseln mit Harnstoffgruppen an den Baumwollfasern beobachtet werden.^[131] Diese Beobachtung könnte ebenfalls auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Harnstoff-

Gruppen und der Baumwolle zurückzuführen sein. Anscheinend verhelfen bei den untersuchten Nanokapseln zwei ihrer Eigenschaften zur verbesserten Anhaftung an Baumwollfasern. Durch die geringe Kapselgröße können sich diese gut in den Fasern anlagern. Außerdem stellt die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den MAA-Gruppen der Kapseln und den Hydroxygruppen der Cellulose eine weitere Begründung der guten Haftung dar. Die Säuregruppen in der Polymerhülle haben somit multifunktionelle Eigenschaften in der Polymerhülle:

- Hohe Barrierefunktion der Polymerhülle durch verminderte Wechselwirkungen zwischen der verkapselten Substanz und dem Hüllenmaterial. Dabei dient die Methacrylsäure zur Erhöhung der Hydrophilie und der Polarität der Polymerhülle.
- pH-sensitive Gruppe in der Polymerhülle. Bei erhöhtem pH-Wert werden die Säuregruppen der Methacrylsäure deprotoniert und eine geladene Polyelektrolyt-Hülle entsteht. Diese hydrogelartige Hülle kann nun mit Wasser gequollen werden, was zur Aufweitung der Hülle und zur Freisetzung des Duftstoffes führt.
- Gute Haftung an Baumwollfasern durch die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen MAA-Gruppen der Kapseln und OH-Gruppen der Cellulose.

4.4 Synthese eines Precursor-Moleküls als chemische Barriere

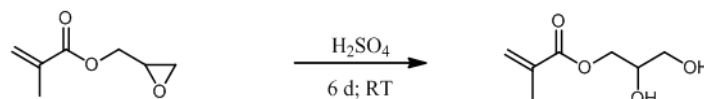
Als Alternative zu physikalischen Barriersystemen, wie den oben beschriebenen Nanokapseln, können chemische Barriersysteme zur Prolongierung der Wahrnehmung von Düften angewendet werden. Hierbei werden die Duftstoffe chemisch an ein anderes Molekül gebunden, wodurch ihre Volatilität verringert wird.^[5, 10] Diese Moleküle nennt man im Allgemeinen Precursor-Moleküle und speziell im Duftmolekülbereich „Profragrance“.

In dieser Arbeit wurde ein Methacrylat-Monomer hergestellt, welches als Profragrance fungiert und in die Polymerhülle eingebunden werden kann. In gebundener Form ist das Monomer eher hydrophob. Eine pH-Wert-Erniedrigung führt zur Abspaltung des Duftstoffes, wodurch die Polymerhülle wesentlich hydrophiler wird. Diese drastische Änderung der physikalischen Eigenschaften soll zur Öffnung der Polymerhülle und zur Freisetzung der verkapselten Substanzen führen. Zur Synthese dieses spaltbaren Monomers wurde Glycerylmethacrylat mit dem Duftstoff Octanal umgesetzt.

4.4.1 Herstellung des Profragrance-Monomers

4.4.1.1 Synthese des spaltbaren Monomers

Zur Synthese des Profragrance-Monomers wurde im ersten Schritt Glycidylmethacrylat mit Schwefelsäure zu Glycerylmethacrylat (vgl. Kapitel 5.5.1) umgesetzt (siehe Reaktionsgleichung unten).



Zur Identifizierung des Produktes wurden am Ende der Synthese NMR- und IR-Spektren der Substanz aufgenommen. Abbildung 54 zeigt das zugehörige NMR-Spektrum. Die Auswertung des NMR Spektrums ergab eine Identifizierung des Monomers Glycerylmethacrylat.

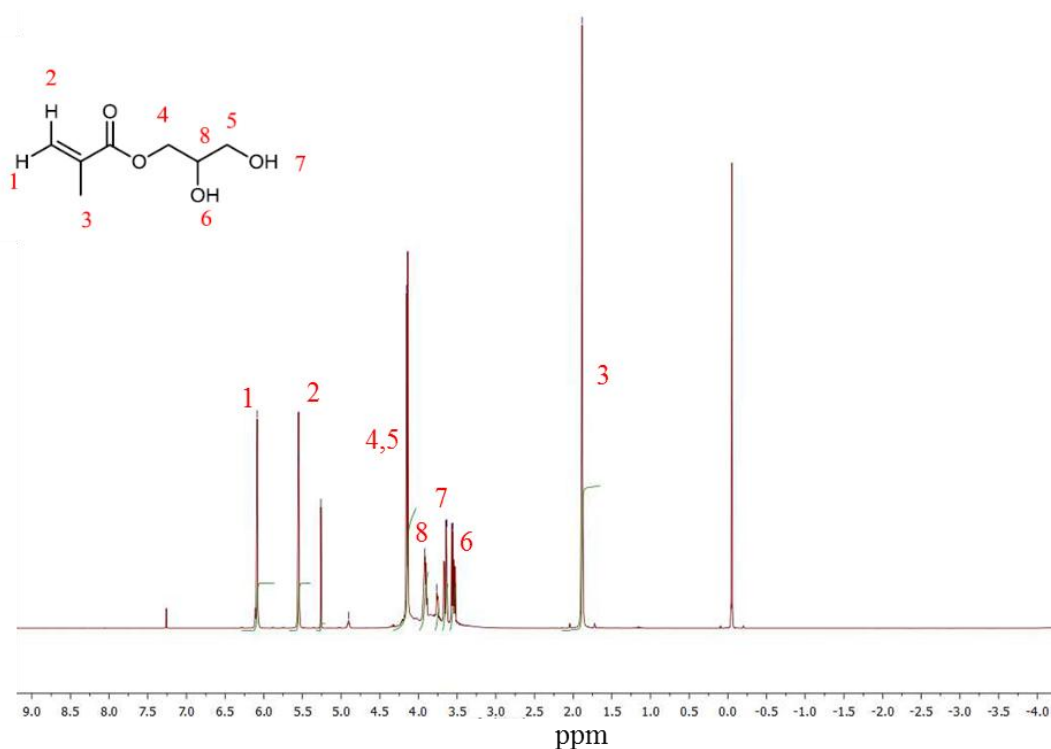


Abbildung 54: NMR-Spektrum von Produkt 1: Glycerylmethacrylat.

Zur weiteren Überprüfung des Produkts wurde das in Abbildung 55 gezeigte IR-Spektrum aufgenommen.

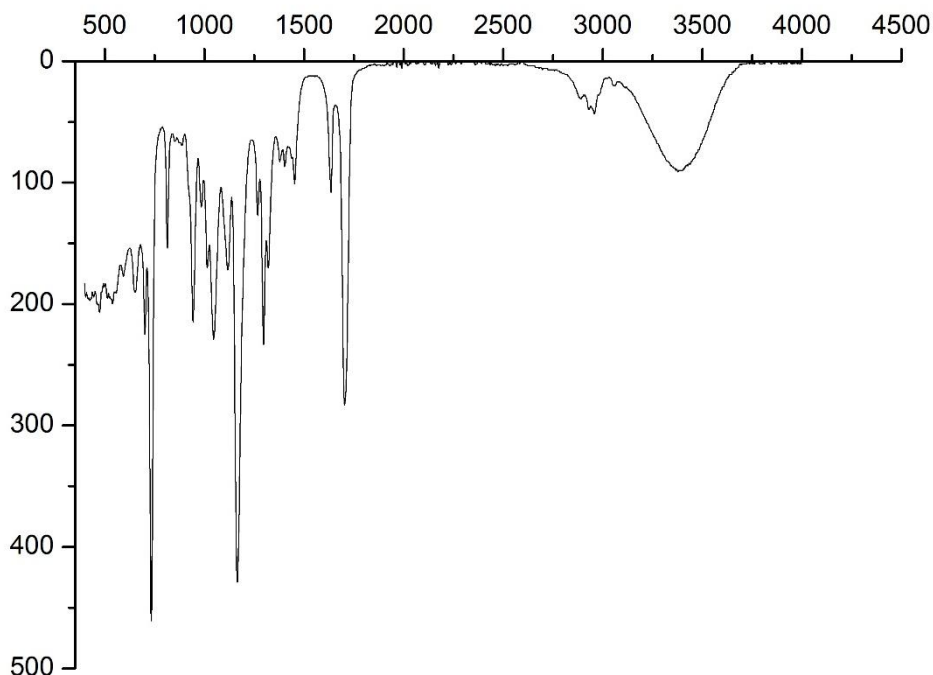
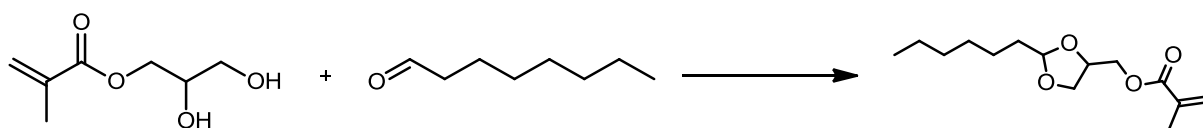


Abbildung 55: IR-Spektrum von Produkt 1: Glycerylmethacrylat.

Die für Alkoholgruppen charakteristische Bande ist im IR-Spektrum bei 3400 cm^{-1} in Abbildung 55 eindeutig zu erkennen. Auf eine Auswertung der Ausbeute sowie die Aufreinigung des Produktes 1 wurde verzichtet.

Im zweiten Schritt der Synthese wurde Produkt 1 mit dem Aldehyd Octanal umgesetzt (siehe Reaktionsschema unten).



Zur Identifizierung von Produkt 2 (2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methacrylat wurde ebenfalls ein NMR- sowie ein IR-Spektrum herangezogen. Abbildung 56 zeigt das zugehörige NMR- Spektrum.

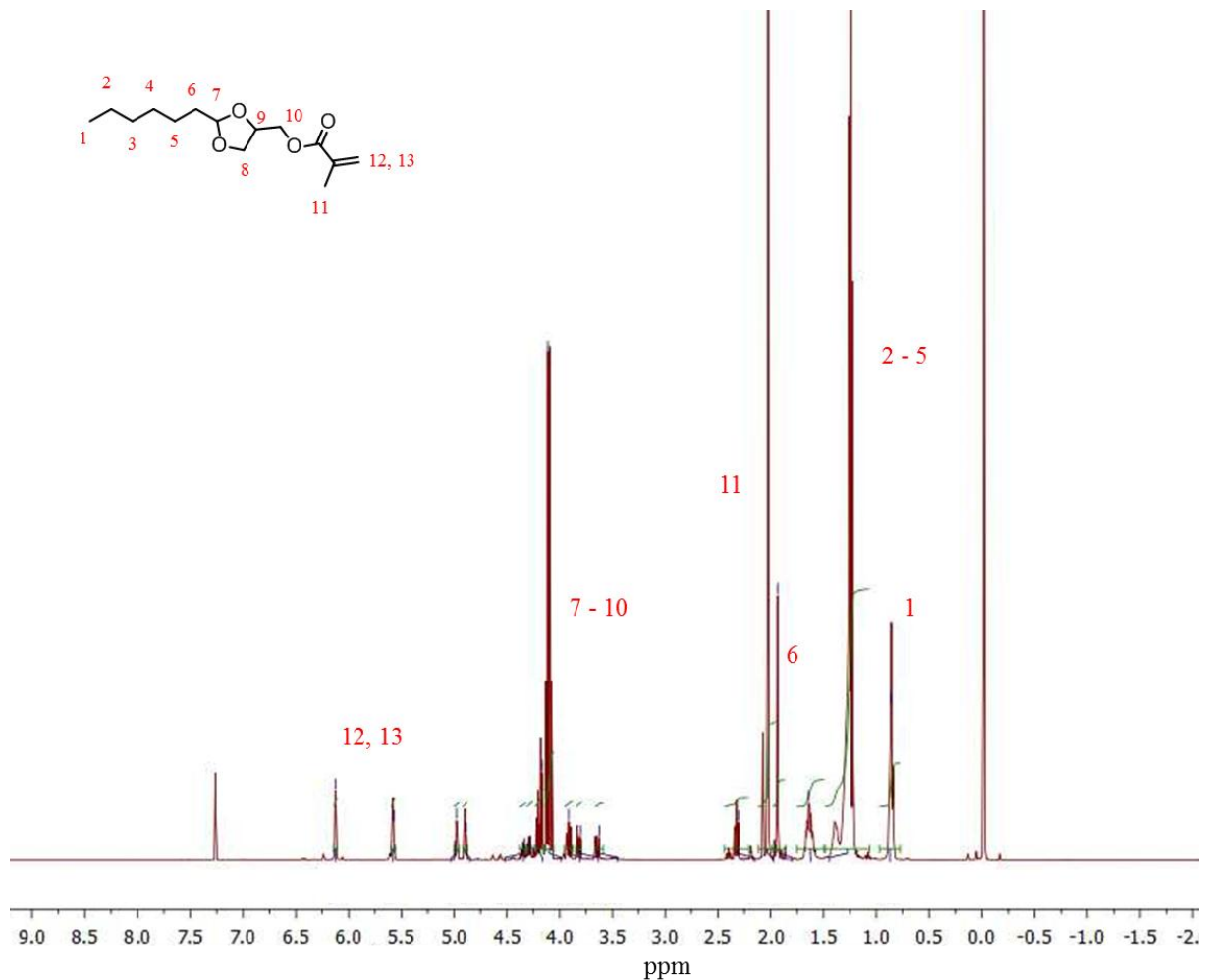


Abbildung 56: NMR-Spektrum von Produkt 2: (2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methacrylat

Die Signale, welche dem 1,3-Dioxolan Ring zuzuordnen sind und zwischen 3,7 und 5 ppm im NMR-Spektrum in Abbildung 56 deutlich zu sehen sind, weisen eindeutig auf eine Acetalbildung hin.

Im IR-Spektrum in Abbildung 57 ist ebenfalls eindeutig zu erkennen, dass die charakteristische OH-Bande bei 3400 cm^{-1} verschwunden ist, was ebenfalls ein starkes Indiz für die Umsetzung des Aldehyds mit den Alkoholgruppen des Glycerylmethacrylats ist.

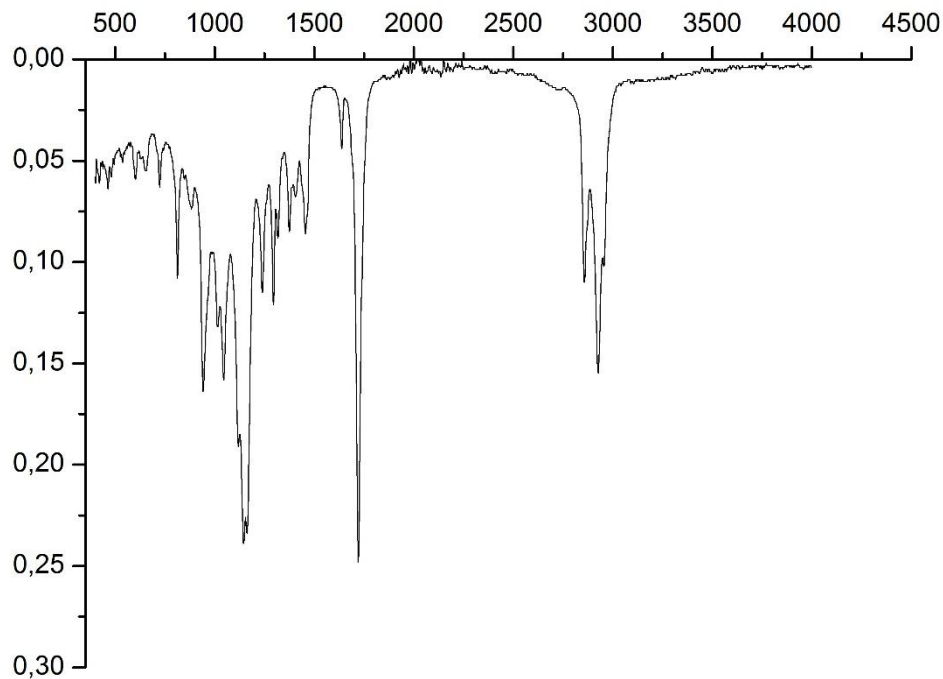


Abbildung 57: IR-Spektrum von Produkt 2: (2-Hexyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methacrylat

Durch Umsetzung von Glycerylmethacrylat mit Octanal ist ein Profragrance in Form eines Monomers entstanden, welches durch radikalische Polymerisation mit anderen Methacrylaten copolymerisiert werden kann.

Mittels Hydrolyse der Acetalgruppe kann das Duftmolekül Octanal abgespalten werden, wodurch das Acetal als pH-sensitives Monomer zur Synthese von Stimulus-Responsiven Systemen genutzt werden kann.

Durch Abspaltung des Duftmoleküls tritt eine Veränderung in der Hydrophilie des Polymers auf, was hierbei die Stimulus-responsive Eigenschaft des Systems darstellen würde.

4.4.2 Kombination von chemischer und physikalischer Barriere

Zur Verkapselung des Kernmaterials α -Pinen wurde als funktionelles Monomer das Profragrance eingesetzt. Tabelle 21 können die genauen Synthesebedingungen entnommen werden.

Tabelle 21: Zur Verkapselung von α -Pinen verwendetes Rezept.

Substanz	Gewichtsanteil
Initiator	KPS (2 Gew.% bzgl. Monomere)
Tensid	SDS (0,38 Gew.% bzgl. disperse Phase)
Ultrahydrophob	Hexadecan (4 Gew.% bzgl. disperse Phase)
Duftstoff	α -Pinen (32 Gew.% bzgl. disperse Phase)
Monomere	64 Gew.% bzgl. disperse Phase
Monomierzusammensetzung	Gew.% bzgl. Gesamtmonomermasse
MMA	75%
BMA	10%
Profragrance	10%
Vernetzer: BDDMA	5%

Anschließend wurde die Verkapselungseffizienz von α -Pinen mittels Gefriertrocknung zu 44% bestimmt. Durch den Ersatz der Methacrylsäure wurden die Hansen-Löslichkeitsparameter des Polymers erheblich geändert. Besonders der Parameter für Wasserstoffbrückenbindungen δ_h welcher im vorhandenen Polymersystem insbesondere durch die Methacrylsäure beeinflusst wird, wurde drastisch herabgesetzt. Diese Änderung der HSP führt gleichzeitig zu veränderten Wechselwirkungen mit α -Pinen, was in diesem Fall zu verringerten Verkapselungseffizienzen führt. Die mittels Headspace-GC bestimmte Verkapselungseffizienz beträgt 22%. Auch hier ist die Differenz wieder den Messbedingungen zuzuschreiben. Die Partikelgröße der Kapseln wurde mittels DLS auf 162 nm bestimmt. Eine Freisetzung des verkapselten Duftstoffs α -Pinen war hierbei nicht möglich, da die Abspaltung von Octanal die Barrierefunktion der Hülle in diesem Fall wahrscheinlich sogar verbessert. Die aus der Abspaltung resultierende Anwesenheit der OH-Gruppen lässt Wasserstoffbrückenbindungen im Polymer zu, welche wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben ausschlaggebend für eine hohe Barriere der Kapselwand sind. Eine Erhöhung der Konzentration des Acetal-Monomers könnte jedoch eine Freisetzung aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit des Systems nach Abspaltung des Octanals ermöglichen. Die Verkapselungseffizienz von α -Pinen ist dann allerdings aufgrund des weiter reduzierten δ_h -Parameters und der einhergehenden Wechselwirkungen weiter reduziert. Für andere Anwendungen wäre dieses System jedoch sicherlich geeignet.

4.5 Expandierende Nanokapseln

Nanokapseln mit hoher Barrierefunktion können vielseitig eingesetzt werden. So können sie durch ihre hohe Diffusionsbarriere zum Beispiel genutzt werden, um Treibmittel einzuschließen. Treibmittel sind Substanzen, die in der Lage sind, eine zellartige Struktur in Materialien während deren Phasenumwandlung (z.B. Aushärten von Polymeren) zu erzeugen.^[132-133] Chemische Treibmittel, wie zum Beispiel Isooctan verdampfen bei erhöhter Temperatur und erzeugen somit hohe Gasdrücke.^[134-135] Die meisten Treibmittel zeigen jedoch schlechte Affinität zu der Polymermatrix, was zur verminderten Dispergierung in der Matrix führt. Um diese Probleme zu lösen, wurden expandierbare Mikrokapseln entwickelt, welche das Treibmittel eingeschlossen halten und gut in der zu schäumenden Polymermatrix einzubetten sind. Diese Kapseln können bei Temperaturerhöhung expandieren, was durch einen erhöhten Druck im Kapselinneren bei Verdampfung des Treibmittels erreicht wird.^[136] Diese Kapseln werden in der Industrie schon vermehrt eingesetzt und einige Veröffentlichungen behandeln Optimierungsmöglichkeiten zur Expansion.^[137-138] Hauptanwendungsgebiete sind der Leichtbau und (thermisch) isolierende Materialien. Ein großer Nachteil dieser Mikrokapseln ist jedoch ihr limitiertes Einsatzgebiet. Durch ihre Größe verursachen sie Probleme im Einsatz wichtiger technischer Prozesse, zum Beispiel in Mischvorgängen, bei der Lagerung oder in Dispersionen. In Prozessen wie Zerstäuben, im Extrudierverfahren oder im Spritzgießverfahren sind sie außerdem kaum zu finden. Zudem könnten ungewünschte Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften der Matrices entstehen.

In diesem Kapitel soll das Konzept der expandierbaren Mikrokapseln auf die Nanoskala transferiert werden und die aufgezeigten größenbezogenen Probleme gelöst werden.

4.5.1 Synthese von Isooctan-Nanokapseln

Zur Nanokapselsynthese wurde das Rezept von S1 mit variablem Anteil Vernetzer verwendet, da dieser erheblichen Einfluss auf die Expandierfähigkeit der Nanokapseln haben sollte. Höhere Gehalte an Vernetzer resultierten in unstabilen Miniemulsionen während der Polymerisation. Der Einsatz des hydrophoben Vernetzers Divinylstyrol führte zu ähnlichen Resultaten.

Tabelle 22 zeigt die Resultate zur Verkapselung von Isooctan in Polymer-Nanokapseln mit unterschiedlichen Gehalten des Vernetzers BDDMA. Betrachtet man die Hansen Parameter von Isooctan, welche bei $\delta_d = 14,3 \text{ MPa}^{1/2}$; $\delta_p = 0 \text{ MPa}^{1/2}$ und $\delta_h = 0 \text{ MPa}^{1/2}$ liegen, so müsste

die Verkapselungseffizienz eigentlich bei etwa 90% liegen. Aufgrund der Tatsache, dass der Siedepunkt von Isooctan mit 99 °C jedoch relativ nah an der Polymerisationstemperatur von mindestens 73 °C liegt, ist es durchaus möglich, dass sich ein Teil des Isooctans während der Polymerisation schon im Dampfraum befindet, und somit nicht mehr zur Verkapselung zur Verfügung steht. Isooctan wurde als Treibmittel gewählt, da es sich für Mikrokapseln im Vergleich zu linearen Kohlenwasserstoffen als geeignet erwies. Aufgrund seiner sperrigen Molekülform, ist die Diffusion durch die Kapselhülle verzögert. Zudem ist der Siedepunkt dieses Treibmittels mit 99 °C für nachfolgende Analytik geeignet.^[138]

Tabelle 22: Verkapselungseffizienz EE_{SC} , bestimmt durch Gefriertrocknung, Partikeldurchmesser und PDI (DLS) für Proben mit unterschiedlichem Gehalt an Vernetzer.

Probe (x% BDDMA)	0%	0,1%	0,2%	0,3%	0,5%	1%	5%
Monomer	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
MMA	85	84,9	84,8	84,7	84,5	84	80
BMA	5	5	5	5	5	5	5
MAA	10	10	10	10	10	10	10
BDDMA	0	0,1	0,2	0,3	0,5	1	5
Durchmesser (z-Mittelung) [nm]	168	165	166	165	169	166	168
PDI	0,06	0,07	0,06	0,07	0,03	0,04	0,04
EE_{SC} [%]	67	74	68	73	68	68	73

In Tabelle 22 sind die Monomerzusammensetzungen und die Partikelgrößen der Nanokapseln sowie die Verkapselungseffizienzen für Isooctan aufgelistet. Die Partikelgrößen sind sehr ähnlich (zwischen 165 nm und 169 nm), die Verkapselungseffizienzen liegen zwischen 68% und 74%. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Isooctan eine gute Modellsubstanz ist und wenig mit dem Copolymer wechselwirkt. Außerdem ist ersichtlich, dass der Anteil an Vernetzer auf die Barriereigenschaften der Kapseln und somit auf die Verkapselungseffizienz keinen Einfluss hat. Jedoch sollte die Vernetzungsdichte für das Expansionsverhalten bzw. das Freisetzungverhalten eine Rolle spielen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde mit den Proben 0% Vernetzer ($EE = 67\%$), 1% ($EE = 68\%$) und 5% Vernetzer ($EE = 73\%$) gearbeitet. Die Tendenz in der Verkapselungseffizienz ist hierbei Zufall, weshalb in Tabelle 22 auch die anderen Proben gezeigt werden.

4.5.2 Thermisches Verhalten der Isooctan-Nanokapseln

Um das thermische Verhalten der Nanokapseln zu untersuchen, wurden zunächst DSC-Messungen durchgeführt.

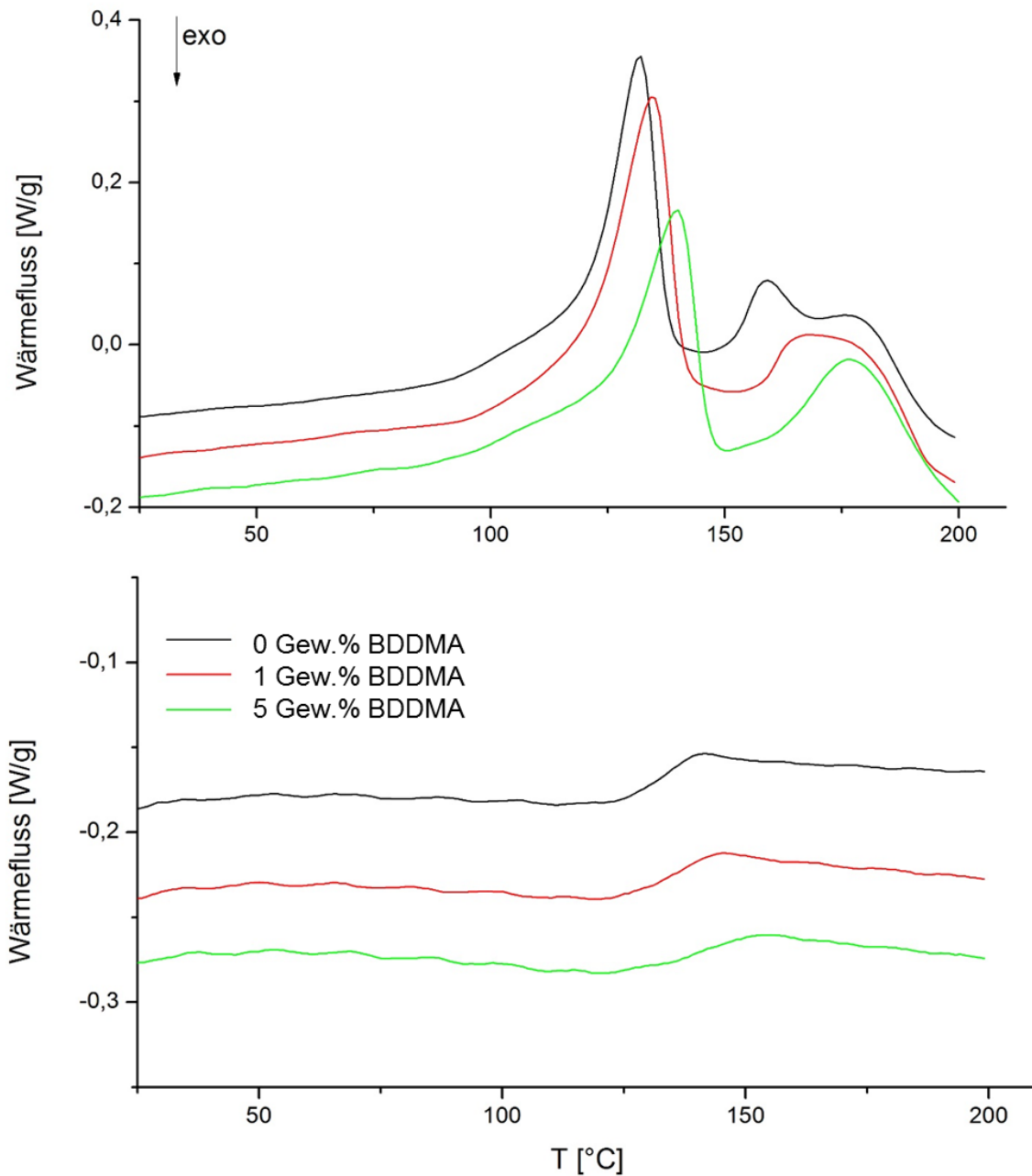


Abbildung 58: DSC-Kurven (oben: erste Heizkurve; unten: zweite. Heizkurve) für die Proben mit Isooctan als Kernmaterial und 0 Gew.%, 1 Gew.% und 5 Gew.% Vernetzer BDDMA in der Kapselhülle.

Abbildung 58 oben (erste Heizkurve) können die „Onset“-Temperaturen, die Endtemperaturen sowie die maximalen Peaktemperaturen der Isooctanverdampfungspeaks entnommen werden. Bei der Onset-Temperatur handelt es sich um jene Temperatur, bei welcher das Polymersystem anfängt, Isooctan freizusetzen. Außerdem ist noch ein weiterer Peak bei etwas höheren Temperaturen zu finden. Hierbei könnte es sich um das Ultrahydrophob Hexadecan handeln, oder um Isooctan, das eventuell unter verschiedenen Bedingungen freigesetzt wird. Die Herkunft dieser Peaks wird durch den Einsatz weiterer Komplementäranalytik, wie TGA-Messungen geklärt. In der zweiten Heizkurve ist das thermische Verhalten der Polymere in Abwesenheit des Isooctans zu beobachten. Aus diesen Kurven können die Glastemperaturen der Copolymere abgelesen werden. Die zugehörigen Werte können Tabelle 23 entnommen werden.

Tabelle 23: Aus den DSC-Kurven der Proben 0% BDDMA, 1% BDDMA und 5% BDDMA extrahierten Werte zum thermischen Verhalten der Kapseln.

Probe	T_{Onset} [°C]	T_{Peak}^{max} [°C]	T_{Peak}^{Ende} [°C]	T_g [°C]
0% BDDMA	119	132	138	133
1% BDDMA	120	135	141	133
5% BDDMA	123	140	147	145

Aus Abbildung 58 und Tabelle 23 wird ersichtlich, dass die Temperaturen für den Start der Verdampfung, sowie der Peaktemperaturen und der Endtemperaturen des Peaks mit zunehmender Vernetzungsdichte steigen. Das deutet darauf hin, dass ein höher vernetztes System eine verzögerte Freisetzung mit sich zieht. Außerdem ist zu erkennen, dass die Glastemperatur ebenfalls mit der Vernetzungsdichte steigt. Die Glastemperatur liegt für die nicht bzw. wenig vernetzten Proben bei ca. 133 °C, und die der Probe mit 5% BDDMA bei 145 °C. Darüber hinaus ist die Glastemperatur als Übergang zweiter Ordnung in der DSC, mit zunehmender Vernetzung weniger deutlich ausgeprägt. Im Gegensatz zu Übergängen erster Ordnung wird bei Erreichen der Glastemperatur keine Wärme freigesetzt oder verbraucht. Lediglich die Wärmekapazität des Systems ändert sich bei diesem Übergang. Beim stärker vernetzten System ist die Beweglichkeit der Polymerketten oberhalb der Glastemperatur stärker eingeschränkt, und es steht ein geringeres freies Volumen zur Verfügung. Dadurch wird auch die Fähigkeit des Materials, Energie in Form von Wärmebewegung zu speichern verringert, d.h. die spezifische Wärmekapazität ist niedriger.

Zur weiteren Analyse wurden TGA Messungen der Proben sowie der reinen Methacrylatpartikel ohne Isooctan durchgeführt. In Abbildung 59 sind die zugehörigen TGA-

Kurven in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 750 °C gezeigt. Des Weiteren sind die Resultate der Massenspektrometrie im Ausschnitt rechts oben in Abbildung 59 gezeigt.

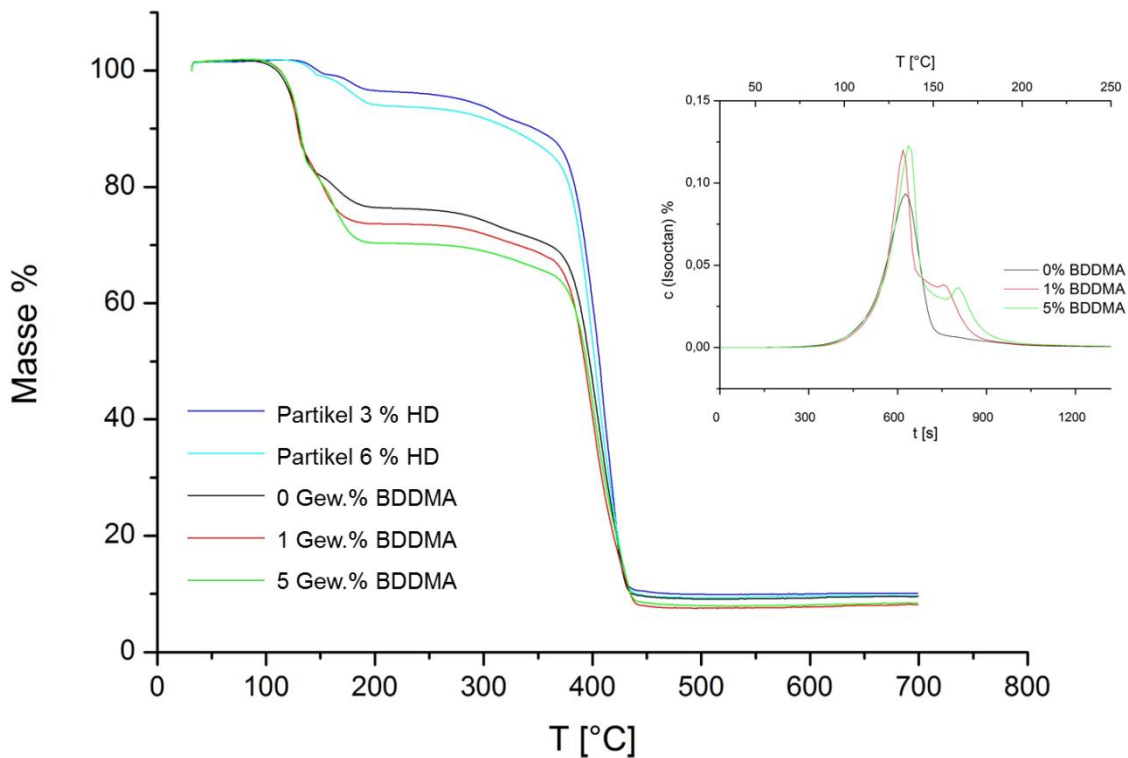


Abbildung 59: TGA-Kurven der Isooctan-Kapseln mit 1 Gew.% bzw. 5 Gew.% Vernetzer BDDMA und der reinen Polymethacrylatpartikel ohne Isooctan (mit 3% Hexadecan und 6% Hexadecan). Das Diagramm oben rechts zeigt Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen der Kapseln.

In der Kurve der Polymethacrylatpartikel ist ein kleiner Abfall der Masse von ca. 3% (blaue Kurve) und ca. 6% (türkise Kurve) bezüglich der Gesamtmasse bei ca. 150 °C zu erkennen. Dies ist auf die Diffusion des Ultrahydrophobs Hexadecan zurückzuführen. Die Tatsache, dass der Gewichtsverlust sehr genau mit der eingesetzten Menge an Hexadecan übereinstimmt, lässt auf eine Freisetzung des Hexadecans schließen. Zudem wurden die freigesetzten Komponenten mittels Massenspektrometrie identifiziert, wobei der erste Massenverlust eindeutig auf Hexadecan zurückzuführen war. Der zweite größere Abfall in der Kurve bei Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C stellt die Polymerzersetzung dar. Dieser Abfall entspricht für die Partikel ca. 94% - 97% der Gesamtmasse der Partikel.

Die Kurven für die Kapseln mit 0%, 1% bzw. 5% Vernetzer verlaufen ähnlich wie die für die Polymethacrylatpartikel, wobei ebenfalls zwei Gewichtsreduktionen in den TGA-Kurven vorkommen. Der erste Gewichtsverlust tritt bei den Kapseln schon etwas früher, nämlich bei ca. 120 °C auf und ist stärker ausgeprägt als bei den Partikeln. Dieser Abfall in der Kurve korrespondiert zum Verlust des Treibmittels Isooctan. Der zweite Gewichtsverlust zeigt wieder die Zersetzung des Polymers, was im Falle der Kapseln einer Gewichtsreduktion von ca. 70% entspricht. Die Verhältnisse der zwei Stufen stimmen mit den eingesetzten Verhältnissen der Monomere zum Kernmaterial bzw. mit den ermittelten Verkapselungseffizienzen gut überein. Betrachtet man die Ergebnisse aus den massenspektrometrischen Untersuchungen in Abbildung 59 oben rechts, so ist zu erkennen, dass die Freisetzung des Isooctans aus den Kapseln offensichtlich zweistufig verläuft. Mit zunehmender Vernetzungsdichte ist dies stärker ausgeprägt. Diese Beobachten stimmen mit den Ergebnissen aus den DSC-Messungen überein, wo ebenfalls ein zweistufiger Prozess erkennbar war.

4.5.3 Einsatz der Isooctankapseln als Expansionsmittel in Epoxidharzen

Zur Bestimmung des Expansionsverhaltens der Nanokapseln wurde der Einfluss der Isooctankapseln auf die Dichte einer Epoxid-Matrix bestimmt. Das gewählte Epoxidsystem besteht aus einer Mischung eines auf Bisphenol A basierten und eines auf Propylenglykol basierten Epoxids (siehe Kapitel 5.6.2, Tabelle 27). Als Härter wurde Dicyandiamid mit Fenuron als Beschleuniger verwendet.^[139] Die Isooctankapseln wurden anschließend in der Epoxidmatrix dispergiert, wobei eine gleichmäßige Verteilung nicht nur aufgrund ihrer Größe, sondern auch wegen einer möglichen Reaktion der Säuregruppen mit den Epoxiden im Vergleich zu den Mikrokapseln erleichtert ist. Das Expansionsverhalten der Kapseln wurde durch Vergleichen der Dichte dieser Epoxidmatrix vor und nach der Aushärtung bestimmt. In Abbildung 62 ist die Dichteverringering der Epoxidmatrix mit eingebetteten Nanokapseln verschiedener Vernetzungsgrade dargestellt. Diese wurde jeweils bei 150 °C, 165 °C und 180 °C gehärtet. Der Anteil an Nanokapseln bezüglich der Epoxidmatrix wurde dabei auf 2,88 Gew.% festgelegt. Dies entspricht 0,62 Gew.% Isooctan für die Probe 0% BDDMA, 0,64 Gew.% Isooctan für 1% BDDMA und 0,68 Gew.% für 5% BDDMA. Aus Abbildung 60 wird deutlich, dass der Einsatz von Isooctankapseln in der Epoxidmatrix im Vergleich zum reinen Epoxidharz zu einer Dichteverringering führt.

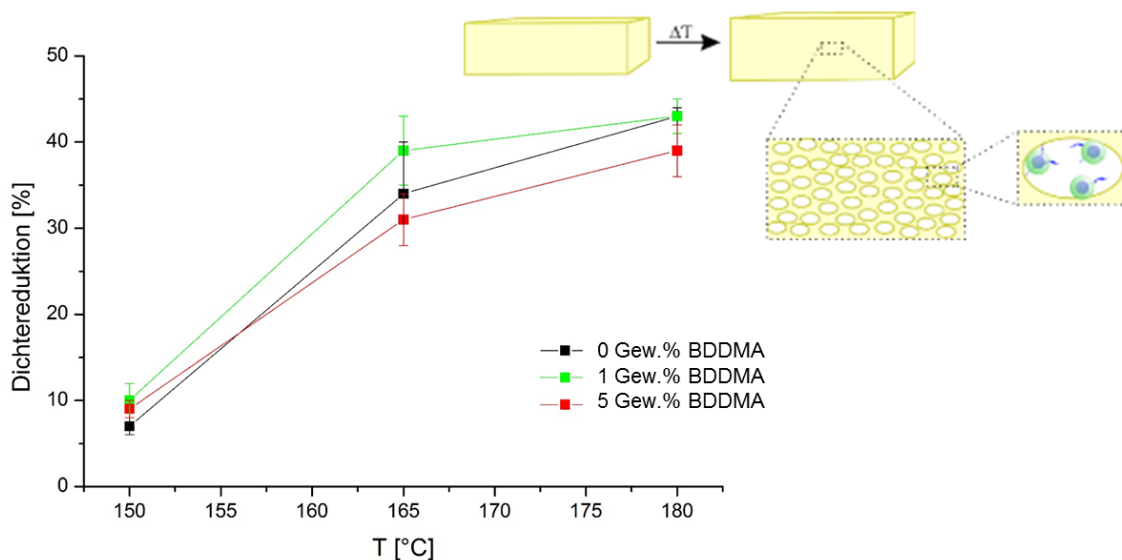


Abbildung 60: Dichteverringern in % für die Epoxidmatrix gehärtet bei 150, 165 und 180 °C mit eingebetteten Nanokapseln mit 0 Gew.%, 1 Gew.% und 5 Gew.% Vernetzer BDDMA in der Hülle.

Hierbei ist zu erkennen, dass die Verringerung der Dichte vom Vernetzungsgrad sowie von der Ofentemperatur abhängig ist. Für das reine Epoxidharz ist die Dichte für alle Aushärtemperaturen gleich.

Für die Proben mit Nanokapseln steigt die Reduktion der Dichte tendenziell mit der Temperatur an. Die Expansion der Kapseln könnte dabei durch Volumenzunahme bei gleicher Masse der Epoxidmatrix zu einer Dichteverringern führen. Aufgrund der geringen Dicken der Nanokapselwände ist es aber auch denkbar, dass bei Temperaturerhöhung über die Glasstemperatur der Polymerkapseln eine Freisetzung des Isooctans stattfindet. Dadurch würde es während der Härtung ebenfalls zu einer Verringerung der Dichte durch Schaumbildung in der Epoxidmatrix kommen. Der Effekt, dass die Dichteverringern mit steigender Temperatur steigt, ist der erhöhten Polymersegmentbeweglichkeit bei höheren Temperaturen zuzuschreiben. Hierdurch werden die Expansion sowie die Freisetzung von Isooctan, und somit auch die Dichtereduktion gefördert. Außerdem ist die Aushärtereaktion des Epoxids bei erhöhten Temperaturen erheblich schneller, was dazu führen könnte, dass freigesetztes Isooctan nicht verlorengeht, sondern in der Matrix eingeschlossen wird. Somit kann es zur erleichterten Ausbildung der Schaumstruktur kommen. Des Weiteren ist ein Einfluss der Vernetzungsdichte der Kapseln auf die Dichteverringern der Epoxidmatrix zu erkennen. Hierbei ist anscheinend eine leicht vernetzte Polymerhülle geeigneter als eine stark vernetzte Hülle. Eine zu hohe Vernet-

zungsdichte bringt ein starres Netzwerk mit sich, was verzögernd auf eine mögliche Expansion sowie die Freisetzung von Isooctan wirkt. Eine Hülle ohne Vernetzer scheint jedoch ebenfalls weniger gute Ergebnisse zu zeigen als eine leicht vernetzte Hülle. Hierbei scheint die Barriereeigenschaft bei erhöhter Temperatur zu stark reduziert. Insgesamt handelt es sich hier um ein hochkomplexes System, zu dessen tieferen Verständnis sicherlich weitere Untersuchungen notwendig wären. Andererseits zeigen bereits diese einfachen orientierenden Untersuchungen, dass die Kapseln als neuartiges nanoskaliges Expansionsmittel geeignet sind. Durch Variation der physiko-chemischen Eigenschaften lässt sich dabei das Expansionsverhalten beeinflussen.

4.5.3 Mikroskopische Untersuchungen der Isooctankapseln

4.5.3.1 SEM-Untersuchungen der Epoxidmatrix

Um eine mögliche Ausdehnung der Kapseln visuell zu verfolgen, wurden SEM-Aufnahmen der ausgehärteten Epoxidmatrix gemacht. Das Epoxidharz wurde dafür ohne Kapseln bzw. ohne Treibmittel, sowie mit Isooctankapseln (0%, 1%, 5 % BDDMA) und purem Isooctan bei 165 °C ausgehärtet. In Abbildung 61 sind die SEM-Aufnahmen der Bruchstellen gezeigt.

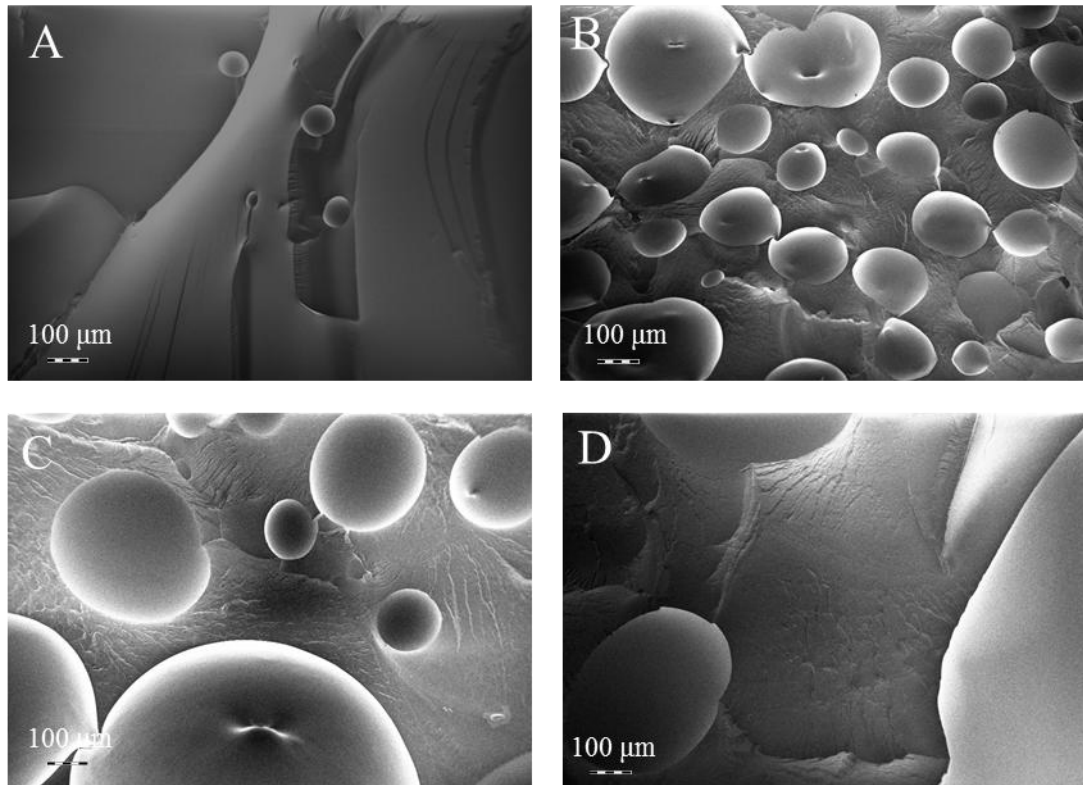


Abbildung 61: SEM-Aufnahmen der bei 165 °C gehärteten Epoxidmatrix pur (A), inklusive Isooctankapseln mit 0% BDDMA (B), 1% BDDMA (C) und 5% BDDMA (D).

In Abbildung 61 sind SEM-Aufnahmen der gehärteten Epoxidmatrix zu sehen. In Abbildung 61 A ist die Matrix ohne Isooctankapseln zu sehen, welche eine relativ homogene Schnittstelle aufweisen. Es sind lediglich kleine Blasen zu erkennen, die von gelösten Gasen wie CO_2 , N_2 oder auch O_2 verursacht sein könnten. In Abbildungen 61 B-C ist ein erhöhter Anteil an durchschnittlich etwas größeren Dampfblasen vorhanden. Diese Blasen lassen auf eine Expansion durch die Isooctankapseln schließen. Diese Dampfblasen wurden während der Aushärtung der Epoxidmatrix wahrscheinlich durch das bei diesen erhöhten Temperaturen (150 °C, 165 °C und 180 °C) freigesetzte Isooctan erzeugt. Die einzelnen Kapseln sind nicht von der Epoxidmatrix zu unterscheiden, was eventuell durch eine Reaktion zwischen Epoxid und Säuregruppen der Kapseln oder durch mangelnden Kontrast zwischen den Polymeren herrühren könnte.

4.5.3.2 SEM-Untersuchungen der Isooctankapseln

Zur weiteren Analyse der Expansionsfähigkeit der Nanokapseln wurden SEM-Aufnahmen der Kapseln vor und nach Erwärmung aufgenommen.

Für diese Messungen wurden die Miniemulsionen in der üblichen Verdünnung für SEM-Aufnahmen auf die Probenträger getropft und anschließend ca. 15 min bei 150 °C und 180 °C im Ofen erwärmt. Diese Probenkörper wurden dann bei Raumtemperatur mittels SEM untersucht. Wie in Abbildung 62 zu sehen ist, kann man durchaus Unterschiede zwischen den Kapseln vor und nach Erhitzen auf 150 °C erkennen, wobei die Partikel bei RT und nach Erhitzen in etwa die gleiche Größe aufweisen. Dies deutet stark auf eine Expansion der Kapseln durch die Verdampfung des Treibmittels bei Erwärmung hin. Bei den höheren Temperaturen (180 °C), kommt es bei den Kapseln sowie auch bei den Partikeln zu einer starken Erweichung der Polymere, was bei den Partikeln zur Zusammenlagerung und leichtem Verschmelzen der Partikel führt. Im Falle der Kapseln sind diese komplett ineinander verschmolzen, was wahrscheinlich durch die Freisetzung des Treibmittels unterstützt wurde.

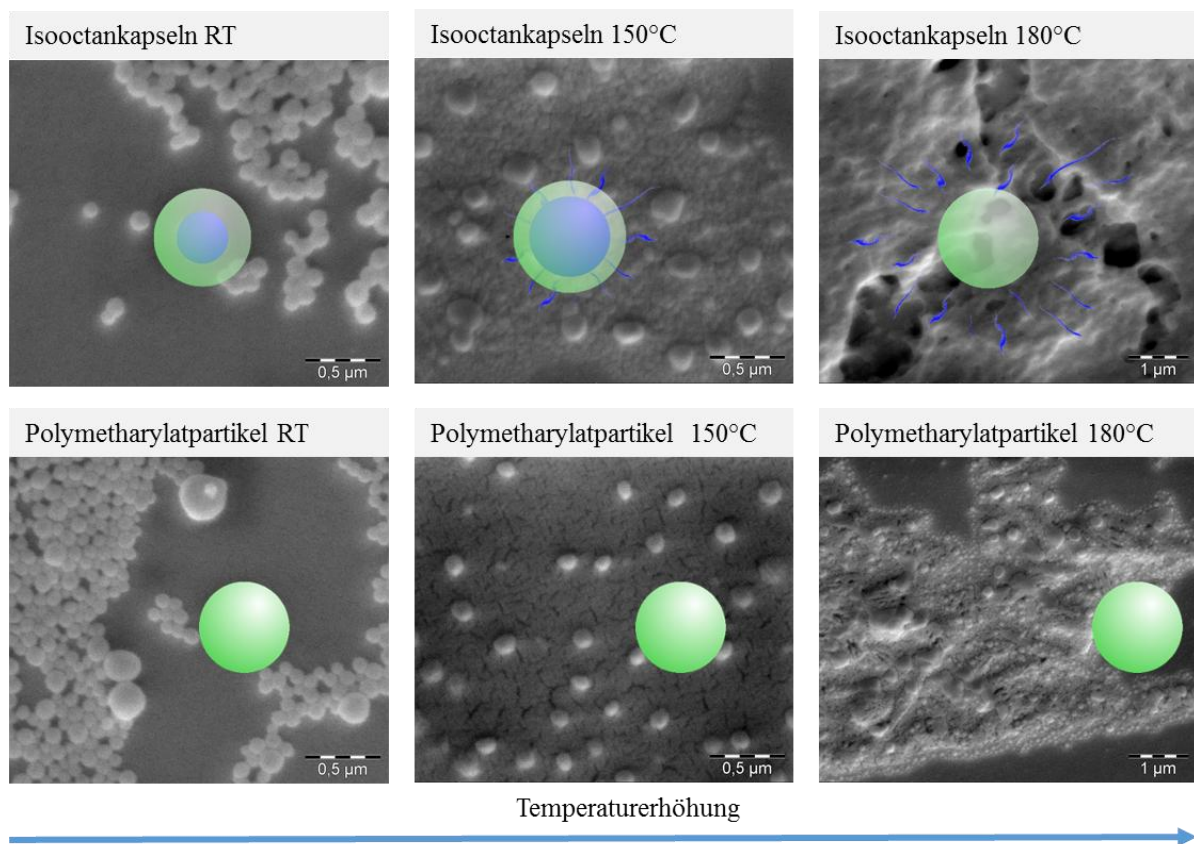


Abbildung 62: SEM-Aufnahmen der Polymethacrylatpartikel ohne Isooctan und der Isooctankapseln (5Gew.% BDDMA) nach vorherigem Erwärmen auf 150 °C bzw. 180 °C.

Mittels Komplementäranalytik konnte gezeigt werden, dass eine Expansion der Nanokapsel in Kombination mit der Freisetzung von Isooctan bei Erwärmung der Kapseln wahrscheinlich ist. Somit sind die Nanokapseln auch zur Verkapselung von Treibmitteln geeignet und können als expandierbare Kapseln angesehen werden. Ein Nachfolgeprojekt wird sich weiteren Untersuchungen in diese Richtung widmen, um die Aussagen zu präzisieren und die zugrundeliegenden Struktur-Wirkungsparameter genauer zu klären.

Eine mögliche Anwendung dieser Treibmittelkapseln, nämlich die Schaumbildung von Polymeren, wurde an einer Epoxidmatrix gezeigt. Dazu wurde der Einfluss der Kapseln auf die Dichte dieser Matrix getestet. Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz dieser Kapseln eine Expansion des Polymers durch Schaumbildung möglich war. Durch Einsatz dieser Kapseln kann eine Lagerung der Treibmittel im gewünschten Endprodukt unter Ausschluss äußerer Einflüsse bis zur Aktivierung gelagert werden. Im Vergleich zu den in der Industrie schon auffindbaren Mikrokapseln gewährleisteten sie mechanische Stabilität, sowie leichtere Einarbeitung in die Produktformulierung. Des Weiteren besteht bei Mikrokapseln die Gefahr, dass die Kapselhülle durch Reibung oder Druck zerstört werden könnten, was beim Einsatz der Nanokapseln verhindert wird.

5. Experimenteller Teil

5.1 Methoden

5.1.1 Headspace-Gaschromatographie

Die Verkapselungseffizienzen sowie die Freisetzung der Duftstoffe wurden mittels Headspace-GC-Messungen ermittelt. Außerdem wurden zur Bestimmung des Umsatzes Restmonomere bzw. nicht umgesetzte Monomere während der Polymerisation mit dieser Methode bestimmt.

Die Headspace-GC-Messungen wurden mit einem Agilent 7890 Gas Chromatographen mit FID Detektor durchgeführt. Die Probenzugabe erfolgte dabei durch einen Agilent G1888 Headspace Sampler, welcher die Messung der Gasphase über der zu untersuchenden Probe ermöglicht. Zur Trennung der Analyten wurden zwei verschiedene Säulen und H_2 als Trägergas verwendet. Die unpolare Standardsäule Agilent 19091 J-413, konnte für alle Analyten bis auf die Methacrylsäure verwendet werden. Um die MAA detektieren zu können, wurde die Stationäre Phase HP-FFAP eingesetzt.

Folgendes Ofenprogramm wurde für alle Messungen verwendet: Start bei 40 °C; 2 min isotherm, in einer ersten Rampe mit 10 °C min^{-1} auf 150 °C heizen, 4 min isotherm, und in einer zweiten Rampe mit 20 °C min^{-1} auf 250 °C heizen. Die Bedingungen im Headspace-Probengeber für die jeweiligen Messungen sind Tabelle 24 zu entnehmen.

Tabelle 24: Messbedingungen im Headspace-Probengeber für unterschiedliche Messungen.

Messung	Messbedingung	Ofentemperatur [°C]	GG-Zeit [min]
Duftverkapselung	in H ₂ O	60	30
Duftfreisetzung (standard)	in Puffer pH 9	60	30
Duftfreisetzung Kinetik (Variation MAA)	in H ₂ O in Puffer pH 9	60	10, 30, 60
Duftfreisetzung Kinetik (Variation Vernetzer)	In H ₂ O in Puffer pH 9	60	10, 20, 30
Freies α -Pinen bei ver- schiedenen pH-Werten	in Puffer: pH 4,62; pH 7; pH 9	60	30
Basische Hülle	in H ₂ O in Puffer pH 1	40	30
Reaktionskontrolle	in H ₂ O	60	30

Für die Messungen wurden 10%-ige wässrige Lösungen hergestellt. Dann wurden 10 μ L dieser Lösungen mit einer Eppendorf-Spritze in ein 20 mL Headspace Fläschchen gegeben und, um die Verdampfung des Analyten zu vermeiden, sofort luftdicht verschlossen. Die geschlossenen Kapseln mit einem pH-Wert der Miniemulsion von 2-2,5 wurden in 2 mL Wasser gemessen, was den pH-Wert der Lösung auf ungefähr 3-3,5 erhöht. Für die Messung der offenen Kapseln wurden 10 μ L der verdünnten Miniemulsion in 2 mL Pufferlösung gegeben.

Für alle Messungen, bis auf die zur Reaktionskontrolle, erfolgte die Auswertung der resultierenden Chromatogramme mittels externen Standard. Hierfür wurden als Kalibrierlösungen Miniemulsionen mit verschiedenen Konzentrationen des Duftstoffes hergestellt. Um eine Verkapselung des Duftstoffes zu vermeiden, wurden diese vor der Messung nicht polymerisiert.

Für eine genaue Bestimmung der Analytkonzentration wurde eine Fünfpunktkalibrierung gewählt. Um zusätzlich eine größere Genauigkeit der Auswertung zu garantieren, wurden von jeder Kalibrierlösung mehrere Messungen durchgeführt und daraus der Mittelwert gebildet. Abbildung 63 zeigt die zugehörige Kalibriergerade für α -Pinen.

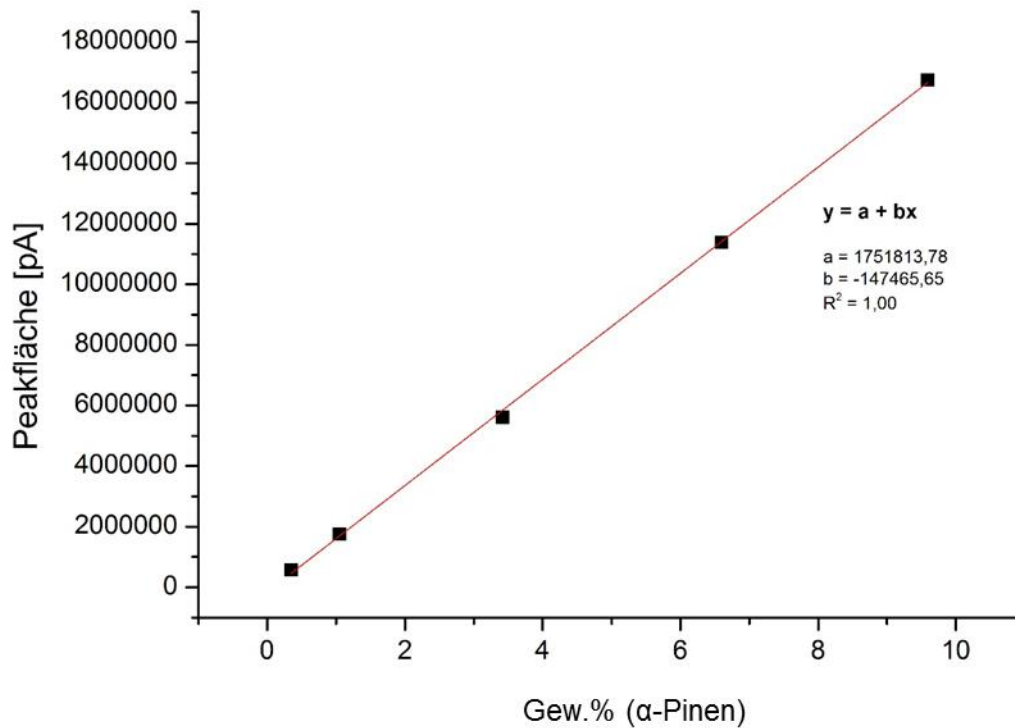


Abbildung 63: Kalibriergerade für unterschiedliche Konzentrationen des Duftstoffes α -Pinen in unpolymerisierten Miniemulsionen.

Auch die Messungen der zu analysierenden Proben wurden mehrfach durchgeführt. Die Konzentration an freiem Duftstoff kann mithilfe des Achsenabschnitts a und der Steigung b der Kalibriergeraden berechnet werden:

$$\text{Gew. \% (Analyt)} = \frac{A(\text{Analyt}) - a}{b}$$

Durch Vergleich dieses Wertes mit der ursprünglichen Konzentration des Kernmaterials in der Miniemulsion kann der verkapselte Anteil in % berechnet werden.

Für die Messungen zur Reaktionskontrolle, d.h. zur Bestimmung des Umsatzes der Monomere während der Polymerisation bzw. zur Bestimmung der Verkapselungseffizienz der Duftstoffe während der Polymerisation, wurde eine 1-Punkt-Kalibrierung durchgeführt. Dafür wurde jeweils die maximal mögliche Peakfläche durch Messung der unpolymerisierten Probe (0 min) ermittelt, und alle anderen Peakflächen (nach x Minuten) wurden mit dieser verglichen.

5.1.2 Bestimmung der Verkapselungseffizienz mittels Gefriertrocknung

Der Feststoffgehalt SC_{FD} wurde gravimetrisch durch Gefriertrocknung bestimmt. Zuvor wurden zwei verschiedene theoretische Feststoffgehalte berechnet. SC_1 (ohne Masse) des Kernmaterials und SC_2 (mit der Masse) des Duftstoffes. Während der Bestimmung des Feststoffgehalts durch Gefriertrocknung bleiben die Kapseln geschlossen und der verkapselte Anteil des Kernmaterials ist im gemessenen Feststoffgehalt SC_{FD} inbegriffen. Der nichtverkapselte Anteil des Kernmaterials verdampft während des Prozesses. Die Konzentration an verkapseltem Kernmaterial (*Gew.%* bzgl. der Miniemulsion) kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\text{Gew. \% (Kernmaterial)} = SC_{FD} - SC_1$$

Durch Vergleich dieses Wertes mit der ursprünglichen Konzentration des Kernmaterials in der Miniemulsion kann der verkapselte Anteil in % berechnet werden.

5.1.3 Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung

Die Partikelgröße wurde durch dynamische Lichtstreuung (DLS) mit einem Nano-Zetasizer der Firma Malvern Instruments bestimmt. Dabei wurde bei 25 °C und einem Winkel von 173° (Rückstreuung) gemessen. Vor der Messung wurden die Proben mit deionisiertem Wasser stark verdünnt (0,01 % Feststoff). Für die DLS-Messungen zum Quellverhalten wurden die Proben nicht mit Wasser, sondern mit entsprechenden Pufferlösungen verdünnt (siehe Kapitel 4.1.3.6).

5.1.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Morphologie der Partikel wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt. Dabei wurden die Proben mit α -Pinen als Kernmaterial mit einem Jeol JEM-1400 Elektronenmikroskop bei -170 °C unter niedriger Bestrahlungsdosis gemessen. Alle anderen Proben wurden mit einem Philips Tecnai 10 Mikroskop untersucht. Vor der Messung wurden

alle Miniemulsionen stark verdünnt (0,01 % Feststoff), gegebenenfalls mit einer NH_3 -Lösung auf einen pH-Wert von 9 gebracht und auf mit Kohlenstoff bedampfte Cu-Grids gegeben. Die nicht mittels Cryo-TEM-Verfahren untersuchten Proben wurden nach Trocknung auf dem Cu-Grid vier Minuten mit RuO_4 bedampft um einen besseren Kontrast zwischen Polymer und Kernmaterial zu erzielen.

5.1.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (Scanning electron microscopy, SEM)-Untersuchungen der Proben mit dem Duftstoff α -Pinen sowie die gehärtete Epoxidmatrix wurden mittels eines Zeiss Gemini 1530 (Carl Zeiss) durchgeführt. Die gehärtete Epoxidmatrix wurde dafür unter Verwendung von flüssigem Stickstoff gebrochen und die Bruchstellen wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Untersuchungen der Kapseln auf Baumwolle sowie die Untersuchungen zu den expandierbaren Kapseln wurden mit einem Nova Nano SEM (FEI) vorgenommen. Vor den Messungen wurden die Miniemulsionen stark verdünnt, gegebenenfalls mit einer NH_3 -Lösung auf einen pH-Wert von 9 gebracht und auf Silizium-Mikroplättchen bei RT getrocknet. Für die Messungen der expandierbaren Kapseln wurde die Trocknung der Proben in einem 150 °C bzw. 180 °C warmen Trockenschrank durchgeführt. Das dient zur temperaturabhängigen Verfolgung der Expansion. Zur Untersuchung der Kapseln auf Baumwollfasern, wurden die Proben auf die Fasern aufgetragen. Dabei wurden die Baumwollfasern in wässrigen Lösungen mit 0,07% Feststoffgehalt der Kapseln und anschließend in Wasser jeweils 24 h gerührt, dann getrocknet und mit Gold bedampft.

5.1.6 Rasterkraftmikroskopie

Die AFM-Messungen wurden an einem Multiode Tuna TR Mikroskop mit dem non-contact mode OMCL-AC160TS-W2 Kantilever der Firma Olympus durchgeführt. Die verdünnte Miniemulsion wurde dabei auf ein Silizium-Mikroplättchen aufgetragen.

5.1.7 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC-Messungen erfolgten an einem Gerät Universal V4.7A von TA Instruments. Die gefriergetrockneten Proben wurden unter N₂-Strom (11 mL/min) in offenen Tiegel mit einer Heizrate von 2 K/min in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 170 °C gemessen.

Die thermische Analyse der Isooctankapseln erfolgte an einer DSC Apparatur der Firma Netzsch (DSC 204 F1 Phoenix). Dafür wurden perforierte, geschlossene Tiegel verwendet. Dabei wurde mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von 24 °C bis 200 °C unter N₂-Strom (250 mL/min) gemessen.

5.1.8 Thermogravimetrische Analyse

Die TGA-Messungen erfolgten an einem Gerät Universal V4.4A von TA Instruments. Die gefriergetrockneten Proben wurden unter N₂ Strom (3L/h) mit einer Heizrate von 20 K/min in einem Temperaturbereich von RT bis 700 °C gemessen.

Die Untersuchungen zum thermischen Verhalten der Isooctankapseln wurden an einem TGA-Gerät der Firma Mettler Toledo durchgeführt, welches mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist. Dabei wurde mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffstrom von 30 °C bis 700 °C gearbeitet. Für die isothermen Messungen wurde zunächst bis zur gewünschten Temperatur geheizt und diese Temperatur anschließend für unterschiedliche Zeiten isotherm gehalten.

5.1.9 Kernspinresonanzspektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DRX Spektrometer aufgenommen. Das jeweilige Lösungsmittel wird bei der Auswertung mit angegeben.

5.1.10 Infrarotspektroskopie

Die IR-Messungen erfolgten an einem Bruker ALPHA FT-IR Spektrometer.

5.1.11 Potentiometrische Titration

Das Neutralisationsverhalten der Proben wurde durch Potentiometrische Titrations mit einer 0,1M Natronlauge titriert. Hierbei wurden die Proben mit destilliertem Wasser auf Feststoffgehalte von 0,9% verdünnt. Die Natronlauge wurde dann mit einer konstanten Rate von 0,05 mL/min unter ständigem Rühren zu getropft, wobei der pH Wert alle 5 s detektiert wurde.

5.1.12 Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Messungen der Oberflächenspannung wurden mit einem Blasendrucktensiometer SITA science Line t60 von der Firma SITA Messtechnik durchgeführt. Die Miniemulsionen wurden 2 h bei RT äquilibriert, wobei jede Minute eine Messung mit durchschnittlicher Blasenlebensdauer von 60 s durchgeführt wurde. Die so erhaltenen Messwerte wurden gemittelt, um die Oberflächenspannung der Miniemulsion mit jeweiliger Tensidkonzentration zu erhalten.

5.2 Duftstoffverkapselung

5.2.1 Herstellung von Miniemulsionen mit Octanal als Kernmaterial

Zur Synthese der Nanokapseln wurde zunächst folgende Synthesevorschrift verwendet: Zur Herstellung der hydrophoben Phase der Miniemulsion wurden 4 g einer Monomermischung bestehend aus MMA (75Gew.%), BMA (10Gew.%), MAA (10Gew.%) und dem Vernetzer TEGDMA (5Gew.%) mit 250 mg HD in 2 g des Duftstoffes gelöst. Zu dieser Mischung wurde der öllösliche Initiator V59 zugegeben. Eine Lösung aus 24 g destilliertem Wasser und 23 mg SDS wurde dann zu der hydrophoben Mischung gegeben und zur Voremulgierung drei Minuten mit einem Ultraturrax (16000 Upm) homogenisiert. Die Miniemulsion wurde anschließend durch Einbringung von hohen Scherkräften mit einem Branson Sonifier 450-D mit 1/2 Zoll-Spitze für 120 s (10 s Puls; 5 s Pause) unter Eiskühlung erzeugt. Anschließend wurde die Miniemulsion in einen 50 mL Rundkolben gegeben und bei 72 °C für 5 h unter Rühren polymerisiert.

5.2.2 Stabilisierung der Miniemulsionen mit verschiedenen Tensiden

Für die Stabilitätstests wurden Miniemulsionen mit unterschiedlichen Tensidkonzentrationen hergestellt. Die wässrige Phase der Miniemulsion wurde dabei schrittweise mit steigenden Konzentrationen an Tensid versetzt, und die Teilchengrößen der Miniemulsionen wurden nach jeder Zugabe mittels Dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Die Ausgangsmiemulsion wurde mit 0,1 Gew.% SDS und CTAB und 0,4 Gew.% Lut AT50 bezüglich der dispersen Phase wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben hergestellt. Auf die Zugabe eines Initiators wurde verzichtet, da für diese Versuche nicht polymerisiert wurde. Nach jeder weiteren Tensidzugabe wurde nochmals 2 min (10 s Puls; 5 s Pause) geschallt. Für CTAB wurden aufgrund der schlechteren Löslichkeit in Wasser einzelne Miniemulsionen mit entsprechenden Tensidkonzentrationen hergestellt, um die Diffusion des Tensids an die Grenzfläche zu gewährleisten.

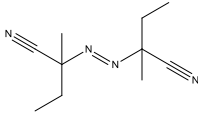
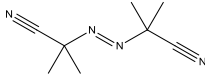
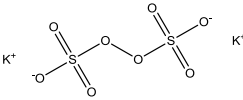
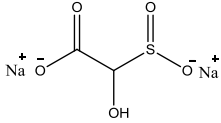
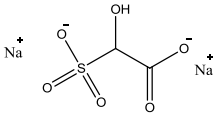
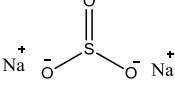
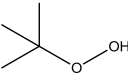
5.2.3 Herstellung von Miniemulsionen mit Cyclohexan als Kernmaterial

Zur Herstellung der Miniemulsionen mit der Modellsubstanz Cyclohexan als Kernmaterial wurde die in Kapitel 5.2.1 beschriebene Synthesevorschrift verwendet. Als Tensid wurde dabei statt SDS das nichtionische Tensid Lutensol AT50 eingesetzt (4,8 Gew.% bezüglich disperse Phase: 300 mg). Zur Optimierung des Rezeptes, wurden jeweils verschiedene Parameter variiert, welche Tabelle 22 entnommen werden können. Im Zuge dieser Versuche wurden außerdem die Gehalte an Cyclohexan variiert. Für die Proben mit 33% Cyclohexan wurden 4 g Monomermischung und 2 g Cyclohexan eingesetzt. Für die Proben mit 50% Cyclohexan wurden jeweils 3 g eingesetzt. Für die öllöslichen Initiatoren V59 und AIBN wurde der Initiator vor Emulgierung in die Ölphase der Miniemulsion gegeben. Für die wasserlöslichen Initiatoren wurden diese erst nach Emulgierung zugegeben. Der Initiator KPS wurde nach Erreichen der Polymerisationstemperatur als Lösung in 2 mL Wasser zugegeben, hierbei wurde statt 24 g Wasser nur 22g zur Herstellung der Tensidlösung verwendet, um den Feststoffgehalt nicht zu ändern. Bei der Initiierung mit dem Redoxpaar (FF6/t-BHP) wurde nach Erreichen der Polymerisationstemperatur zunächst ein Eisenkatalysator $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,02Gew.% bzgl. Monomere) als wässrige Lösung hinzugefügt. Im Anschluss wurden Reduktionsmittel (FF6) sowie das Oxidationsmittel (tBHP) des Redoxpaares ebenfalls als wässrige Lösungen getrennt mittels Perfusor (30 mL/h) zugetropft.

Der Umsatz der Polymerisation wurde durch Bestimmung des Feststoffgehaltes wie folgt ermittelt:

$$U(\%) = \frac{SC_{\text{praktisch}}}{SC_{\text{theoretisch}}} \cdot 100$$

Tabelle 25: Für die Polymerisation der Proben mit Cyclohexan als Kernmaterial verwendete Initiatoren, mit zugehörigen Strukturen und verwendeten Konzentrationen sowie Polymerisationsbedingungen.

Initiator	Struktur	Bemerkung	Gew.% (bzgl. Monomere)
V59		öllöslich $T_{\text{Polymerisation}}: 72\text{ °C}$	1,8
AIBN		öllöslich $T_{\text{Polymerisation}}: 72\text{ °C}$	2,5
KPS		wasserlöslich $T_{\text{Polymerisation}}: 72\text{ °C}$	2
Reduktionsmittel:			
FF6		Redoxsystem wasserlöslich	1
		$T_{\text{Polymerisation}}: 50\text{ °C}$	
Oxidationsmittel:	70% Lsg		
tBHP			3
V59 + KPS	siehe oben	öl- + wasserlöslich	1,5 + 2

5.2.4 Herstellung von Miniemulsionen mit α -Pinen als Kernmaterial

Zur Verkapselung des Duftstoffes α -Pinen wurden Miniemulsionen, wie oben beschrieben, hergestellt. Das Verhältnis Kernmaterial/Monomere wurde für diese und alle weiteren Versuche bei 1/2 gehalten (4 g Mononermischung, 2 g Kernmaterial). Die Monomerzusammensetzung wurde wenn nicht anders angegeben folgendermaßen gewählt: MMA (75 Gew.%), BMA (10 Gew.%), MAA (10 Gew.%), (BDDMA; 5 Gew.%).

Für die Versuche zum Einfluss des Initiators bzw. der Tenside gelten folgende Bedingungen:

Variabler Parameter 1: Initiator (KPS (2 Gew.% bzgl. Monomere), AIBN (2,5 Gew.% bzgl. Monomere) oder FF6/tBHP(1 Gew.%/3 Gew.% bzgl. Monomere)). Dabei wurde das Tensid SDS (0,38 Gew.% bzgl. disperse Phase) verwendet.

Variabler Parameter 2: Tensid (SDS 0,38 Gew.%, Lutensol AT50 4,8 Gew.% bzgl. disperse Phase). Zum Start der Polymerisation wurde hierbei der Initiator KPS (2 Gew.% bzgl. Monomere) verwendet.

Zur Überprüfung des Polymerisationsverlaufes, wurden nach unterschiedlichen Zeiten Aliquote gezogen und mittels Feuchtigkeitmessung wurde der Fettsstoffgehalt bestimmt und der Umsatz der Polymerisation ermittelt. Die Ergebnisse dieser Versuche führten zu folgendem Standardrezept, welches wenn nicht anders angegeben, für alle weiteren Versuche verwendet wurde:

Standardrezept

Zur Herstellung der hydrophoben Phase der Miniemulsion wurden 4 g einer Mononermischung bestehend aus MMA (75 Gew.%), BMA (10 Gew.%), MAA (10 Gew.%) und einem Vernetzer (BDDMA; 5 Gew.%) mit 250 mg HD in 2 g des Duftstoffes gelöst. Eine Lösung aus 22 g destilliertem Wasser und 23 mg SDS wurde dann zu der hydrophoben Mischung gegeben und zur Voremulgierung drei Minuten mit einem Ultraturax (16000 Upm) homogenisiert. Die Miniemulsion wurde dann durch Einbringung von hohen Scherkräften mit einem Branson Sonifier 450-D mit 1/2 Zoll-Spitze für 120 s (10 s Puls; 5 s Pause) unter Eiskühlung erzeugt. Anschließend wurde die Miniemulsion in einen 50 mL Rundkolben gegeben. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur wurde eine Lösung aus 80 mg KPS in 2 mL Wasser zugegeben und 5 h unter Rühren polymerisiert.

Variationen in der Monomierzusammensetzung oder des Kernmaterials können unabhängig von allen anderen Parametern durchgeführt werden und sind in Kapitel 4 jeweils explizit angegeben.

5.2.5 Herstellung von Miniemulsionen mit DMAEMA in der Polymerhülle

Die Miniemulsionen wurden wie im Standardrezept (Kapitel 5.2.4) beschrieben hergestellt. Statt des Monomers MAA wurde hierbei jedoch das Monomer DMAEMA verwendet. Die Versuche zur Stabilisierung mit verschiedenen Tensiden wurden wie in Kapitel 5.2.2 beschrieben, durchgeführt.

Für die Versuchsreihe zur Initiierung der Polymerisation wurden die nichtionischen Tenside Lutensol AT50 und ER40 bzw. eine Mischung aus dem Tensid ER40 (4,6 Gew.% bzgl. disperser Phase) und CTAB (0,19 Gew.% bzgl. disperser Phase) zur Stabilisierung verwendet und wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben durchgeführt. Außerdem wurde der pH-Wert der Proben mittels pH-Elektrode bestimmt.

5.3 Physiko-chemische Untersuchungen zur Verkapselung

5.3.1 Herstellung von Miniemulsionen mit verschiedenen Kernmaterialien

Die Nanokapseln für diese Versuchsreihe wurden nach Anleitung des Standardrezeptes (Kapitel 5.2.4) hergestellt. Zusätzlich wurden Polymethacrylatpartikel ohne Kernmaterial hergestellt. Hierbei wurde die Miniemulsion ebenfalls nach dem Standardrezept hergestellt, wobei die Konzentrationen von Hexadecan und des Tensids SDS aus Stabilitätsgründen auf 375 mg bzw. 51 mg erhöht wurden.

5.3.2 Quellversuche des Acrylats in den Kernmaterialien

Eine definierte Menge der gefriergetrockneten Probe der Polymethacrylatpartikel wurde mit einer definierten Menge des jeweiligen Duftstoffs 96 h mit 600 Upm bei RT geschüttelt. Anschließend wurde 20 min zentrifugiert (4000 Ups), was zu einer Trennung des gequollenen

Polymers vom überstehenden Duftstoff führte. Durch Rückwiegen des abdekantierten, im Duftstoff gequollenen Polymers und durch den Vergleich dieser Masse mit der ursprünglich eingewogenen Masse an Polymerpulver wurde die aufgenommene Masse Duftstoff bestimmt. Diese Masse wurde dann mit der ursprünglich eingesetzten Masse an Duftstoff verglichen und somit das Quellvermögen des jeweiligen Duftstoffs im Polymethacrylat bestimmt. Diese Tests wurden für das Polymer bei dem intrinsischen pH-Wert (pH 2 - 3) sowie für das Polymer bei einem pH-Wert von 9 durchgeführt. Der pH-Wert wurde im zweiten Fall vor der Trocknung durch Zugabe von NaOH auf einen pH-Wert von 9 gebracht.

5.3.3 Bestimmung der Hansen Löslichkeitsparameter des Polymers

100 mg der gefriergetrockneten Probe der Polymethacrylatpartikel wurde in 2 mL des jeweiligen Lösungsmittels (siehe Tabelle 26) gegeben und 24 h mit 600 Upm bei RT geschüttelt. Anschließend wurde 10 min zentrifugiert (4000 Ups) und die Lösungsmittel in gute oder schlechte LM für das untersuchte Copolymer eingeteilt. Waren nach Zentrifugation zwei Phasen zu erkennen, so wurde das LM als schlechtes LM klassifiziert. Für eine Phase des mit LM gequollenen Polymers wurde das LM als gutes LM für das Polymer klassifiziert.

Tabelle 26: Hansen-Löslichkeitsparameter für Lösungsmittel unterschiedlicher chemischer Natur.

LM ^[a]	δ_d [MPa ^{1/2}]	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]	Quellbarkeit Polymethacrylat
Aceton	15,5	10,4	7	ja
1,4-Butandiol	16,6	15,3	21,7	ja
Butylacetat	15,8	3,7	6,3	nein
DMSO	18,4	16,4	10,2	ja
Ethanolamin	17	15,5	21,2	ja
Ethylacetat	15,8	5,3	7,2	nein
Ethylenglykol	17	11	26	ja
Hexan	15,9	0	0	nein
Methanol	15,1	12,3	22,3	ja
MAA	15,8	2,8	10,2	ja
Methylethylketon	16	9	5,1	ja
Methylisobutylketon	15,3	6,1	4,1	nein
1-Octanol	17	3,3	11,9	nein
Propylencarbonat	20	18	4,1	nein
Pyridin	19	8,8	5,9	ja
Toluol	18	1,4	2	nein

^[a] aus dem Buch Hansen Solubility Parameters: A User`s Handbook

5.3.4 Herstellung von Miniemulsionen mit einer Mischung als Kernmaterial

Die Nanokapseln für diese Versuchsreihe wurden nach Anleitung des Standardrezeptes (Kapitel 5.2.4) hergestellt. Die Menge an Kernmaterial wurde dabei auf eine Mischung von zwei Duftstoffen aufgeteilt. So wurden 1/1 Mischungen von α -Pinen mit β -Damascon und von α -Pinen mit Ionon mit jeweils 1 g pro Duftstoff hergestellt.

5.4. Wechselwirkung zwischen Nanokapseln und Baumwollfasern

Zur Untersuchung der Haftbarkeit der Polymethacrylatkapseln auf Baumwollfasern, wurden wässrige Lösungen mit 0,07 Gew.% Kapseln hergestellt. Als Referenz-Proben wurden außerdem Lösungen von Mikrokapseln, sowie von Polystyrol-Partikeln ebenfalls mit Feststoffgehalt von 0,07% hergestellt. Die Baumwollfasern wurden dann 12 h in der Kapsellösung und anschließend 12 h in reinem Wasser gerührt. Nach Trocknung der Baumwollfasern bei RT wurden SEM-Aufnahmen der Tücher gemacht.

5.5. Chemische Barriere: Profragrance-Molekül

5.5.1 Synthese des Profragrance-Moleküls

Schritt 1:

50 g Glycidylmethacrylat, 75 ml dest. Wasser und 0,23 g konzentrierte Schwefelsäure (bzw. 2,3 g 10%ige Schwefelsäure) wurden in einem geschlossenen Kolben 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisation mit 10%-iger NaOH wurde mit Diethylether extrahiert. Das Ether-Extrakt wurde mit dest. Wasser gewaschen, wobei diese wässrige Lösung wieder mit 25 mL Diethylether gewaschen wurde.

Durch Sättigung der wässrigen Phase mit NaCl separierte Glycerylmethacrylat als ölige Schicht über der gesättigten Salzlösung. Das ölige Material wurde in DCM gelöst und die organische Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet, welches daraufhin abfiltriert wurde. Das Produkt wurde durch Abrotation des LM erhalten.

Selbige Prozedur wurde mit der wässrigen Phase, die zuerst mit Ether extrahiert wurde durchgeführt.

Schritt 2:

Das in Schritt 1 erhaltene Glycerylmethacrylat (0.03012 mol) und 0.03012 mol Octanal wurden in Diethylether gelöst. Der saure Katalysator Amberlyst 15 (126 g/mol) und ein Molekularsieb (4Å) wurden hinzugefügt und die Reaktion für 20 h unter Rühren bei RT durchgeführt. Die Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abrotiert, wobei das Produkt als klare Flüssigkeit zurückblieb.

5.5.2 Herstellung von Miniemulsionen mit dem Profragrance in der Hülle

Die Miniemulsion wurde nach Anleitung des Standardrezeptes (Kapitel 5.2.4) hergestellt. Dabei wurde statt des pH-sensitiven Monomers MAA das synthetisierte Profragrance eingesetzt.

5.6. Verkapselung eines Treibmittels

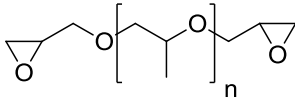
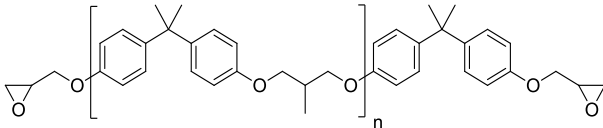
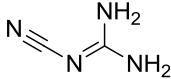
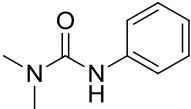
5.6.1 Herstellung von Miniemulsionen mit Isooctan als Kernmaterial

Die Miniemulsionen wurden ebenfalls nach Anleitung des Standardrezeptes (Kapitel 5.2.4) hergestellt. Die Methacrylsäure wurde in diesem Fall nicht zur pH induzierten Freisetzung eingesetzt, sondern um die gewünschten hohen Verkapselungseffizienzen zu erzielen. Die variablen Monomergehalte sind in Tabelle 22 in Kapitel 4.5 angegeben.

5.6.2 Zusammensetzung der Epoxidmatrix

Die Fähigkeit zur Schaumbildung der synthetisierten Isooctankapseln wurde in einem Epoxidharz getestet. Dafür wurde eine Formulierung für das Harz entwickelt, welche bei ca. 150 °C aushärtet. Dabei wurde auf Füllstoffe verzichtet, um für SEM-Messungen Störfaktoren in der Matrix zu verhindern. Die Herausforderung dabei ist, eine zu große Exothermie der Reaktion zu vermeiden. Die entwickelte Formulierung kann Tabelle 27 entnommen werden. Bei der Mischung handelt es sich um eine sehr viskose, fast feste Substanz (bei Raumtemperatur), was eine Dichtebestimmung dieser auch im ungehärteten Zustand ermöglicht, aber leider ein Entgasen vor der Aushärtung erschwert. In Tabelle 27 ist die für das Epoxidharz verwendete Formulierung mit wichtigen Parametern und den dazugehörigen Strukturen angegeben.

Tabelle 27: Für die Epoxidmatrix verwendeten Epoxide und Amine mit M_n , EEW und AHEW. Außerdem sind die Strukturen der Epoxide und der Amine sowie die eingesetzten Verhältnisse angegeben.

Epoxide	Beschreibung	M_n [g/mol]	EEW [g/eq]
DER 732	Propylenglykol-Diepoxydharz	620-660	310-330
Epikote 1002	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-, mit 2,2'- [(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bis(oxirane)	\approx 1300	600-700
Amine	Beschreibung	M_n [g/mol]	AHEW [g/eq]
Dyhard 100SH	Dicyandiamid	84,08	21
Dyhard UR300	Fenuron	164,20	-
Substanz	Struktur	Gew.%	
DER 732 ($n \approx 5$)		83	
Epikote 1002 ($n \approx 9$)		17	
Dicyandiamid		3,85 Gew.% bzgl. Epoxidharz	
Fenuron		10 Gew.% bzgl. Dicyandiamid	

5.6.3 Dichtebestimmung der Epoxidmatrix

Die Dichtebestimmung der Epoxidmatrix wurde mittels einer analytischen Waage welche mit einem Dichteeinbausatz ausgestattet ist durchgeführt. Dafür wurden die Proben zunächst gefriergetrocknet. Anschließend wurden 2,88 Gew.% bzgl der Epoxidmatrix des gefriergetrockneten Pulvers in die Epoxidmatrix homogen untergerührt, was für die jeweiligen Verkapselungseffizienzen 0,62 Gew.% (für 0% BDDMA), 0,64 Gew.% (für 1% BDDMA) und 0,68 Gew.% (für 5% BDDMA) Isooctan entspricht. Diese Epoxidmatrix wurde dann in definierter Geometrie bei 150 °C (20 min), 165 °C (10 min) und 180 °C (10 min) im Ofen ausgehärtet. Die Dichtebestimmung der ausgehärteten Matrix wurde basierend auf dem Archimedischen Prinzip, welches die Verhältnisse zwischen Masse, Volumen und Dichte eines

Festkörpers in einer Flüssigkeit beschreibt, nach DIN Norm (DIN EN ISO 1183-1) durchgeführt. Als Referenz wurde die Dichte der nicht gehärteten Epoxidmatrix inklusive Isooctankapseln bestimmt. Die Differenz der bestimmten Dichten wurde als Dichteverringerng in % angegeben.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt die Synthese von Nanokapseln mit hoher Barriere gegen Diffusion durch die Kapselwand. Hierbei konnten Verkapselungseffizienzen von $> 90\%$ erzielt werden, was für die Verkapselung im Nanometerbereich ungewöhnlich hoch ist. Aufgrund der Größenlimitierung und der drastischen Verkürzung des Diffusionsweges ist eine hohe Barrierefunktion in dieser Größenordnung schwer realisierbar. Hier wurde gezeigt, dass eine hohe Diffusionsbarriere durch Unterdrückung der Wechselwirkungen zwischen Polymer und zu verkapselnder Substanz erreicht werden kann.

Zunächst wurden geeignete Reaktionsbedingungen für die Verkapselung von hochflüchtigen Materialien ermittelt. Dabei sollten verschiedene Anforderungen, wie eine hohe Verkapselungseffizienz und somit eine effektive Diffusionsbarriere der Polymerhülle, eine kontrollierte Freisetzung durch externen Stimulus, sowie eine einstellbare Freisetzungskinetik erfüllt werden. Die besondere Herausforderung war hierbei, diese Anforderungen im Nanometerbereich zu verwirklichen. Durch Einsatz eines Methacrylat-Copolymers mit Methacrylsäure als pH-sensitive Gruppe konnte eine pH-induzierte Freisetzung realisiert werden. Zudem konnten mit den Monomeren Methylmethacrylat und Butylmethacrylat verschiedene Glastemperaturen, sowie verschiedene Hydrophilien der Polymerhülle eingestellt werden. Eine hohe Hydrophilie (hoher Anteil MMA und MAA) sowie eine hohe Glastemperatur der Polymerhülle wurden als geeignet zur Verkapselung für die hoch volatile Komponente α -Pinen identifiziert, was in erster Linie mittels Headspace-Gaschromatographie bestimmt wurde. Das entwickelte System weist eine Sensitivität zum pH-Wert sowie zur Temperatur der Umgebung auf, was eine Freisetzung über zwei verschiedene externe Anreize zulässt. Die Freisetzung wird hierbei durch die Glastemperatur des Polymers beeinflusst. Die Konzentration der Säure im Polymer steuert die Freisetzung über den pH-Wert. Ein weiterer Parameter, der als ausschlaggebend für die Freisetzungskinetik identifiziert wurde, ist die Vernetzungsdichte der Polymerhülle. Es konnte kein Einfluss des Vernetzers auf die Barrierefunktion der Kapseln beobachtet werden, sehr wohl jedoch auf die Freisetzungskinetik. Eine hochvernetzte Hülle führt zur Verzögerung der Freisetzung. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass die Methacrylsäure im gegebenen Polymersystem mehrere Funktionen einnimmt. Zum einen gewährleistet die Anwesenheit der MAA eine hohe Barrierefunktion der Polymerhülle durch verminderte Wechselwirkungen zwischen der verkapselten Substanz und dem Hüllenmaterial. Dabei dient die Methacrylsäure

zur Erhöhung der Hydrophilie und der Polarität der Polymerhülle. Des Weiteren dient sie als pH-sensitive Gruppe, wobei eine pH-Wert-Änderung zur Freisetzung des Kernmaterials führt. Versuche zur Wechselwirkung der Kapseln mit Baumwollfasern ergaben zudem, dass eine gute Haftung der Kapseln durch die mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den MAA-Gruppen der Kapseln und den OH-Gruppen der Cellulose gegeben ist. Die in dieser Arbeit entwickelten Nanokapseln mit hoher Diffusionsbarriere und gezielter Freisetzung sind in vielen Applikationen denkbar. So ist zum Beispiel der Einsatz von Duftnanokapseln in der Waschmittelindustrie aufgrund ihrer pH-sensitiven Hülle denkbar. Der Einsatz dieser Kapseln ist jedoch nicht auf Duftstoffe beschränkt, sondern lässt grundsätzlich die Verkapselung einer Vielzahl von hydrophoben Aktivstoffen, wie Initiatoren, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, sowie Treibmittel, etc. zu.

In einem weiteren Kapitel dieser Arbeit wurde die Synthese eines Profragrance-Monomers aus Glycerylmethacrylat und Octanal gezeigt. Das entstandene Monomer bindet den Duftstoff Octanal chemisch durch eine Acetalbildung, welcher durch Hydrolyse wieder abgespalten werden kann. In gebundener Form ist dieses Monomer eher hydrophob, wohingegen eine Abspaltung des Aldehyds die OH-Gruppen des Glycerylmethacrylats zurücklässt. Hierbei wird ein relativ hydrophiles, wasserlösliches Monomer zurückgelassen. Es wurde gezeigt, dass dieses Monomer in die Polymerhülle einpolymerisiert werden kann. Im verwendeten Beispiel hinderte jedoch die fehlende Fähigkeit des Acetals zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine hohe Verkapselungseffizienz für den Duftstoff α -Pinen. Dennoch kann dieses Monomer als funktionales Monomer zur Synthese von stimulus-responsiven Polymeren eingesetzt werden.

Nach erfolgreicher Synthese von Nanokapseln mit hoher Barrierewirkung für den Duftstoff α -Pinen wurden physiko-chemische Untersuchungen zur Verkapselung unterschiedlicher Materialien durchgeführt. Zur Erklärung der Verkapselungseffizienzen wurde das Flory-Huggins Model für Polymerlöslichkeiten herangezogen. Dabei wurde ein Zusammenhang des Löslichkeitsparameters χ und dem Löslichkeitskoeffizienten S , und somit der Permeabilität P hergestellt. Dieser wurde zur Beschreibung der Barriereigenschaften von Polymeren herangezogen. Eine Quantifizierung des Wechselwirkungsparameters χ wurde wiederum über die Hansen Löslichkeitsparameter realisiert.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkungen zwischen Polymer und dem zu verkapselnden Material fundamental für die Barriere der Polymerhülle von Nanokap-

seln sind. Zunächst kann eine Kern-Schale-Struktur der Partikel durch unterdrückte Wechselwirkungen (was durch einen möglichst großen Unterschied der Löslichkeitsparameter gegeben ist) erreicht werden. In dem untersuchten Polymersystem erwies sich der Parameter für Wasserstoffbrückenbindungen als ausschlaggebender Faktor für die Verkapselung. Diese Eigenschaft lässt sich dabei hauptsächlich auf die Methacrylsäure im System zurückführen, die durch ihre chemische Struktur in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Die Untersuchung zur Verkapselung als Funktion der Löslichkeitsparameter zeigte einen linearen Zusammenhang zwischen der Verkapselungseffizienz und dem Hansen-Löslichkeitsparameter für Wasserstoffbrückenbindungen. Die aufgezeigten Abhängigkeiten machen es nun möglich, Verkapselungseffizienzen bzw. die Möglichkeit zur Verkapselung einer beliebigen Substanz vorherzusagen. Diese Zusammenhänge können genutzt werden, um unzählige „Trial and Error“-Versuche zur Verkapselung einer beliebigen Substanz zu ersetzen. So kann durch Verwendung der in dieser Arbeit entwickelten Gleichung die Verkapselungseffizienz für jede beliebige Substanz in einem gegebenen Polymersystem berechnet werden.

In dieser Arbeit wurde zudem gezeigt, dass Nanokapseln mit hoher Barriereeigenschaft als expandierende Nanokapseln eingesetzt werden können. Um diese Eigenschaft zu zeigen, wurde die Verkapselung des Treibmittels Isooctan beschrieben. Hierbei konnte die Vernetzungsdichte der Kapseln als grundlegendes Kriterium für die Freisetzung des Treibmittels und für die Expansionsfähigkeit der Kapseln identifiziert werden. DSC- und TGA-Messungen bzw. Dichtebestimmung einer Epoxidmatrix wurden zur Charakterisierung der Expansionsfähigkeit eingesetzt.

Die Verkapselung eines Treibmittels und die Verwendung dieser Kapseln als expandierende Nanokapseln zeigen die vielseitige Verwendbarkeit der entwickelten Barriere-Nanokapseln.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit zum ersten Mal die Synthese von Nanokapseln mit ungewöhnlich hohen Verkapselungseffizienzen und hoher Diffusionsbarriere. Diese Ergebnisse können als Grundlage für weitere Arbeiten in der Forschung, als auch in der chemischen Industrie genutzt werden. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten wurden in dieser Arbeit bereits angedeutet. So ist neben dem Einsatz der Barriere-Nanokapseln für Duftstoffe oder als Expansionsmittel noch eine große Vielzahl anderer Anwendungen denkbar.

7. Verwendete Materialien

Chemikalie	Anbieter/Hersteller	Reinheit
Aceton	Sigma-Aldrich	≥ 99%
ADEKA REASOAP ER40 (ER40)	Adeka	k. A.
Amberlyst 15	Sigma-Aldrich	k. A.
Ammoniumperoxodisulfat (APS)	Merck	≥ 99%
2,2'-Azobis(2-Methylbutyronitril) (V59)	Wako	k. A.
2,2'-Azobis(2-Methylpropionitril) (AIBN)	Wako	k. A.
Brüggolit FF6	Brüggemann Chemicals	k. A.
1,4-Butandiol	Sigma-Aldrich	≥ 99%
1,4-Butandioldimethacrylat (BDDMA)	Sigma-Aldrich	95%
Butylacetat	Acros	> 95 %
Butylmethacrylat (BMA)	Merck	≥ 99% stab.
Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	Alf Aesar	98 %
Citronellal	HFC*	k. A.
Citronellol	HFC	k. A.
Cyclohexan	Roth	≥ 99,9%
α-Damascon	HFC	k. A.
β-Damascon	HFC	k. A.
DER 732	Dow	k. A.
Dichlormethan	Roth	≥ 99,9%
Dicyandiamid	Alz Chem	> 95 %
Diethylether	Applichem	k. A.
Dihydromyrcenol	HFC	k. A.
N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA)	Sigma-Aldrich	≥ 97,5% stab.
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Roth	≥ 99%
Epikote 1002	RESOLUTION Performance Products	Perfor- k. A.

Vewendete Materialien

Ethanolamin	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Ethylacetat	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Ethylenglykol	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Fenuron	Alz Chem	> 98 %
Geraniol	HFC	k. A.
Glycidylmethacrylat	Sigma-Aldrich	≥ 96,5% stab.
Hexadecan	Merck	≥ 99%
Hexan	Sigma-Aldrich	≥ 95%
Hexenol	HFC	k. A.
Ionon	HFC	k. A.
Isooctan	Roth	≥ 99,5%
Kaliumperoxodisulfat (KPS)	Merck	k. A.
Lilial	HFC	k. A.
Lutensol AT50	BASF	k. A.
Methacrylsäure (MAA)	Acros	99,5% stab.
Methanol	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Methylethylketon	Roth	≥ 99%
Methylisobutylketon	Acros	≥ 95%
Methylmethacrylat (MMA)	Merck	≥ 99% stab.
Molekularsieb 4 Å	Roth	k. A.
Natriumdodecylsulfat (SDS)	Lancaster	99%
Natriumhydrogencarbonat (NaHCO ₃)	Roth	≥ 99,5%
Natronlauge 1M	Roth	≥ 99%
Octanal	HFC	k. A.
Octanol	Sigma-Aldrich	≥ 99%
α-Pinen	HFC	k. A.
Propylencarbonat	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Pyridin	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	Merck	96 %
Tetraethylglykoldimethacrylat (TEGDMA)	Sigma-Aldrich	≥ 90%

Vewendete Materialien

Toluol	Sigma-Aldrich	≥ 99%
--------	---------------	-------

* HFC: Henkel Fragrance Center

8. Abkürzungen und Symbole

8.1 Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
AIBN	Azoisobutyronitril
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BDDMA	Butandioldimethacrylat
BMA	Butylmethacrylat
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (critical micellization concentration)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
Dest. Wasser	Destilliertes Wasser
DLS	Dynamische Lichtstreuung (Dynamic Light Scattering)
DMAEMA	N,N'-Dimethylaminoethylmethacrylat
EE	Verkapselungseffizienz (encapsulation Efficiency)
EE _{FD}	Verkapselungseffizienz durch Gefriertrocknung bestimmt
EE _{HS-GC}	Verkapselungseffizienz durch Headspace-Gaschromatographie bestimmt
ER 40	Adeka Reasoap ER Series
FF6/t-BHP	Redoxinitiator-Paar (FF6 und t-BHP)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
H-Brücken	Wasserstoffbrücken
HD	Hexadecan
HSP	Hansen Löslichkeitsparameter (Hansen Solubility Parameter)
IR	Infrarotspektroskopie
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LM	Lösungsmittel
Lut AT50	Lutensol AT50
MAA	Methacrylsäure
MMA	Methylmethacrylat

NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
RT	Raumtemperatur
SC _{1theor}	Feststoffgehalt 1 (berechnet ohne m _{Kernmaterial}) (Solid Content)
SC _{FD}	Feststoffgehalt durch Gefriertrocknung (Freeze drying) bestimmt
SC _{2theor}	Feststoffgehalt 2 (berechnet inklusive m _{Kernmaterial})
SC _{HS-GC}	Feststoffgehalt durch Headspace-GC messungen bestimmt
SDS	Natriumdodecylsulfat (Sodiumdodecylsulfate)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (Scanning electron microscopy)
TEGDMA	Tetraethylglykoldimethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T _g	Glastemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
U	Umsatz
Upm	Umdrehungen pro Minute
Ups	Umdrehungen pro Sekunde
V-59	2,2'-Azobis(2-Methylbutyronitril)
Gew.%	Gewichtsprozent

8.2 Symbole

<i>A</i>	Peakfläche
<i>c₀</i>	Anfangskonzentration
<i>c_G</i>	Konzentration Analyt in der Gasphase
<i>c_P</i>	Konzentration Analyt in der Probe
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
<i>k_B</i>	Boltzmann Konstante
<i>r_{Kap}</i>	Radius der Kapillare

r_h	Hydrodynamischer Radius
R_0	Wechselwirkungsradius
RED	Relative Energiedifferenz
T	Temperatur
T_{onset}	Temperatur (Beginn des Peaks)
t_R	Retentionszeit
p	Druck
V_G	Volumen der Gasphase
V_{NaOH}	Volumen (NaOH)
V_P	Probenvolumen
α	Neutralisationsgrad
δ_d	Hansen Löslichkeitsparameter für Dispersionskräfte
δ_h	Hansen Löslichkeitsparameter für Wasserstoffbrückenbindungen
δ_p	Hansen Löslichkeitsparameter für dipolare intermolekulare Kräfte
δ_t	Gesamter Hansen Löslichkeitsparameter
χ	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
η	dynamische Viskosität
γ	Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung
ΔG	Freie Energiedifferenz
ΔH	Enthalpiedifferenz
ϕ	Volumenbruch
\tilde{u}	Wellenzahl

9. Literatur

- [1] M. Shipley, M. Ennis, A. Puche, in *Neuroscience in Medicine* (Ed.: P. M. Conn), Humana Press, **2003**, pp. 579-593.
- [2] S. Firestein, How the olfactory system makes sense of scents, *Nature* **2001**, *413*, 211-218.
- [3] T. Engen, Remembering Odors and Their Names, *American Scientist* **1987**, *75*, 497-503.
- [4] B. Schilling, R. Kaiser, A. Natsch, M. Gautschi, Investigation of odors in the fragrance industry, *Chemoecology* **2010**, *20*, 135-147.
- [5] A. Herrmann, Controlled Release of Volatiles under Mild Reaction Conditions: From Nature to Everyday Products, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5836-5863.
- [6] T. Tree-udom, S. P. Wanichwecharungruang, J. Seemork, S. Arayachukeat, Fragrant chitosan nanospheres: Controlled release systems with physical and chemical barriers, *Carbohydrate Polymers* **2011**, *86*, 1602-1609.
- [7] K. Hong, S. Park, Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *58*, 128-131.
- [8] H. Y. Lee, S. J. Lee, I. W. Cheong, J. H. Kim, Microencapsulation of fragrant oil via in situ polymerization: effects of pH and melamine-formaldehyde molar ratio, *Journal of Microencapsulation* **2002**, *19*, 559-569.
- [9] P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, Odds and Trends: Recent Developments in the Chemistry of Odorants, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2980-3010.
- [10] B. Levrand, Y. Ruff, J.-M. Lehn, A. Herrmann, Controlled release of volatile aldehydes and ketones by reversible hydrazone formation - "classical" profragrances are getting dynamic, *Chemical Communications* **2006**, 2965-2967.
- [11] J.-S. Hwang, J.-N. Kim, Y.-J. Wee, J.-S. Yun, H.-G. Jang, S.-H. Kim, H.-W. Ryu, Preparation and characterization of melamine-formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **2006**, *11*, 332-336.
- [12] S. N. Rodrigues, I. M. Martins, I. P. Fernandes, P. B. Gomes, V. G. Mata, M. F. Barreiro, A. E. Rodrigues, Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application, *Chemical Engineering Journal* **2009**, *149*, 463-472.

- [13] S. N. Rodrigues, I. Fernandes, I. M. Martins, V. G. Mata, F. Barreiro, A. E. Rodrigues, Microencapsulation of Limonene for Textile Application, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 4142-4147.
- [14] P. Monllor, M. A. Bonet, F. Cases, Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics, *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 2481-2490.
- [15] A. V. Sadovoy, M. V. Lomova, M. N. Antipina, N. A. Braun, G. B. Sukhorukov, M. V. Kiryukhin, Layer-by-Layer Assembled Multilayer Shells for Encapsulation and Release of Fragrance, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 8948-8954.
- [16] P. Lertsutthiwong, K. Noomun, N. Jongaroonngamsang, P. Rojsitthisak, U. Nimmannit, Preparation of alginate nanocapsules containing turmeric oil, *Carbohydrate Polymers* **2008**, *74*, 209-214.
- [17] G. Kreuzer, C. Ternat, T. Q. Nguyen, C. J. G. Plummer, J.-A. E. Månson, V. Castelletto, I. W. Hamley, F. Sun, S. S. Sheiko, A. Herrmann, L. Ouali, H. Sommer, W. Fieber, M. I. Velazco, H.-A. Klok, Water-Soluble, Unimolecular Containers Based on Amphiphilic Multiarm Star Block Copolymers, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4507-4516.
- [18] S. Theisinger, K. Schoeller, B. Osborn, M. Sarkar, K. Landfester, Encapsulation of a Fragrance via Miniemulsion Polymerization for Temperature-Controlled Release, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 411-420.
- [19] D. G. Shchukin, H. Mohwald, Smart nanocontainers as depot media for feedback active coatings, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 8730-8739.
- [20] B. J. Blaiszik, N. R. Sottos, S. R. White, Nanocapsules for self-healing materials, *Composites Science and Technology* **2008**, *68*, 978-986.
- [21] D. V. Andreeva, D. Fix, H. Mohwald, D. G. Shchukin, Self-Healing Anticorrosion Coatings Based on pH-Sensitive Polyelectrolyte/Inhibitor Sandwichlike Nanostructures, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2789-2794.
- [22] L.-P. Lv, Y. Zhao, N. Vilbrandt, M. Gallei, A. Vimalanandan, M. Rohwerder, K. Landfester, D. Crespy, Redox Responsive Release of Hydrophobic Self-Healing Agents from Polyaniline Capsules, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14198-14205.
- [23] J. Kreuter, Nanoparticle-based drug delivery systems, *Journal of Controlled Release* **1991**, *16*, 169-176.

- [24] X.-C. Yang, B. Samanta, S. S. Agasti, Y. Jeong, Z.-J. Zhu, S. Rana, O. R. Miranda, V. M. Rotello, Drug Delivery Using Nanoparticle-Stabilized Nanocapsules, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 477-481.
- [25] E. Kim, D. Kim, H. Jung, J. Lee, S. Paul, N. Selvapalam, Y. Yang, N. Lim, C. G. Park, K. Kim, Facile, Template-Free Synthesis of Stimuli-Responsive Polymer Nanocapsules for Targeted Drug Delivery, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 4507-4510.
- [26] M. Motornov, Y. Roiter, I. Tokarev, S. Minko, Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 174-211.
- [27] D. Klinger, Mainz (Mainz), **2011**.
- [28] A. P. Esser-Kahn, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, Triggered Release from Polymer Capsules, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5539-5553.
- [29] E.-M. Rosenbauer, M. Wagner, A. Musyanovych, K. Landfester, Controlled Release from Polyurethane Nanocapsules via pH-, UV-Light- or Temperature-Induced Stimuli, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5083-5093.
- [30] W. Sliwka, Microencapsulation, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 539-550.
- [31] N. Yamazaki, Y.-Z. Du, M. Nagai, S. Omi, Preparation of polyepoxide microcapsule via interfacial polyaddition reaction in W/O and O/W emulsion systems, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2003**, *29*, 159-169.
- [32] H. N. Yow, A. F. Routh, Formation of liquid core-polymer shell microcapsules, *Soft Matter* **2006**, *2*, 940-949.
- [33] D. V. Andreeva, D. A. Gorin, D. G. Shchukin, G. B. Sukhorukov, Magnetic Microcapsules with Low Permeable Polypyrrole Skin Layer, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 931-936.
- [34] C. S. Peyratout, L. Dähne, Tailor-Made Polyelectrolyte Microcapsules: From Multilayers to Smart Containers, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3762-3783.
- [35] W. Meier, Polymer nanocapsules, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 295-303.
- [36] C. E. Mora-Huertas, H. Fessi, A. Elaissari, Polymer-based nanocapsules for drug delivery, *Int. J. Pharm.* **2010**, *385*, 113-142.
- [37] A. J. P. van Zyl, R. D. Sanderson, D. de Wet-Roos, B. Klumperman, Core/Shell Particles Containing Liquid Cores: Morphology Prediction, Synthesis, and Characterization, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8621-8629.

- [38] P. B. Zetterlund, Y. Saka, M. Okubo, Gelation and Hollow Particle Formation in Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Miniemulsion, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 140-149.
- [39] C. Scott, D. Wu, C.-C. Ho, C. C. Co, Liquid-Core Capsules via Interfacial Polymerization: A Free-Radical Analogy of the Nylon Rope Trick, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4160-4161.
- [40] N. Steiert, K. Landfester, Encapsulation of Organic Pigment Particles Via Miniemulsion Polymerization, *Macromolecular Materials and Engineering* **2007**, *292*, 1111-1125.
- [41] S. Lelu, C. Novat, C. Graillat, A. Guyot, E. Bourgeat-Lami, Encapsulation of an organic phthalocyanine blue pigment into polystyrene latex particles using a miniemulsion polymerization process, *Polymer International* **2003**, *52*, 542-547.
- [42] B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization, *Macromolecular Symposia* **2000**, *155*, 181-198.
- [43] K. Landfester, C. Weiss, in *Modern Techniques for Nano- and Microreactors/-reactions*, Vol. 229 (Ed.: F. Caruso), Springer Berlin Heidelberg, **2010**, pp. 1-49.
- [44] K. Landfester, Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4488-4507.
- [45] K. Landfester, Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions, *Annual Review of Materials Research* **2006**, *36*, 231-279.
- [46] F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. P. Russum, A. Butté, K. Fontenot, Vol. 175 (Ed.: M. Okubo), Springer Berlin / Heidelberg, **2005**, pp. 129-255.
- [47] J. M. Asua, Miniemulsion polymerization, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 1283-1346.
- [48] J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, *11*, 503-513.
- [49] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222-5228.
- [50] Z. Cao, U. Ziener, A Versatile Technique to Fabricate Capsules: Miniemulsion, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 30-38.
- [51] A. Dundua, K. Landfester, A. Taden, Facile synthesis of tunable alkali soluble latexes, *Polymer* **2014**, *55*, 3543-3550.

- [52] K. Landfester, Polyreactions in Miniemulsions, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22, 896-936.
- [53] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, K. van Nes, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Elsevier Publishing Company, **1948**.
- [54] D. H. Napper, Colloid Stability, *Product R&D* **1970**, 9, 467-477.
- [55] N. Vogel, C. K. Weiss, K. Landfester, From soft to hard: the generation of functional and complex colloidal monolayers for nanolithography, *Soft Matter* **2012**, 8, 4044-4061.
- [56] K. Landfester, Recent developments in miniemulsions — formation and stability mechanisms, *Macromolecular Symposia* **2000**, 150, 171-178.
- [57] K. Landfester, The Generation of Nanoparticles, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 765-768.
- [58] G. Odian, in *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**, pp. 729-788.
- [59] R. O. Ebewele, *Polymer Science and Technology*, Taylor & Francis, **2000**.
- [60] G. Odian, in *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**, pp. 198-349.
- [61] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua, J. R. Leiza, Redox initiator systems for emulsion polymerization of acrylates, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, 2917-2927.
- [62] A. S. Sarac, Redox polymerization, *Progress in Polymer Science* **1999**, 24, 1149-1204.
- [63] G. Arzamendi, J. C. De la Cal, J. M. Asua, Optimal monomer addition policies for composition control of emulsion terpolymers, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1992**, 194, 47-64.
- [64] <http://gestis.itrust.de>.
- [65] H. Greim, in *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2002**.
- [66] P. T. L. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, CRC Press, Florida, **2007**.
- [67] J. G. Tsavalas, D. C. Sundberg, Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers, *Langmuir* **2010**, 26, 6960-6966.
- [68] Y. Luo, X. Zhou, Nanoencapsulation of a hydrophobic compound by a miniemulsion polymerization process, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 2145-2154.

- [69] D. C. Sundberg, A. P. Casassa, J. Pantazopoulos, M. R. Muscato, B. Kronberg, J. Berg, Morphology development of polymeric microparticles in aqueous dispersions. I. Thermodynamic considerations, *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *41*, 1425-1442.
- [70] L. J. Gonzalez-Ortiz, J. M. Asua, Development of Particle Morphology in Emulsion Polymerization. 1. Cluster Dynamics, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3135-3145.
- [71] D. Schmaljohann, Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, *58*, 1655-1670.
- [72] E. Fleige, M. A. Quadir, R. Haag, Stimuli-responsive polymeric nanocarriers for the controlled transport of active compounds: Concepts and applications, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2012**, *64*, 866-884.
- [73] M. Sauer, D. Streich, W. Meier, pH-Sensitive Nanocontainers, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1649-1651.
- [74] M. Sauer, W. Meier, Responsive nanocapsules, *Chemical Communications* **2001**, 55-56.
- [75] X. Huang, D. Appelhans, P. Formanek, F. Simon, B. Voit, Tailored Synthesis of Intelligent Polymer Nanocapsules: An Investigation of Controlled Permeability and pH-Dependent Degradability, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9718-9726.
- [76] S. Kim, Y. Bae, T. Okano, Hydrogels: Swelling, Drug Loading, and Release, *Pharm Res* **1992**, *9*, 283-290.
- [77] P. Gupta, K. Vermani, S. Garg, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Drug Discovery Today* **2002**, *7*, 569-579.
- [78] S. Seiffert, Sensitive microgels as model colloids and microcapsules, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52*, 435-449.
- [79] D. Jagadeesan, I. Nasimova, I. Gourevich, S. Starodubtsev, E. Kumacheva, Microgels for the Encapsulation and Stimulus-Responsive Release of Molecules with Distinct Polarities, *Macromolecular Bioscience* **2011**, *11*, 889-896.
- [80] H. Dai, Q. Chen, H. Qin, Y. Guan, D. Shen, Y. Hua, Y. Tang, J. Xu, A Temperature-Responsive Copolymer Hydrogel in Controlled Drug Delivery, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6584-6589.
- [81] Y. Qiu, K. Park, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, *53*, 321-339.
- [82] J. Feng, M. A. Winnik, Effect of Water on Polymer Diffusion in Latex Films, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4324-4331.

- [83] J. Yao, P. Ravi, K. C. Tam, L. H. Gan, Association behavior of poly(methyl methacrylate-b-methacrylic acid-b-methyl methacrylate) in aqueous medium, *Polymer* **2004**, *45*, 2781-2791.
- [84] M. Mandel, J. Leyte, M. Stadhouders, The Conformational Transition of Poly(methacrylic acid) in Solution, *The Journal of Physical Chemistry* **1967**, *71*, 603-612.
- [85] C. Sawaryn, K. Landfester, A. Taden, Advanced chemically induced phase separation in thermosets: Polybenzoxazines toughened with multifunctional thermoplastic main-chain benzoxazine prepolymers, *Polymer* **2011**, *52*, 3277-3287.
- [86] T. Inoue, Reaction-induced phase decomposition in polymer blends, *Progress in Polymer Science* **1995**, *20*, 119-153.
- [87] K. Luo, The morphology and dynamics of polymerization-induced phase separation, *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 1499-1505.
- [88] H. W. D. Fennell Evans, *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet, Vol. 2*, Wiley-VCH, **1999**.
- [89] W. Hu, in *Polymer Physics*, Springer Vienna, **2013**, pp. 147-166.
- [90] P. J. Flory, Thermodynamics of High Polymer Solutions, *The Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 51-61.
- [91] J. Fried, *Polymer Science and Technology*, Pearson Education, **2003**.
- [92] E. A. Grulke, in *The Wiley Database of Polymer Properties*, John Wiley & Sons, Inc., **2003**.
- [93] J. D. PORTER, The Solubility of Nonelectrolytes. 3rd ed. Joel H. Hildebrand and Robert L. Scott. New York: Reinhold, 1950. 488 pp. \$10.00, *Science* **1951**, *113*, 450-451.
- [94] J. Bicerano, *Prediction of polymer properties*, CRC Press, **2002**.
- [95] J. Burke, *Solubility Parameters: Theory and Application*, Oakland Museum of California, **1984**.
- [96] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters A User`s Handbook, Vol. 2*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2007**.
- [97] C. M. Hansen, The three-dimensional solubility parameter-key to paint component affinities: solvents, plasticizers, polymers, and resins. II. Dyes, emulsifiers, mutual solubility and compatibility, and pigments. III. Independent calculation of the parameter components, *Journal of paint technology* **1967**, *39*, 505-510.

- [98] P. DeLassus, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [99] G. Maier, Gas Separation with Polymer Membranes, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2960-2974.
- [100] M. Klopffer, H., B. Flaconneche, Transport de molécules gazeuses dans les polymères : revue bibliographique, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2001**, *56*, 223-244.
- [101] H. Odani, T. Uyeda, Theories of Sorption and Transport in Polymer Membrane, *Polym J* **1991**, *23*, 467-479.
- [102] J. Crank, G. S. Park, Editoers, *Diffusion in Polymers*, Academic, **1986**.
- [103] S. A. Stern, J. Fried, in *Physical Properties of Polymers Handbook* (Ed.: J. Mark), Springer New York, **2007**, pp. 1033-1047.
- [104] D. Feldman, Polymer Barrier Films, *Journal of Polymers and the Environment* **2001**, *9*, 49-55.
- [105] M. Salame, S. Steingiser, Barrier Polymers, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1977**, *8*, 155-175.
- [106] E. Cussler, Diffusion barriers, *Diffusion Fundamentals* **2007**, *6*, 1-12.
- [107] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern, Vol. 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [108] L. S. E. B. Kolb, *Static Headspace-Gas Chromatography Theory and Practice*, New York, **1997**.
- [109] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*, Courier Dover Publications, **2000**.
- [110] R. Pecora, *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*, Springer, **1985**.
- [111] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission electron microscopy: physics of image formation, Vol. 36*, Springer, **2008**.
- [112] D. T. Grubb, Radiation damage and electron microscopy of organic polymers, *J Mater Sci* **1974**, *9*, 1715-1736.
- [113] A. Uhl, J. Bendig, J. Leistner, U. Jagdhold, L. Bauch, M. Böttcher, Nonstatistical degradation and development characteristics of poly(methylmethacrylate) based resists during electron beam exposure, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1998**, *16*, 2968-2973.

- [114] J. Kuntsche, J. C. Horst, H. Bunjes, Cryogenic transmission electron microscopy (cryo-TEM) for studying the morphology of colloidal drug delivery systems, *International Journal of Pharmaceutics* **2011**, *417*, 120-137.
- [115] J. S. Trent, J. I. Scheinbeim, P. R. Couchman, Ruthenium tetroxide staining of polymers for electron microscopy, *Macromolecules* **1983**, *16*, 589-598.
- [116] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer, **2003**.
- [117] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, Springer, **2003**.
- [118] <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [119] J. D. Morgan, K. M. Lusvardi, E. W. Kaler, Kinetics and Mechanism of Microemulsion Polymerization of Hexyl Methacrylate, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1897-1905.
- [120] J. G. Tsavalas, D. C. Sundberg, Hydroplasticization of polymers: model predictions and application to emulsion polymers, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 6960-6966.
- [121] <http://www.spezialmonomere.basf.com/portal/streamer?fid=235729>.
- [122] A. R. Mahdavian, Y. G. Jeddi, H. Salehi-Mobarakeh, Preparation of latexes based on amine-modified acrylic nanoparticles via seeded emulsion and miniemulsion polymerization, *Advances in Polymer Technology* **2011**, *30*, 276-285.
- [123] O. J. Cayre, N. Chagneux, S. Biggs, Stimulus responsive core-shell nanoparticles: synthesis and applications of polymer based aqueous systems, *Soft Matter* **2011**, *7*, 2211-2234.
- [124] S. H. Cho, M. S. Jhon, S. H. Yuk, H. B. Lee, Temperature-induced phase transition of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-acrylamide), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1997**, *35*, 595-598.
- [125] S. Torza, S. G. Mason, Three-phase interactions in shear and electrical fields, *Journal of Colloid and Interface Science* **1970**, *33*, 67-83.
- [126] P. van de Wetering, N. J. Zuidam, M. J. van Steenbergen, O. A. G. J. van der Houwen, W. J. M. Underberg, W. E. Hennink, A Mechanistic Study of the Hydrolytic Stability of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate), *Macromolecules* **1998**, *31*, 8063-8068.
- [127] P. Lu, Y.-L. Hsieh, Cellulose nanocrystal-filled poly (acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 415604.

- [128] R. A. Mangazbaeva, G. A. Mun, Z. S. Nurkeeva, V. V. Khutoryanskiy, Interpolymer complexes of hydroxypropylmethylcellulose with polycarboxylic acids in aqueous solutions, *Polymer International* **2006**, *55*, 668-674.
- [129] Q. Liao, Q. Shao, G. Qiu, X. Lu, Methacrylic acid-triggered phase transition behavior of thermosensitive hydroxypropylcellulose, *Carbohydrate Polymers* **2012**, *89*, 1301-1304.
- [130] Y. Guan, Y. Zhang, T. Zhou, S. Zhou, Stability of hydrogen-bonded hydroxypropylcellulose/poly (acrylic acid) microcapsules in aqueous solutions, *Soft Matter* **2009**, *5*, 842-849.
- [131] R. Sofia Nogueira, University of Porto (Porto), **2010**.
- [132] Y. Lee, S. Y. Park, C. Kim, T. G. Park, Thermally triggered intracellular explosion of volume transition nanogels for necrotic cell death, *Journal of Controlled Release* **2009**, *135*, 89-95.
- [133] D. Klemperer, K. C. Frisch, *Handbook of polymeric foams and foam technology*, Hanser Munich etc., **1991**.
- [134] J. Štěpek, H. Daoust, in *Additives for Plastics, Vol. 5*, Springer New York, **1983**, pp. 112-123.
- [135] H. Weber, I. De Grave, E. Röhrli, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [136] M. Tomalino, G. Bianchini, Heat-expandable microspheres for car protection production, *Progress in Organic Coatings* **1997**, *32*, 17-24.
- [137] M. Jonsson, O. Nordin, E. Malmström, C. Hammer, Suspension polymerization of thermally expandable core/shell particles, *Polymer* **2006**, *47*, 3315-3324.
- [138] M. Jonsson, O. Nordin, A. L. Kron, E. Malmström, Thermally expandable microspheres with excellent expansion characteristics at high temperature, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *117*, 384-392.
- [139] X. D. Liu, M. Kimura, A. Sudo, T. Endo, Accelerating effects of N-aryl-N',N'-dialkyl ureas on epoxy-dicyandiamide curing system, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5298-5305.

Anhang

Veröffentlichungen

- I. Hofmeister, K. Landfester, A. Taden: Controlled Formation of Polymer Nanocapsules with High Barrier Properties and Prediction of Encapsulation Efficiency, *Angewandte Chemie* 2015, 54 (1), pp 327–330
- I. Hofmeister, K. Landfester, A. Taden: pH-Sensitive Nanocapsules with Barrier Properties: Fragrance Encapsulation and Controlled Release, *Macromolecules* 2014, 47 (16), pp 5768–5773
- I. Hofmeister, A. Taden, K. Landfester: pH-sensitive Nanokapseln (Patent Nr. 14175713.8-1367) Europäisches Patent 2014
- S. Dourdain, I. Hofmeister, O. Pecheur, J. F. Dufrêche, R. Turgis, A. Leydier, J. Jestin, F. Testard, S. Pellet-Rostaing, T. Zemb: Synergism by Coassembly at the Origin of Ion Selectivity in Liquid-Liquid Extraction, *Langmuir* 2012, 28 (31), pp 11319–11328

Präsentationen

- Vortrag (Henkel-MPI-Workshop, Oktober 2013, Düsseldorf) “Fragrance Encapsulation and Controlled Release”
- Vortrag (Konferenz Frontiers of Polymer Colloids, Juli 2014, Prag) “pH-Sensitive Nanocapsules with Barrier Properties”
- Posterpräsentation (20th Ostwald Colloquium, September 2014, Mainz) “Fragrance-loaded Nanocapsules and their Interactions with Cotton Fabrics”
- Vortrag (Henkel Miniemulsion-day, Oktober 2014, Düsseldorf) “Barrier Nanocapsules”