



Diplomstudiengang Chemie

Diplomarbeit

Mikroverkapselung von Latentwärmespeichern

Vorgelegt von: Christof Kramer

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, 16.03.2000

Für meine lieben Eltern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1999 bis März 2000 in der Abteilung Technische Chemie des Fachbereiches Chemie in der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg verfaßt.

Herzlich danken möchte ich Herrn Professor Dr. Frank Rößner für die Überlassung des Themas, Betreuung der Arbeit und seine immer geöffnete Tür.

Bei Herrn Professor Dr. Axel Brehm bedanke ich mich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Frau Doris Elberfeld danke ich für ihre Betreuung und Hilfsbereitschaft.

Das Thema wurde gestellt in Verbindung zu einem Projekt der Firma Remmers Bauchemie in Lönningen, die diese Arbeit finanziell unterstützte.

Mein besonderer Dank gilt der ganzen Arbeitsgruppe für die gute Laboratmosphäre. Jedem einzelnen bin ich aus individuellen Gründen dankbar.

Ich danke meiner Freundin Petra und meinem Freundeskreis für die Geduld und alle Art von Unterstützung.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner ganzen Familie bedanken, die durch ihre seelische und finanzielle Unterstützung dieses Studium ermöglicht hat und in der anstrengendsten Phase allen zusätzlichen Streß von mir ferngehalten hat.

INHALT

1	EINFÜHRUNG	
2	LITERATURÜBERSICHT	1
2.1	SENSIBLE, CHEMISCHE UND LATENTE WÄRME.....	1
2.2	LATENTWÄRMESPEICHER	3
2.3	MIKROVERKAPSELUNG	5
2.3.1	<i>Einsatz von Mikrokapseln</i>	6
2.3.2	<i>Herstellungsverfahren</i>	8
2.4	VERKAPSELUNG VON PHASE CHANGE MATERIALS	16
2.5	SILIZIUMORGANISCHE MIKROKAPSELN ALS LWS.....	18
2.6	OBERFLÄCHENBESCHICHTUNG VON SILIKATEN	21
3	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	23
3.1	EINGESETZTE MATERIALIEN	23
3.2	PRÄPARATIVE VERFAHREN	25
3.2.1	<i>In situ Polymerisation</i>	25
3.2.2	<i>Chemical Vapour Deposition im Wirbelbett</i>	28
3.3	CHARAKTERISIERUNG	30
3.3.1	<i>Differential Scanning Calorimetry (DSC)</i>	30
3.3.2	<i>Röhrenofenuntersuchung</i>	33
3.3.3	<i>Rasterelektronenmikroskopie (REM)</i>	35
3.3.4	<i>Partikelgrößenverteilung</i>	35
3.3.5	<i>FT-IR</i>	36
3.3.6	<i>GC-MS</i>	36
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	39
4.1	VERKAPSELUNG IN EMULSION	40
4.1.1	<i>Hüllenmaterial</i>	40
4.1.2	<i>Kernmaterialien</i>	52
4.1.3	<i>Katalysatoren</i>	57
4.1.4	<i>Reaktionszeitversuche</i>	60

4.1.5	<i>Emulgator</i>	60
4.1.6	<i>Kontinuierliche Phase</i>	62
4.2	VERKAPSELUNG IM WIRBELBETT.....	63
4.3	VERGLEICH MIT DEM STAND DER TECHNIK.....	66
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	69
6	ABKÜRZUNGEN, SYMBOLE UND INDIZES.....	72
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	73
8	ANHANG A.....	I
8.1	KERNMATERIALIEN.....	III
8.2	KATALYSATOREN	IV
8.3	SONSTIGE.....	V
9	ANHANG B.....	VII
9.1	KERNMATERIALIEN.....	IX
9.2	KATALYSATOREN	X
9.3	SONSTIGE.....	XI
10	ANHANG C.....	XIII
11	ANHANG D.....	XIV
12	ANHANG E.....	XV
13	ANHANG F.....	XVI
14	ANHANG G.....	XXI
15	ANHANG H.....	XXII

1 Einführung

In der Bundesrepublik Deutschland werden zwei Drittel des gesamten Wärmebedarfs für Raumheizung, Warmwasserbereitung und Prozeßwärmeversorgung im Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C gebraucht. Das Hauptgewicht des Bedarfs liegt im Raumwärmebereich [1]. Bei der Erzeugung von Raumwärme entstanden 1987 in den alten Bundesländern 160 Mio. t CO₂, was rund 23% der gesamten CO₂-Emission entspricht [2]. Laut Beschluß des Deutschen Bundestages vom November 1990 [3] soll der CO₂-Ausstoß bis zum Jahr 2005 um 25 bis 30 % gesenkt werden.

Ein wichtiges Forschungsziel sind Latentwärmespeicher (LWS) zur Senkung des Energiebedarfs und der Nutzung vorhandener i. d. R. ungenutzt abgegebener Wärmeenergien (z. B. Sonneneinstrahlung oder fluktuierende Abwärme aus industriellen Prozessen). LWS finden Verwendung in Wärmetransfermedien von Heizungs- und Kühlungssystemen oder als Wärmespeicher in Isolier- oder Baustoffen [4].

Da bisher nicht die Möglichkeit bestand, überschüssige Kälte oder Wärme wirtschaftlich in den gewünschten Mengen zu speichern, mußte man die Wärme- und Kälteanlagen nach dem Spitzenbedarf auslegen, was in Zeiten geringen Bedarfs (Schwachlastzeiten) zu Überschußenergien führt. Überschußenergien könnten durch Speichersysteme mit LWS in Hochlastzeiten eingesetzt werden. Energie aus Sonnenkollektoren könnte unabhängig von der Tageszeit entsprechend dem Bedarf, z. B. in der Nacht, genutzt werden.

Besonders effizient für das Raumklima von Gebäuden wäre eine Wärmespeicherung durch die Bausubstanz selbst, da wärmestrahlende Wände den Komfort und die Behaglichkeit erhöhen. Ziel dieser Arbeit war es, Mikrokapseln zu erzeugen, die als Kernmaterial ein PCM enthalten, so daß sie als Latentwärmespeicher eingesetzt werden können. Die hergestellten Kapseln sollten sich dadurch auszeichnen, daß ein polymeres Siloxan die Wand bildete. Als Verfahren zur Erzeugung der Mikrokapseln wurde die

in situ Polymerisation bzw. die Wirbelbettbeschichtung gewählt. Verschiedene Alkyl-Alkoxy-Silane wurden mit Hilfe eines Katalysators auf der Oberfläche des organischen Kernmaterials zum Polysiloxan umgesetzt. Über DSC-Messungen¹ wurden das Wärmespeicherverhalten und die Dichtigkeit² der Mikrokapseln untersucht. Die Rasterelektronenmikroskopie lieferte vergrößerte fotografische Aufnahmen der Mikrokapseln. GC-MS- und IR-spektroskopische Untersuchungen sollten zur Charakterisierung des Wandmaterials herangezogen werden. Zudem wurde eine Partikelgrößenverteilung gemessen.

¹ DSC = Differential Scanning Calorimetry

² Eine Kapsel gilt als dicht, wenn eine vollständige Verkapselung erreicht worden ist, so daß kein Kernmaterial durch die Kapselwand verloren gehen kann.

2 Literaturübersicht

2.1 Sensible, chemische und latente Wärme

Wärme kann u. a. in Form von chemischer, sensibler (fühlbarer) oder latenter (versteckter) Energie gespeichert werden.

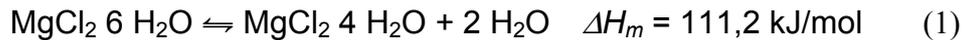
Ein Beispiel für sensible Wärme bildet der Kachelofen, der Wärme in Schamotte-Steinen über einen bestimmten Zeitraum speichert [5]. Entsprechend werden Beton-Regeneratoren eingesetzt [6]. Die gespeicherte Wärme erhöht die Temperatur des Speichermaterials und ist somit fühlbar. Quantitative Aussagen über die Menge an Wärme, die aufgenommen werden kann, macht die spezifische Wärmekapazität c_p .

$$c_p = \left. \frac{\delta H}{\delta T} \right|_p \quad \{1\}$$

Wasser hat eine besonders hohe spezifische Wärmekapazität und bietet sich als besonders guter Speicher für sensible Wärme an. Wasser nimmt also viel Wärme auf, wobei sich die Temperatur nur wenig erhöht. Aus einem anderen Blickwinkel bedeutet eine niedrige spezifische Wärmekapazität, daß bei gleicher Wärmeaufnahme ein größerer Temperaturanstieg erfolgt, was zu einem zeitlich schnelleren Wärmeverlust an die Umgebung führt, da durch den steigenden Temperaturgradienten auch die ungewollte Wärmeabgabe beschleunigt wird.

Latente (versteckte) Wärme bedeutet im Vergleich zur sensiblen Wärme, daß eine Aufnahme von Wärme nicht durch eine Temperaturerhöhung fühlbar wird. Die Wärme „versteckt“ sich in einer chemischen Reaktion (Reaktionsenthalpie) [7] oder in einer physikalischen Zustandsänderung (z. B. Schmelzenthalpie).

Ein Beispiel für eine chemische Speichermöglichkeit von Wärme ist die partielle Dehydratisierung von MgCl_2 nach Gleichung (1).



Bei der Rückbildung des Ausgangssalzes wird die Wärme frei, die zur partiellen Dehydratisierung aufgewendet wurde. So kann Wärme ohne Wärmeisolierung, dafür aber unter Feuchtigkeitsausschluß, zeitlich unbegrenzt gespeichert werden. Viele Speichersysteme auf der Basis chemischer Reaktionen, wie z. B. die Zerlegung von Ammoniumhydrogensulfat oder von Methanol, sind jedoch nicht geeignet für Niedertemperaturanwendungen unter 300 °C [8], da eine geeignete Gleichgewichtslage erst bei etwa 500 °C erreicht wird.

Latente Wärme im eigentlichen Sinn, wie sie im folgenden gemeint ist, steht in Verbindung mit Phasenumwandlungen. Unter den möglichen Phasenumwandlungen sind für die Wärmespeicherung hauptsächlich die Übergänge fest → fest und fest → flüssig gebräuchlich, während der Übergang flüssig → gasförmig den Nachteil der starken Volumenzunahme aufweist. Dabei wird aufgenommene Wärme in Phasenumwandlungsenergie überführt und dort gespeichert. Speicherstoffe dieser Art werden in der englischen Literatur „Phase Change Materials“ oder „PCM“ genannt.

Ein Beispiel im Bereich zwischen chemischen Speichern und PCM ist die Adsorption/Desorption von Wasserdampf an einem Zeolithen [7]. Diese mögliche Wärmespeicherung wird von der ZAE Bayern in einem Pilotprojekt zur Heizung eines Schulgebäudes eingesetzt [1]. Dieser Speicher wird mit Fernwärme in Schwachlastzeiten geladen und trägt damit zur Verringerung von Bedarfsspitzen bei.

Im Vergleich von Speichersystemen latenter mit denen sensibler Wärme zeigen die Latentwärmespeicher (LWS) Vorteile in der gespeicherten Energiedichte, sofern sich das System in einem definierten Temperaturbereich nahe dem Phasenwechsel befindet. So entspricht der Energiebedarf, um Wasser von 0 °C auf 80 °C zu erwärmen, etwa der für das Schmelzen der gleichen Menge Eis benötigten Energie. Über große Temperaturbereiche sind die Speicher für sensible Wärme, wie z. B. Wassertanks, durch ihre größere spezifische Wärmekapazität in der Energiedichte (gespeicherte Energie bezogen auf die

Masse) und im Fall von Wasser durch geringere Kosten überlegen (siehe Bild 1).

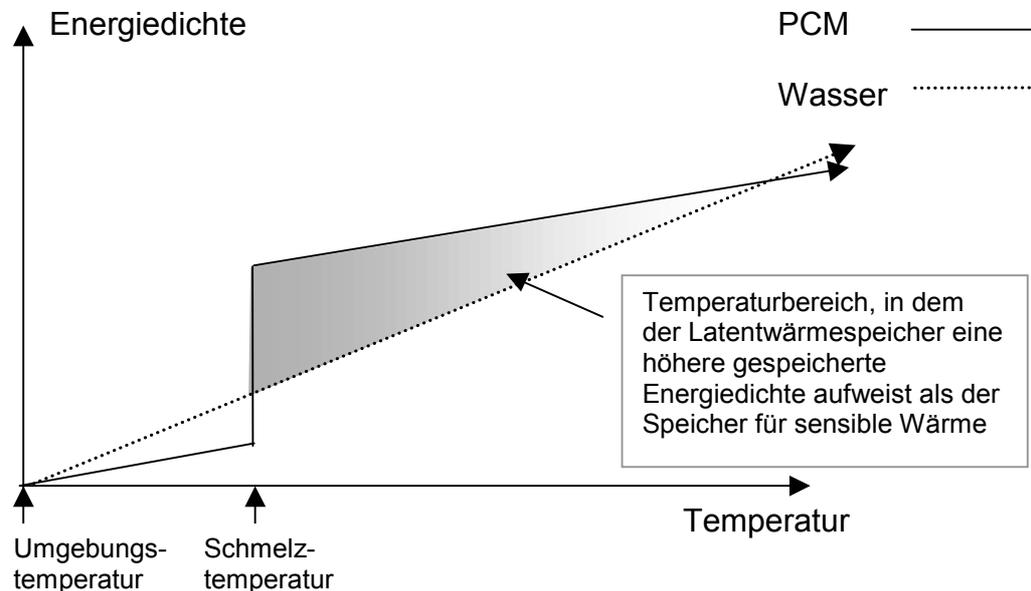


Bild 1. Qualitativer Vergleich von Energiedichten eines Speichers für sensible Wärme (z. B. Wasser) mit einem für latente Wärme (spezifische Wärmekapazität in erster Näherung konstant).

2.2 Latentwärmespeicher (LWS)

Die Thermodynamik von Phasenumwandlungen bietet die Möglichkeit, Wärmeenergie kostengünstig zu speichern und bei Bedarf wieder freizusetzen [1],[5]. LWS sind sinnvoll, da sie Energiemengen nutzen, die beim Phasenwechsel benötigt bzw. frei werden, was eine Energieaufnahme oder Energieabgabe an die Umgebung bedeutet.

Sowohl die Aufnahme, als auch die Abgabe von Wärme kann für eine Anwendung sinnvoll sein. So nimmt Eis als LWS Wärme auf und speichert sie in Form von Schmelzwärme, z. B. mit dem Ziel, Nahrungsmittel frisch zu halten. Der umgekehrte Fall, daß Wärme beim Erstarren einer Substanz frei wird, kann zum Wohnkomfort oder Tragekomfort von Kleidung beitragen. Dazu muß ein LWS benutzt werden, der seinen Schmelzpunkt im Bereich der Wohlfühltemperatur von 20 bis 24°C hat.

Für die Anwendung eines PCM als LWS bildet die Schmelztemperatur das wichtigste Kriterium. Weitere Anwendungskriterien sind:

- Hohe Wärmespeicherkapazität (bezogen auf die Masse bzw. auf das Volumen),
- hohe spezifische Wärme, über die zusätzlich sensible Wärme gespeichert werden kann,
- geringer Dampfdruck,
- chemische Stabilität (z. B. keine Zersetzung und geringe Brennbarkeit),
- physikalische Stabilität – besonders Zyklusstabilität - (z. B. keine Separation von Mischungen – besonders bei sich wiederholenden Schmelz- und Erstarrungszyklen), kongruentes Schmelzverhalten,
- geringe Unterkühlung der Schmelze – vor dem Übergang in die feste Phase,
- geringe Korrosivität,
- geringe Toxizität,
- reproduzierbare Phasenübergänge,
- geringe Volumendifferenz zwischen den Phasen,
- hohe Wärmeleitfähigkeit für einen schnellen Wärmeaustausch,
- Verfügbarkeit und Preis.

Als Latentwärmespeicher im Temperaturbereich von 20 – 80 °C finden bevorzugt anorganische Salze (besonders deren Hydrate) und organische Verbindungen (besonders Paraffine) Verwendung. Anorganische Salze besitzen eine hohe Schmelzenthalpie, jedoch findet das Erstarren oft erst bei starker Unterkühlung statt. Sie zeigen zudem häufig ein inkongruentes Schmelzverhalten und sind sehr korrosiv. Für fast jeden Temperaturbereich finden sich organische Verbindungen, die ein kongruentes Schmelzverhalten, jedoch geringere Schmelzenthalpie aufweisen (150 – 200 MJ/m³, entspricht etwa der Hälfte der anorganischen LWS) [7].

Bereits 1890 wurde in Frankreich ein LWS zum Heizen von Eisenbahnwagen erprobt. Als Speichermaterial wurde Natriumacetattrihydrat eingesetzt [9], welches bei 58 °C schmilzt. Dennoch bilden die Wärmespeicher unter Nutzung

von Phasenumwandlungseffekten für Brennwertanlagen, Wärme-Kraft-Kopplungen und thermische Solaranlagen, nach wie vor die Ausnahme. Mögliche Ausnahmen werden in der weiterführenden Literatur beschrieben [6],[9],[10],[11],[12].

2.3 Mikroverkapselung

Mikrokapseln sind kleine Partikel, die ein aktives Kernmaterial enthalten, welches von einer festen äußeren Hülle eingeschlossen wird. Obwohl es keine festgelegte Grenze gibt, werden von vielen Autoren diese Partikel mit einer Größe unter einem Mikrometer als Nanokapseln bzw. als Nanopartikel [13],[14] und über einem Millimeter als Makrokapseln bezeichnet. Der Größenbereich zwischen 1 μm und 1 mm (besonders der untere Bereich) umfaßt die Mikrokapseln.

Entsprechend Bild 2 können Mikrokapseln als Kapseln mit einheitlichem Kern (A), mehrkernig (B) oder mit molekularer Verteilung des Kernmaterials (C) im Hüllenmaterial vorliegen. Im Folgenden werden Mikrokapseln des Typs A diskutiert. Näheres über die Morphologie der verschiedenen Produkte der Mikroverkapselungen und der verkapselten Materialien berichtet Benoit [15].

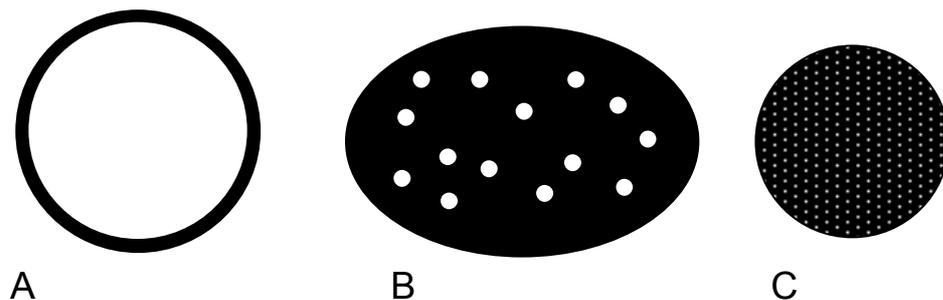


Bild 2. Schematische Darstellung ausgewählter Typen von Mikrokapseln. A: Mikrokapseln mit einheitlichem Kern. B: Mehrkernige Mikrokapseln (nicht sphärisch). C: Partikel mit molekularer Verteilung des Kernmaterials in einer Hüllenmatrix [14],[15].

Viele Stoffe werden bereits kommerziell verkapselt, u. a. Klebstoffe, Pflanzenschutzmittel, biologische Zellen, Enzyme, Duftstoffe, Pharmazeutika und Farbstoffe. Die Wahl des Hüllenmaterials ist dabei abhängig vom Kernmaterial und

der beabsichtigten Anwendung. Es besteht gewöhnlich aus einem natürlichen oder künstlichen Polymer, aber auch Fette und Wachse werden verwandt.

2.3.1 Einsatz von Mikrokapseln

Die mit Abstand häufigste Anwendung findet die Mikroverkapselung in der Herstellung von kohlefreiem Durchschreibpapier und in der Herstellung von Langzeit-Herbiziden, die ihren Wirkstoff über längere Zeit freisetzen [16]. Eine Marktanalyse von 1988 [16] ergab eine Gesamtproduktion an Mikrokapseln von 5 Mrd. US \$. Für kohlefreie Durchschreibpapiere betrug die Produktion allein 4,2 Mrd. US \$. Pflanzenschutzmittel hatten einen Umfang von 100 Mio. US \$ und Nahrungsmittelzusätze und Duftstoffe beliefen sich auf 200 Mio. US \$. Mikroverkapselte Pharmazeutika wurden im Wert von 5 Mio. US \$ erzeugt. Klebstoffe und sonstige Produkte in Mikrokapseln sind Spezialitäten mit einem deutlich geringeren Produktionsumfang.

Die Gründe für eine Mikroverkapselung lassen sich dahingehend einteilen, ob und wie die Kapsel das Kernmaterial wieder abgeben soll. Gewünscht sein können Kapseln, die ihr Kernmaterial

1. nicht wieder freigeben,
2. zu einem bestimmten Zeitpunkt freigeben,
3. kontrolliert über einen Zeitraum abgeben.

Mikrokapseln mit permanentem Einschluß des Kernmaterials sollen häufig eine Flüssigkeit immobilisieren, wie es auch in dieser Arbeit der Fall ist, oder haben einen Schutz vor Scherkräften zur Aufgabe. Mikrokapseln, deren Hülle aus einer permeablen oder semipermeablen Membran besteht, können für eine Immobilisierung von Enzymen, biologischen Zellen und Biokatalysatoren genutzt werden [17],[18]. Der Reaktionsraum wird somit durch die Kapselhülle begrenzt, die für Substrate und Produkte sehr gut, für das verkapselte Material wegen der sehr großen Moleküldurchmesser jedoch völlig undurchlässig ist. Durch Mikroverkapselungen konnte in einigen Fällen sogar eine erhöhte Enzymaktivität nachgewiesen werden [19]. Besonders naturnahe Zellen werden aus polymeren Phospholipiden gewonnen [20]. Diese künstlichen

Zellen lassen es zu, Enzyme in der Blutbahn des menschlichen Körpers geschützt vor dem Immunsystem einzusetzen (künstliche Nieren).

Eine Abgabe des Kernmaterials zu einem bestimmten Zeitpunkt kann u. a. durch Zerstörung (z. B. „scratch-and-sniff“- Parfümpöben in Zeitschriften) [16] oder Auflösung (z. B. Gelatinekapseln in Wasser) [16] der Mikrokapselfwand erfolgen. Bis zur Freigabe des Kernmaterials ist es vor den verschiedenen Umwelteinflüssen geschützt und die Umwelt ist vor ihm geschützt, wie folgende Beispiele verdeutlichen sollen. Mikrokapselfen können chemische Eigenschaften des Kernmaterials aufrechterhalten, zu diesen chemischen Eigenschaften gehört der pH-Wert oder eine katalytische Eigenschaft. Bei kohlefreien Durchschreibepapieren wird häufig die Leuko-Form eines Farbstoffes eingesetzt. Die Kapseln platzen erst durch mechanischen Druck eines Schreibers. Bei Austritt der farblosen Vorstufe des Farbstoffs aus der Kapsel entwickelt sich die Farbe auf dem mit einem Aluminiumsalz beschichteten Durchschreibformular durch Änderung des pH-Wertes [16]. Ein weiteres Beispiel sind verkapselte Radikalstarter, die in selbsthärtenden Polyesterharzen [16] eingesetzt werden. Kernmaterialien werden z. T. vor atmosphärischen (oxidativen und hygroskopischen) Angriffen geschützt, so wird Vitamin A u. a. mit Gelatine verkapselt, um es vor der Oxidation zu schützen. Ein weiterer Effekt dieses wasserlöslichen Hüllmaterials ist, daß das Vitamin A nach Auflösen des Hüllmaterials wegen seiner feinen Verteilung auch in Abwesenheit von Lipiden biologisch resorbierbar vorliegt [21]. Eine bessere Verteilung ist auch das Ziel, wenn Flüssigkeiten in ein Pulver gemischt werden sollen, z. B. in Backzusätzen oder Geweben. Die Flüssigkeit wird durch Mikroverkapselung in rieselfähige Form überführt, was ein Verklumpen bei Zugabe zu anderen Pulvern verhindert. Beim Backen werden diese Zusätze dann verteilt über die gesamte Masse freigesetzt [16],[22].

Folgende weitere Wirkungsweisen von Mikrokapselfen werden im Zusammenhang mit Pharmazeutika genutzt:

Antibiotika (und Pflanzenschutzmittel) werden u.a. verkapselt, um Personen bei der Herstellung und im Umgang mit diesen Substanzen vor ungewollter Resorption und damit evtl. schädigenden Wirkungen zu schützen [16]. Auch

eine gezieltere Wirkung und damit geringerer Einsatz von Pharmazeutika kann erreicht werden. So wird Aspirin verkapselt, um resistent gegen die Magensäure zu werden, damit es erst im Darm seine Wirkung entfaltet [16]. Im Magen ist das Aspirin noch fest eingeschlossen und somit für diesen verträglicher. In der Krebstherapie können Mikro kapseln, die neben dem Wirkstoff noch magnetische Verbindungen einschließen, durch äußere magnetische Felder gezielt zu den Tumoren gelenkt werden [19]. Zudem wird mit den Pharmazeutika auch deren Geruch und Geschmack mit eingeschlossen, wodurch die Einnahme erleichtert wird.

Eine zeitlich kontrollierte Abgabe erfolgt über Diffusionsvorgänge durch die Wand. Daraus folgt, daß z. B. Pflanzenschutzmittel, wie Pestizide und Herbizide in geringeren Mengen und seltener auf Felder aufgebracht werden müssen, was zu einer Entlastung der Umwelt und einer Zunahme im Ernteertrag führt [16].

Bei Pharmazeutika wird eine Überdosierung direkt nach der Einnahme durch zeitlich verzögerte Wirkstoffabgabe vermieden [23].

2.3.2 Herstellungsverfahren

Das älteste Verfahren zur Herstellung von Mikro kapseln, ein Verfahren über Sprühtrocknung, wurde in den 30er Jahren entwickelt. Die ersten kommerziell genutzten Mikro kapseln für kohlefreies Durchschreibpapier werden seit den 50er Jahren hergestellt [24].

Heute sind über 200 Methoden der Mikroverkapselung in der Patentliteratur beschrieben [16]. Die danach gebildeten Kapseln unterscheiden sich in der Löslichkeit des Hüllenspolymers, Partikelgröße, Hüllensstärke, Permeabilität der Hülle, Art und Geschwindigkeit des Austritts des Kernmaterials, physikalischen und ökonomischen Eigenschaften.

Die heute bekannten Verfahren werden unterteilt in Typ A (früher: „chemische Verfahren“), die ausschließlich in einer flüssigen Phase stattfinden, und in Typ B (früher: „mechanische Verfahren“), die partiell in der Gasphase arbeiten.

Kommerziell genutzte Verfahren des Typs A sind [14]:

- Phasentrennung
- Grenzflächenpolymerisation in der flüssigen Phase
- *in situ* Polymerisation
- In-Flüssigkeitstrocknung
- Thermische und ionische Gelbildung in flüssiger Phase
- Desolvatation in flüssiger Phase

Typ B Verfahren sind [14]:

- Sprühtrocknung
- Sprühgefrieren
- Wirbelbettbeschichtung
- Elektrostatische Ablagerung
- Zentrifugenverfahren
- Drehscheibenseparator

Alle Verfahren haben gemeinsam, daß zunächst eine Dispersion (flüssig-flüssig oder flüssig-gasförmig) erzeugt werden muß, so daß sich das Hüllenmaterial auf der dispergierten Phase abscheiden oder bilden kann. Deshalb sind die Oberflächeneigenschaften des sich bildenden Hüllenpolymers essentiell wichtig für die Abscheidung auf der dispergierten Phase und damit für eine erfolgreiche Verkapselung. Die Bedeutung dieses Abscheidungs-vorgangs wird am Beispiel der Denaturierung dargestellt (Kapitel 2.3.2.4, S. 13).

Die wichtigste Eigenschaft der gebildeten Kapseln ist die Größe, weil die Größe maßgeblich entscheidend für die Stabilität der Kapsel ist. Ferner ist die Konsistenz des Materials, welches den Kern bilden soll, entscheidend.

Tabelle 1 listet für die wichtigsten Verfahren diese Eigenschaften auf.

Tabelle 1. Eigenschaften der gebildeten Mikrokapseln nach dem verwendeten Verfahren [16].

Verfahren	Kernmaterial	Partikelgröße/ µm
Phasentrennung	fest oder flüssig	2...1200
IFP (Interfacial Polymerization)	fest oder flüssig	2...2000
Sprühtrocknung	fest oder flüssig	6...600
Zentrifugenverfahren	fest oder flüssig	1...5000
Wirbelbettbeschichtung	fest	35...5000

Die Größen und die Größenverteilung, können über Verfahrensparameter, wie z. B. Dispersionsvorgänge und Viskositätseinstellungen, weiter eingegrenzt werden.

Die Verfahrensprinzipien der wichtigsten genannten Prozesse werden im folgenden kurz dargestellt.

2.3.2.1 Phasentrennung:

Dieses Verfahren beruht auf der Abtrennung einer polymerreichen Phase aus einer Polymerlösung. Dabei wird zunächst ein Kernmaterial in einer Lösung des Hüllenmaterials suspendiert. Dann wird die Trennung, z. B. durch Zusatz einer mit dem Hüllenmaterial nicht mischbaren Flüssigkeit oder Erniedrigung der Temperatur, ausgelöst. Das Hüllenmaterial scheidet sich nicht als Niederschlag, sondern als viskose und noch Lösemittel enthaltende polymerreiche Flüssigkeit ab. Dieser Prozeß wird als Koazervation bezeichnet [25].

Simple Koazervation:

Bei der simplen Koazervation wird die Phasentrennung durch Zugabe einer mit dem Hüllenpolymer nicht mischbaren Flüssigkeit eingeleitet. Diese Flüssigkeit muß mit dem Lösemittel vollständig mischbar sein. Ein Beispiel ist die Verkapselung von Vitamin A aus einer alkoholischen Lösung von Gelatine durch Zugabe von Wasser [21]. Weitere Beispiele finden sich bei Finch [16] und Kondo [26] und der dort zitierten Literatur.

Komplexkoazervation:

Komplexkoazervation resultiert aus der gegenseitigen Neutralisation entgegengesetzt geladener Polymere. Finden die Wechselwirkungen in einer Emulsion¹ mit wäßriger kontinuierlicher Phase statt, so scheidet sich das Koazervat als Film auf der nichtwäßrigen Phase ab. Wird dieser Film verfestigt, dann können die Kapseln mit üblichen fest-flüssig Trennverfahren gewonnen werden.

Oftmals wird positiv geladene Gelatine (Gelatine Typ A, pH<8 [26]) als kationisches Polymer verwandt [16]. Als negativ geladenes Polymer kann z. B. „Gummi arabicum“ eingesetzt werden.

Komplexe Koazervation wird zur Verkapselung vieler wasserunlöslicher Stoffe verwandt, wie z. B. für die Tinte kohlefreier Durchschreibpapiere, Duftstoffe für Werbezwecke und Flüssigkristalle für Displays [14].

Polymer-Polymer Inkompatibilität:

Im Gegensatz zu den anziehenden Wechselwirkungen der Komplexkoazervation stoßen sich bei der Polymer-Polymer Inkompatibilität [14] zwei in Lösung nicht mischbare Polymere ab, so daß sich eine polymerreiche Phase auf der dispergierten Phase abscheidet. Bei diesem Verfahren findet keine chemische Reaktion statt. Eine mögliche Polymerkombination ist Ethylcellulose und Polyethylen in Cyclohexan bei 80 °C. In diesem System scheidet sich die stärker polare Ethylcellulose ab. Auf diese Weise können bevorzugt wasserlösliche Feststoffe verkapselt werden.

Aussalzkoazervation:

Die Abtrennung des Polymers aus der Lösung beruht in diesem Verfahren auf Aussalzeffekte [27].

¹ Emulsionen: Disperse Systeme von zwei od. mehreren miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Die eine der flüssigen Phasen bildet dabei das Dispersionsmittel (auch: äußere, kontinuierliche od. zusammenhängende Phase), in dem die andere Phase (auch: innere od. disperse Phase) in Form feiner Tröpfchen verteilt ist [28].

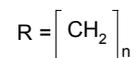
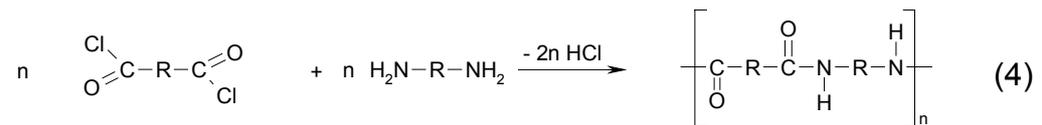
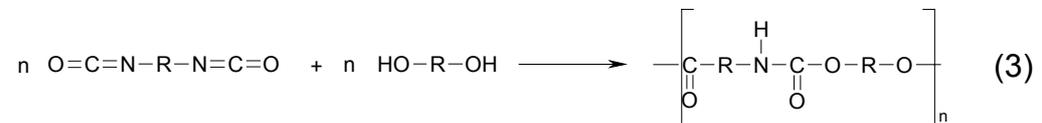
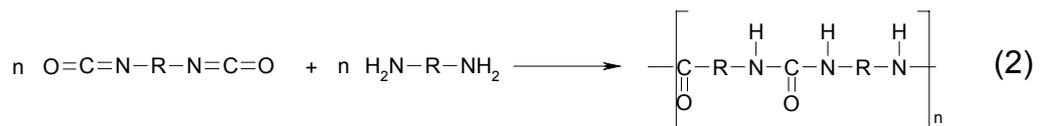
Werden Gelatine oder andere Proteine als Hüllenmaterial in einem Phasentrennungsverfahren verwandt, dann können zur Aushärtung der Hülle Dialdehyde, wie z. B. Glutaraldehyd, eingesetzt werden, die zu einer Vernetzung der Gelatine-Polymere führen [14].

Gelatine bildet Kapseln durch simple Koazervation beim Zusatz von Natriumsulfat [29] und durch komplexe Koazervation beim Zusatz von „Gummi Arabicum“, Natriumalginat oder entgegengesetzt geladener Gelatine (Gelatine Typ B) [26].

2.3.2.2 Grenzflächenpolymerisation (IFP):

Dieses Verfahren wird nach der englischen Bezeichnung „Interfacial polymerization“ mit IFP abgekürzt [30].

Hierbei findet an der Grenzfläche einer Emulsion zwischen zwei reaktiven Monomeren eine Polymerisation statt. Dabei befindet sich ein Monomer in der dispergierten Phase, welche das spätere Kernmaterial darstellt. Das andere Monomer befindet sich in der kontinuierlichen Phase. Mit der Dispersion beginnt auch die Reaktion zwischen den Monomeren, die sich an der Grenzfläche treffen und dort zu einem festen unlöslichen Hüllenpolymer reagieren. Bei den Monomeren handelt es sich häufig um die Kombinationen Diisocyanat / multifunktionales Amin (Gleichung (2)) bzw. Alkohol (Gleichung (3)) unter Bildung eines Polyharnstoffs bzw. Polyurethans oder Di-Säurechlorid / Diamin (Gleichung (4)) unter Bildung einer Nylonkapsel [19],[31].



Häufig ist diese Reaktion an der Phasengrenzfläche selbstlimitierend, da das sich bildende Hüllenmaterial eine Reaktionsbarriere darstellt [19]. Dadurch ist auch die Wandstärke begrenzt. Auf diese Weise bilden sich häufig semipermeable Membranen, die für Katalysatoren und künstliche Zellen geeignet sind.

2.3.2.3 *in situ* Polymerisation:

Bei der „*in situ* Polymerisation“ findet die Polymerisation nicht ausschließlich an der Phasengrenzfläche der Emulsion statt. Zunächst bilden sich aus zwei in der kontinuierlichen Phase befindlichen Monomeren niedermolekulare Vorpolymerisate. Diese sind in der kontinuierlichen Phase nicht löslich und scheiden sich auf der dispergierten Phase ab. Dort fährt die Reaktion fort, die Vorpolymerisate vernetzen miteinander und bilden den festen Hüllenstoff.

Über dieses Verfahren werden Kapselhüllen hergestellt, die z. B. aus Formaldehyd-Harnstoff-Harzen, Melamin-Formaldehyd-Harzen [32],[33] oder aus Polyalkylcyanoacrylaten bzw. Polyalkylmethacrylaten bestehen [4],[13].

2.3.2.4 Denaturierung:

In einer Proteinlösung, in der das Kernmaterial emulgiert vorliegt, wird das Protein z. B. durch Wärmezufuhr geschmolzen und denaturiert [34]. Proteine sind Makromoleküle mit polaren und unpolaren Seitenketten, die grenzflächenaktive Eigenschaften besitzen können. Dies kann zu einer Anreicherung auf

einer Öl-in-Wasser Emulsionsgrenzfläche führen [26]. Ohne diesen Effekt würde die Denaturierung ohne eine Kapselbildung in der kontinuierlichen Phase stattfinden. Zusätzlich bewirkt die Grenzflächenaktivität des Proteins eine Stabilisierung der Emulsion. Die Oberflächeneigenschaften von Proteinen werden von Magdassi und Garti beschrieben [36]. Denaturierungen können auch durch pH-Änderungen oder Enzyme erreicht werden [26]. In anderen Fällen müssen Additive zugegeben werden, die zu einer Anreicherung der Reaktanden auf der Phasengrenzfläche führen [37].

2.3.2.5 Sprühtrocknung:

Wird ein Kernmaterial in einer konzentrierten Lösung des späteren Hüllmaterials dispergiert, dann kann durch Versprühen der Dispersion in einen warmen Luftstrom das Lösemittel verdampft werden, so daß sich das Hüllmaterial auf dem Kernmaterial ablagert. Dieses Verfahren hat bereits eine ausgereifte Technologie und ist wirtschaftlich sinnvoll bei großen Produktionsmengen. Meist werden wasserlösliche Hüllmaterialien eingesetzt, die sich in Wasser rückstandslos wieder auflösen und für Nahrungsmittel geeignet sind.

Nachteilig dagegen ist, daß nichtwäßrige Lösemittel wegen ihrer Entflammbarkeit und Toxizität oft nicht praktikabel sind, um wasserlösliche Stoffe zu verkapseln. Eine weitere Einschränkung kann in der Viskosität der Dispersion liegen. Hohe Beladungen der Kapseln mit Kernmaterial setzen häufig eine hochviskose Dispersion voraus. Daraus resultiert, daß sich das Kernmaterial auch auf der Oberfläche der Kapseln wiederfindet. Andererseits darf das Kernmaterial keinen zu hohen Dampfdruck aufweisen, so daß bei der Sprühtrocknung dieses Material mitverdampft, d.h. leicht flüchtige Duftstoffe sind nicht nach diesem Verfahren zu verkapseln [14].

2.3.2.6 Wirbelbettbeschichtung:

Dieses Verfahren [35] ist begrenzt auf die Mikroverkapselung von Feststoffen. Es wird extensiv eingesetzt vor allem für Pharmazeutika zum Schutz vor den niedrigen pH-Werten im Magen. Auch Katalysatoren für die Fetthydrierung

werden mit geschmolzenem Fett oder Wachs nach diesem Verfahren verkapselt.

Dabei wird ein Fließ- oder Wirbelbett aus den zu beschichtenden Partikeln erzeugt. Die Partikel werden mit einem Hüllenmaterial besprüht. In einer Trocknungs-, Härtings- oder Kühlungszone wird das Hüllenmaterial verfestigt. Diese Beschichtungs- und Trocknungssequenzen können wiederholt werden, bis die geforderte Wandstärke der Kapsel erreicht ist.

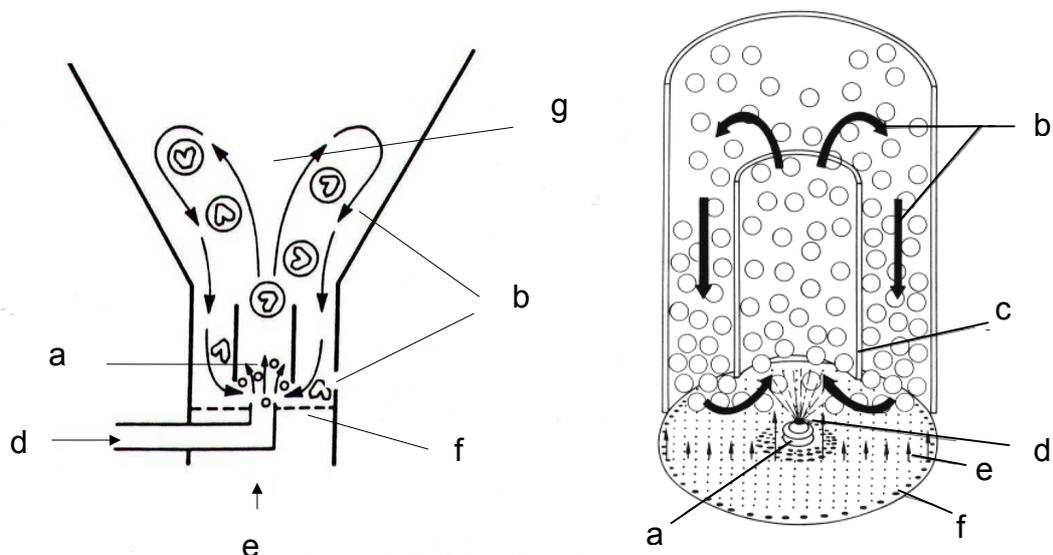


Bild 3. Schematische Darstellung eines Wirbelbettbeschichters nach dem Wurster-Prozeß [14],[16]. (Zwei Darstellungen des Prozesses)
 a) Hydraulische oder pneumatische Düse, b) Partikelfluß,
 c) Beschichtungszone, d) Hüllenmaterial, e) Gasstrom,
 f) Gasstromverteiler, g) Entwicklungszone.

Für dieses Verfahren sind verschiedene technische Ausführungen bekannt. Die meistverbreitete Ausführung ist der Wurster-Prozeß, bei dem Partikel und Hüllenmaterial im Gleichstrom eingebracht werden und in einer Entwicklungszone zurückströmen. Für die Produktion kleiner Chargen ist dieses Verfahren jedoch ökonomisch zu aufwendig [16].

2.3.2.7 Zentrifugungsverfahren / Drehscheibenseparator und ähnliche Verfahren

Diese Verfahren haben gemeinsam, daß Tröpfchen hergestellt werden, die einen flüssigen Kern und eine flüssige Hülle besitzen. Das Prinzip dieser Verfahren besteht darin, daß man Kernmaterialtröpfchen mit hoher

Geschwindigkeit durch einen dünnen Film des flüssigen Wandmaterials sprüht. Dabei reißt das Kernmaterial Substanz aus dem Wandmaterialfilm mit, von der es umschlossen wird. Die Verfahren unterscheiden sich in der Art der Sprühhvorrichtung.

Beim Zentrifugenverfahren werden durch zwei konzentrische Düsen die beiden Flüssigkeiten in einen Gasraum gestrahlt. Durch eine schnelle Drehung der Düse, reißt der Strahl auf und versprüht sich in den Gasraum. Dabei umlagert die Flüssigkeit der äußeren Düse die Tröpfchen der inneren Düse. Im Gasraum wird die Hülle über die verschiedenen schon erwähnten Methoden, z. B. durch Einfrieren, Trocknen oder durch chemische Reaktion in einen festen Zustand überführt. Nach diesem Verfahren werden wäßrige Lösungen in Wachs oder Paraffin eingeschlossen [23]. In Bild 4 wird das Zentrifugenverfahren schematisch dargestellt.

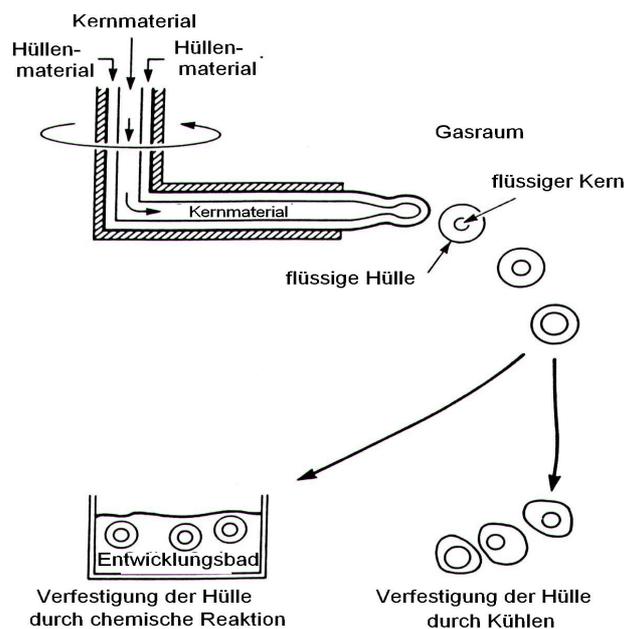


Bild 4. Schematische Darstellung einer Verkapselung nach dem Zentrifugenverfahren [14].

2.4 Verkapselung von Phase Change Materials (PCM)

Zur besseren Handhabung wird das PCM verkapselt, da die flüssige Phase des PCM mobil und bei den Salzen häufig sehr korrosiv ist.

Patry und Wiesenthal [9] beschreiben einen Latentwärmespeicher mit verkapseltem PCM. Das PCM befindet sich in makroskopischen Kugeln aus Polyethylen mit einem Durchmesser von ca. 20 cm, die wiederum in einem Behälter von Wasser oder Glykol (als Wärmeträger) umspült werden.

Für viele Anwendungen sind diese Kapseln zu groß, z. B. für einen Einsatz als LWS in Geweben von Kleidung (besonders in Skikleidung) und geschäumten Kunststoffen, um die Körperwärme zu speichern [22],[38].

Ein besonderes Interesse besteht darin, LWS in Baumaterialien einzusetzen. Sie sollen möglichst in der Bausubstanz, wie z.B. den Putz, eingearbeitet werden. Zu diesem Zweck werden Mikrokapseln mit einem PCM hergestellt, deren Hüllen aus Melamin-Formaldehyd-Harzen [39] oder aus Polyalkylmethacrylaten bestehen [4]. Das Herstellungsverfahren entspricht einer *in situ* Polymerisation, wie sie von der BASF patentiert ist [32].

Die Speicherkapazität wird auch als thermische Masse bezeichnet. Konventionelle Baustoffe haben eine spezifische Wärmekapazität von ca. 1 J/(g·K). D. h. die thermische Masse hat den gleichen Betrag wie die tatsächliche Masse eines Gebäudes. Der Bereich der Wohlfühltemperatur ist sehr schmal (20-24 °C). In diesem Bereich hat ein Baustoff nur sehr begrenzte Speicherfähigkeit. Deshalb ergibt sich durch eingearbeitete LWS eine starke Vergrößerung der thermischen Masse, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt. Die thermische Masse setzt sich aus der Schmelzenthalpie des PCM, und den spezifischen Wärmekapazitäten des Putzes und des PCM zusammen und berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$C = x \cdot \Delta H_{\text{Schmelz}} + y \cdot \Delta T \cdot c_{p,y} + x \cdot \Delta T \cdot c_{p,x} \quad \{2\}$$

C = Wärmekapazität in J/g

x = Anteil an PCM

$\Delta H_{\text{Schmelz}}$ = Schmelzenthalpie des PCM in J/g

y = Anteil an Putz

ΔT = Temperaturdifferenz in K

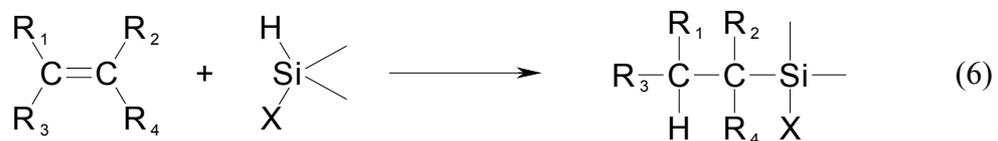
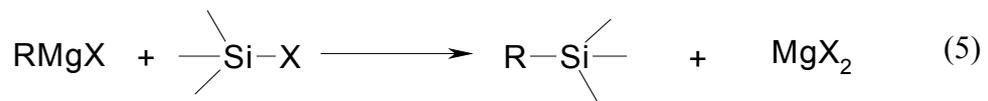
c_p = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck in J/(g·K)

Ein Putz mit 30% PCM hat im Bereich 20-24 °C eine thermische Masse von 65,2 J/g, wenn das PCM in dem Temperaturbereich schmilzt, eine Schmelz-

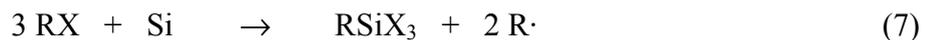
enthalpie von 200 J/g und eine spezifischen Wärmekapazität von ca. 2 J/(g · K) hat. Gegenüber 4 J/g von konventionellem Putz ergibt sich eine 16fach größere thermische Masse [39].

2.5 Siliziumorganische Mikro kapseln als LWS

Müller und Rochow haben erstmalig ein technisch realisierbares Verfahren entwickelt, bei dem Organochlorsilane direkt aus Silizium und organischen Halogenverbindungen erzeugt werden. Neben wenigen, technisch unbedeutenden Verfahren beginnt die Synthese aller Siloxane bei dieser direkten Synthese, die nach den Erfindern benannt ist [40]. Die nicht oder schwer über direkte Synthese gewinnbaren Organochlorsilane werden über metallorganische Synthesen, z. B. analog der Grignard-Reaktion (Gleichung (5)), oder durch Addition von Olefinen an Hydrosilanen (Gleichung (6)) erhalten.



Bei der Reaktion der Müller-Rochow-Synthese entstehen organische freie Radikale, so daß auch Hydrosilane bei der direkten Synthese als Nebenprodukt anfallen [40] (Gleichung (7)).



Die Organochlorsilane werden später durch hydrolytische Abspaltung des Chlors über Organosilanole in Organosiloxane überführt.

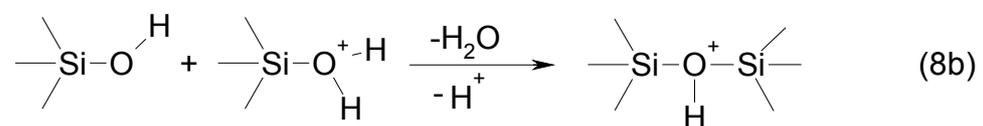
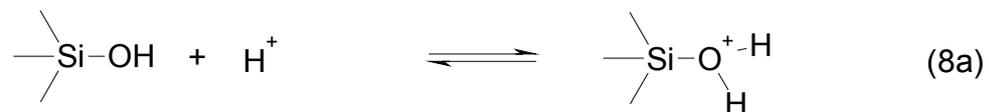
Außer der Si-Cl ist die Si-OC₂H₅ Gruppe als funktionelle Einheit technisch verwendet worden, da bei deren Hydrolyse keine Säure frei wird, die anwesende empfindliche Substanzen angreifen könnte. Auch Organoxysilane werden aus Organochlorsilanen gebildet.

Alle anderen funktionellen Gruppen am Si-Atom haben bislang im wesentlichen nur in der Grundlagenforschung Interesse gefunden.

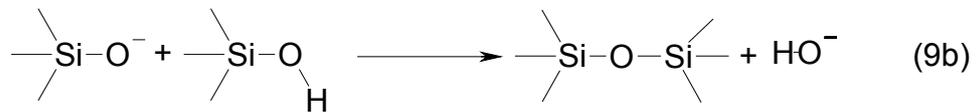
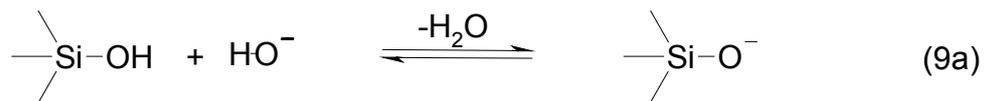
Monomere Organosilanole entstehen bei der Hydrolyse von funktionalisierten Silanen und gehen dabei mehr oder weniger rasch durch spontane Kondensation in Siloxane über. Die Kondensationsneigung der Silanole unter Bildung von Siloxanen ist um so größer, je größer die Zahl der OH-Gruppen im Silanol ist und je weniger diese von großen Alkylgruppen sterisch abgeschirmt werden. Ferner hängt die Kondensationsneigung von der Polarität der Si-OH Bindung, und damit von der Elektronegativität der weiteren Gruppen am Siliziumatom ab. Die Polarität der Si-OH Bindung ist eng damit verbunden bei welchem pH-Wert Hydrolyse auftritt und welcher Katalysator vorliegt, der die Bindung weiter polarisiert [40].

Durch kleine Zusätze von Säuren oder Basen kann die Hydrolyse von funktionalisierten Silanen und die Kondensation von Silanolen beschleunigt werden.

Auf der Basis kinetischer Untersuchungen wurden für die säurekatalysierte Kondensation folgende Teilreaktionen postuliert (Gleichung (8a, 8b)):



Die basenkatalysierte Reaktion verläuft nach Gleichung (9a, 9b)



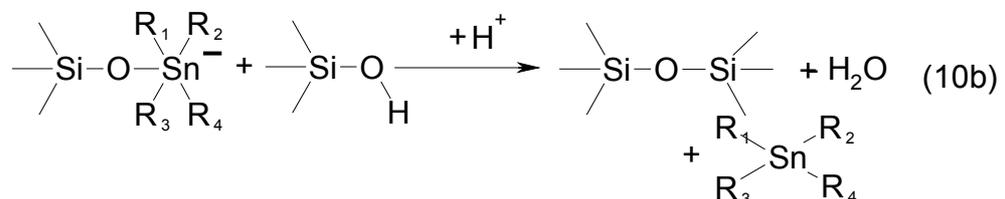
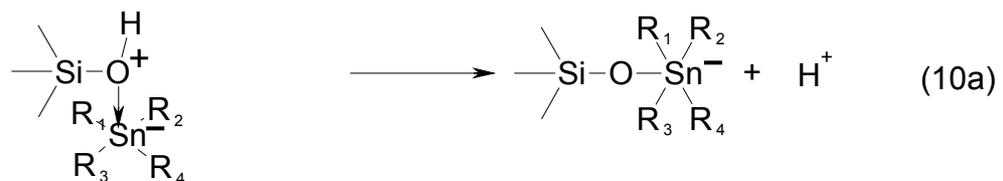
In der Technik spielen organische Metallverbindungen die größte Rolle als Katalysatoren zur Polysiloxanbildung, zu denen besonders folgende zählen [40]:

Stark katalytisch aktive Metallverbindungen: Pb, Sn, Zr, Al, Ca, Alkalimetalle.

Schwach katalytisch aktive Metallverbindungen: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Ti, Th, Ce, Mg.

Ihre Wirkungsweise ist im einzelnen wenig untersucht. Aus der Tatsache, daß aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ und PbO kristallisiertes $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Pb}$ darstellbar ist [40], könnte man schließen, daß Bleioxid seine Aktivität der Bildung von Si-O-Pb-O-Si-Bindungen verdankt.

Ein analoger Mechanismus ist für Zinnverbindungen denkbar. Zinnverbindungen oder andere Metallverbindungen können als Lewis-Säuren nach folgendem Mechanismus katalytisch aktiv werden.



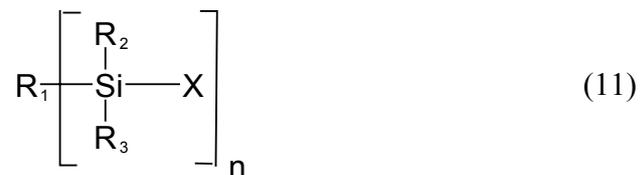
X = Cl, Br, I

Hechtel [41] empfiehlt Dibutylzinn-dilaurat (DBZL) als besonders geeigneten Katalysator. DBZL ist eine ätzende Flüssigkeit, die, wie alle organischen Zinnverbindungen, eine gewisse Toxizität aufweist [42]. Die Toxizität zinn-

organischer Verbindungen wächst mit dem Alkylierungsgrad und sinkt mit der Kettenlänge der Substituenten, so daß DBZL als giftig (Gefahrensymbol T) aber nicht als sehr giftig (Gefahrensymbol T⁺) eingestuft werden muß [43]. Eine Anwendung findet es vor allem als Stabilisator für Polyvinylchlorid und als Katalysator für PUR-Schaumkunststoffe und Silikone [28].

Das Patent US-A-4,931,362 [37] beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, bei dem wasserunlösliche Substanzen verkapselt werden. Danach wird über eine IFP oder *in situ* Polymerisation ein wasserunlöslicher Stoff in einer wäßrigen kontinuierlichen Phase mit Hilfe eines Katalysators verkapselt. Als geeignete Katalysatoren werden DBZL und andere metallorganische Titan- und Zirkonverbindungen aber auch oberflächenaktive Verbindungen wie Alkylbenzolsulfonsäuren genannt.

Das Kapselmaterial wird aus siliziumorganischen Verbindung mit folgender Formel gebildet:



X = -OH, -OCH₃, -Cl etc.

n = 1, 2, 3, ...

Darin ist R₁ eine organische Molekülgruppe; R₂ und R₃ können die gleichen oder andere organische Molekülgruppen sein, können aber auch gleich X sein. X ist eine Hydroxylgruppe oder eine hydrolysierbare Gruppe. Für n gilt die Einschränkung, daß n nur dann gleich 1 sein kann, wenn R₁ wenigstens 12 Kohlenstoffatome aufweist und R₂ und R₃ hydrolysierbar sind. Zur Polymerisation bzw. Quervernetzung müssen im Molekül mindestens zwei bzw. drei Hydroxylgruppen oder hydrolysierbare Gruppen vorhanden sein.

2.6 Oberflächenbeschichtung von Silikaten

Weber et al. [44],[45] berichten über eine Beschichtung von Silikaten mit Organoxysilanen. Sie verfolgen das Ziel, saure Zentren auf der äußeren

Oberfläche mikroporöser Silikate zu inertisieren, damit durch diese sauren Zentren katalysierte Reaktionen nicht an der Oberfläche, sondern in den Poren der Silikate stattfinden, wo Produkte mit relativ großem Raumbedarf unterdrückt werden. Drei Verfahren werden zu diesem Zweck vorgestellt. Die Verfahren werden nach der englischen Bezeichnung „chemical vapour deposition“ und „chemical liquid deposition“ mit CVD und CLD bezeichnet. Auch diese Verfahren sind Kondensationsreaktionen. Hier kondensieren Silanolgruppen auf der Oberfläche der Silikate mit den Silanolgruppen der hydrolysierten Organoxysilanen. Dabei wird kein weiterer Katalysator zugesetzt, d. h. daß die Silanolgruppen genug Acidität besitzt, um die Organoxysilane zu hydrolysieren.

1. CVD im Vakuum:

In einem Vakuum von $< 5 \cdot 10^{-5}$ mbar wird ein Tetraethoxysilan (TEOS) Partialdruck von 0,6 mbar eingestellt. Die Silikate werden 4 - 60 h dieser Atmosphäre bei Temperaturen im Bereich von 100 – 400 °C ausgesetzt.

2. CVD im Gasstrom:

Das Silikat wird 8 – 40 h bei 50 – 400 °C einem Heliumgasstrom ausgesetzt, der über einen Sättiger mit TEOS gesättigt wird. Der Heliumgasstrom beträgt 30 – 150 mL/min.

3. CLD

TEOS (20 mL) wird in einem Lösemittel (Wasser, Ethanol, *n*-Hexan) oder ohne Lösemittel 21 h mit dem Silikat bei Raumtemperatur gerührt.

Bei allen Verfahren folgt eine Kalzinierung über einen Zeitraum von 8 h bei 500 °C in einem Stickstoffstrom von 30 mL/min.

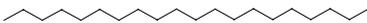
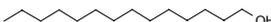
Die besten Ergebnisse liefern die CVD-Verfahren bei längerer Ablagerungszeit (16 h) und höheren Temperaturen (400 °C). Dabei wird neben einer bis zu 97%igen Inertisierung der Oberfläche eine Verengung der Porenöffnungen beobachtet. Aus der Verengung der Porenöffnungen kann theoretisch bei weiterem Vernetzen von Tetraalkoxysilanen ein Verschuß der Pore eintreten. Dieser Sachverhalt könnte dann zu einem Einschluß einer Substanz in den Poren genutzt werden.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Eingesetzte Materialien

Die Herkunft und Reinheit der Ausgangsverbindungen für das Wand- und Kernmaterial wie auch die Katalysatoren und Emulgatoren sind in Tabelle 2 bis 5 aufgelistet.

Tabelle 2. Kernmaterialien

	Reinheit ¹	Herkunft
<i>n</i> -Dodekan 	99%	J.T. Baker, Deventer Holland
<i>n</i> -Tetradekan 	>99,0%	Fluka, Buchs Schweiz
<i>n</i> -Hexadekan 	97%	J.T. Baker, Deventer Holland
<i>n</i> -Oktadekan 	>99%	Merck-Schuchardt, Hohenbrunn
<i>n</i> -Eikosan 	>97%	Fluka, Buchs Schweiz
1-Tetradekanol 	99%	EGA-Chemie, Steinheim
Dekansäure 	99%+	Aldrich Chemical Company, Inc.
Dodekansäure 	99,5%+	Aldrich Chemical Company, Inc.
1-Hexadekylamin 	90%	Aldrich Chemical Company, Inc.

¹ Laut Hersteller

Tabelle 3. Katalysatoren

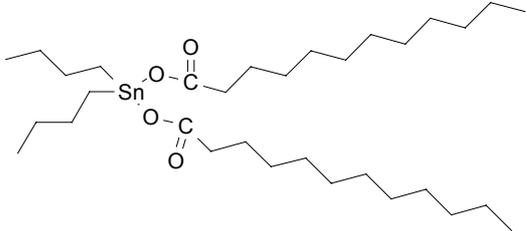
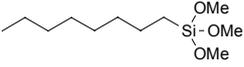
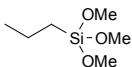
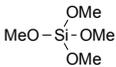
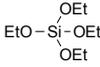
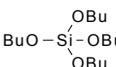
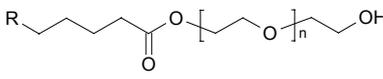
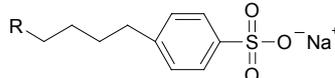
	Reinheit ¹	Herkunft
Dibutylzinn-dilaurat	95%	Aldrich Chemical Company, Inc.
		
Kieselgel (Davisil)	99%+	Aldrich Chemical Company, Inc.

Tabelle 4. Silane

	Reinheit ¹	Herkunft
Oktyltrimethoxysilan (OTMS)	≥ 97%	Fluka (Sigma-Aldrich), Deisenhofen
		
<i>n</i> -Propyltrimethoxysilan (PTMS)	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
		
Tetramethoxysilan (TMOS)	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
		
Tetraethoxysilan (TEOS)	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
		
Tetrabutoxysilan (TBOS)	97%	Aldrich Chemical Company, Inc.
		

¹ Laut Hersteller

Tabelle 5. Emulgatoren

	Herkunft
Mulsifan RT 113	Zschimmer & Schwarz, Lahnstein
 $\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
<p>R = Alkyl; n = 1...5</p>	
Fettsäurepolyglykolester	
Amoa A2 410 LX29 besteht aus:	Amoa Chemical Co., Leicestershire
 $\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$	
<p>R = Alkyl</p>	
Natrium-Petroleum-Sulfonate	
sowie: Fettsäureseifen, ethoxylierte Fettsäuren, Kopplungsmittel und Korrosionsinhibitoren	

3.2 Präparative Verfahren

3.2.1 *In situ* Polymerisation

Die Bildung von Mikrokapseln nach der *in situ* Polymerisation erfolgte in drei Schritten:

- A Herstellung einer Emulsion des Kernmaterials in einer wässrigen Phase
- B Umsetzung des Alkyl-Alkoxy-Silans zum Polysiloxan
- C Filtration und Trocknung

1. Standardversuch (K18)

In einem Rundkolben wurden 5 mL *n*-Hexadekan mit 25 mL Wasser gemischt. Unter kräftigem Rühren wurden 2 mL OTMS und anschließend 15 Tropfen (entspricht 0,3 mL) DBZL als Katalysator zugegeben. Nach 2 h kontinuierlichen Rührens bei Raumtemperatur konnte ein festes, körniges, auf der wäßrigen Phase schwimmendes Produkt über ein Schwarzbandfilter von der flüssigen Phase getrennt werden. Dieses Produkt wurde im Filter an der Luft getrocknet.

Einige Proben sind nicht an der Luft getrocknet worden, sondern mit Filterpapier abgetupft worden. Diese sind in Anhang A und Anhang B mit * gekennzeichnet.

Die vom Standard abweichenden Versuche unterscheiden sich in den Mengen der eingesetzten Substanzen (siehe Anhang A). Andere Abweichungen sind in den folgenden Punkten beschrieben.

2. Verschiedene Hüllenmaterialien

Bei Verwendung von den hüllenbildenden Substanzen PTMS, TBOS und TEOS wurde entsprechend dem Standardversuch verfahren. Die Reaktionszeiten betragen jedoch bis zu 24 h. Das Filtrat des Versuchs mit TEOS wurde im Trockenschrank bei 65 °C getrocknet.

3. Verschiedene Kernmaterialien

Kernmaterialien, die bei Raumtemperatur fest waren, wurden mit 25 mL Wasser im Rundkolben mit Rückflußkühler auf die Temperatur erwärmt, die jeweils 5 °C oberhalb des Schmelzpunktes des Kernmaterials lag, was zu einer besseren Verteilung des Kernmaterials in der wäßrigen Phase führte. Die weitere Vorgehensweise entsprach dem Standardversuch.

4. Verschiedene Katalysatoren

a) Ohne Katalysator

Wenn der Standardversuch ohne Katalysator durchgeführt wurde, betrug die Reaktionszeit 30 Tage. Wenn sich keine größeren erkennbaren Partikel gebildet hatten, wurde zur Filtration ein Blaubandfilter (589/3 Schleicher&Schuell) verwendet, um evtl. vorhandene kleinere Partikel zurückzuhalten.

b) Puffersysteme

Der Versuch wurde wie unter a) beschrieben durchgeführt. Statt Wasser wurde ein Puffersystem auf Basis von Phosphorsäure, Essigsäure, Borsäure und Natronlauge verwandt (Universalpuffer nach Britton-Robinson [46]). Zu diesen Versuchen wurde, wenn sich nicht vorher Produkt gebildet hatte, nach 5 Tagen DBZL nachträglich zugegeben.

c) Mineralsäuren als Katalysator

Anstelle von DBZL wurden auch Mineralsäuren verwandt. Dabei handelte es sich um 2 mL Salzsäure ($w = 37\%$) bzw. konz. Schwefelsäure ($w = 98\%$).

d) Kohlensäure

Bei dem Versuch, die Reaktion mit Kohlensäure zu katalysieren, wurde mit Salzsäure ($c = 0,12 \text{ mol/L}$) aus Kaliumcarbonat 2,7 L (0,12 mol) Kohlendioxidgas erzeugt und über eine Zeitspanne von 2,5 Stunden durch die Reaktionsmischung geleitet. Die gesamte Reaktionszeit betrug 24 Stunden. Zur Filtration wurde ein Blaubandfilter (589/3 Schleicher&Schuell) verwendet.

e) Kieselgel und Aluminiumoxid

Der Standardversuch wurde ohne DBZL durchgeführt. Statt dessen wurden die Mengen (0,1 bis 5 g) Kieselgel bzw. Aluminiumoxid in das Reaktionsgemisch gestreut. Nach 5 Tagen wurde der Feststoff abfiltriert.

f) Emulgator LX29 als Katalysator

Der Versuch wurde unter Zugabe von 0,2 g LX29, wie unter a) beschrieben, durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 30 Tage. Zur Filtration wurde ein Blau-bandfilter (589/3 Schleicher&Schuell) verwendet.

5. Untersuchungen der Reaktionszeit

Der Standardversuch wurde bei drei gleichen Ansätzen (Standardversuch K18) nach unterschiedlichen Zeiten abgebrochen. Dazu wurde die Reaktionsmischung nach 2, 0,5 und 0,25 Stunden filtriert.

6. Emulgatoren

Bei Verwendung von Emulgatoren wurde eine größere wäßrige Phase (50 mL) verwandt. Der Emulgator wurde in einer Menge von 0,2 bis 0,5 g eingesetzt. Der Versuchsablauf und die anderen Substanzmengen entsprachen dem Standardversuch.

3.2.2 Chemical Vapour Deposition (CVD) im Wirbelbett

Durch Anwendung des CVD-Verfahrens sollten Kieselgelpartikel in der Gasphase verschlossen werden. Das dazu verwendete Kieselgel hatte in seinen Poren ein PCM aufgenommen und adsorbiert. Die entstandenen Kapseln sollten als Kernmaterial ein z. T. flüssiges Kernmaterial auf einem festen Träger enthalten. Dadurch sollte erreicht werden, daß das PCM auch im flüssigen Zustand rieselfähig blieb und im Wirbelbett verarbeitet werden konnte.

Erzeugung des Kernmaterials mit DBZL

a) DBZL auf der Oberfläche

Das PCM wurde auf das Kieselgel aufgetropft, so daß das Kernmaterial einen Anteil von 30 bis 40% PCM hatte. Diese Mengen an PCM bedeuteten, daß die Partikel gerade noch rieselfähig blieben. DBZL wurde in einigen Fällen als zusätzlicher Katalysator auf die Oberfläche des getränkten Kieselgels getropft.

b) DBZL im PCM

Ein Gemisch aus dem PCM (in dem Fall Hexadekan) und dem DBZL wurde auf das Kieselgel getropft, so daß sich das DBZL über das gesamte Kernmaterial verteilte.

Erzeugung des Wirbelbetts

Das Wirbelbett wurde durch einen mit TMOS gesättigten Stickstoffstrom erzeugt. Das TMOS sollte - katalysiert von den Silanol-Gruppen bzw. durch DBZL - auf der Oberfläche des Kieselgels zum Polysiloxan reagieren. Das nicht reagierte TMOS wurde mit einer Kühlfalle auskondensiert und letzte TMOS-Reste wurden mit Salzsäure ausgewaschen. Der Aufbau entsprach dem Bild 5 und die Abmessungen des Reaktors sind in Bild 6 dargestellt.

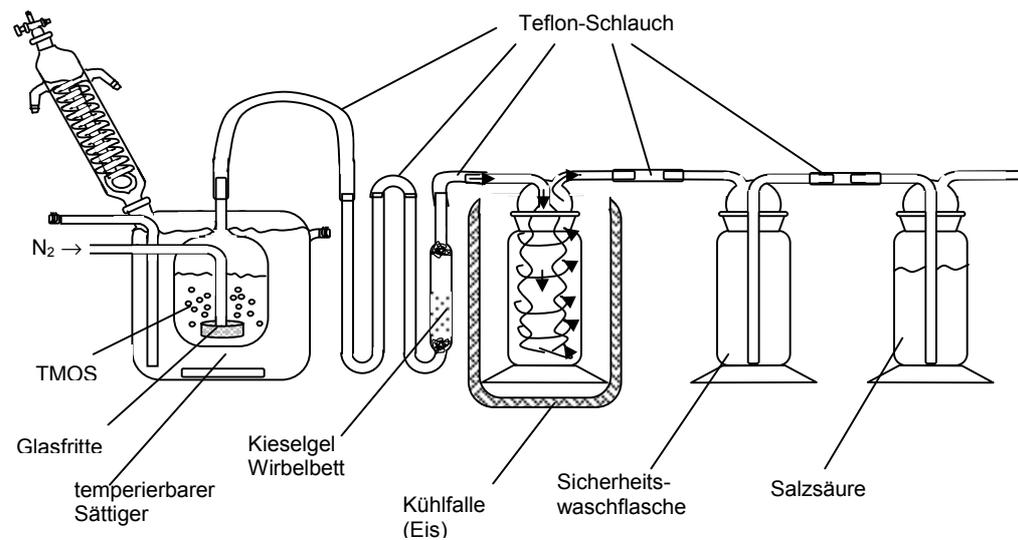
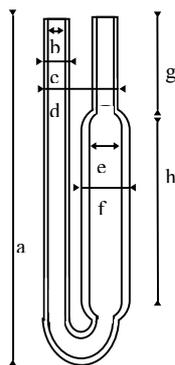


Bild 5. Schematischer Aufbau des CVD-Verfahrens.



Höhe des U-Rohres	a = 160 mm
Innendurchmesser Eingang	b = 3 mm
Außendurchmesser Eingang	c = 6 mm
Abstand Eingang/Ausgang	d = 30 mm
Innendurchmesser Reaktor	e = 7 mm
Außendurchmesser Reaktor	f = 10 mm
Länge Ausgang	g = 60 mm
Höhe des Reaktorraums	h = 70 mm

Bild 6. Abmessungen des U-Rohr-Wirbelbett-Reaktors.

Der Stickstoffstrom wurde mit einer pneumatischen Wanne¹ bestimmt und betrug 1,8 L/min.

Die Menge an TMOS im Stickstoffstrom konnte über die Temperatur des Mantelgefäßes (Sättiger) variiert werden. Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur im Sättiger erforderten eine Temperierung des gesamten Aufbaus bis zur Kühlfalle, so daß keine Kondensation an TMOS in der Anlage stattfand. Die Verfahrensparameter der einzelnen Versuche sind in Anhang C zusammengestellt.

3.3 Charakterisierung

3.3.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

a) Meßprinzip

Bei dieser Messung wurde die Substanz auf einem Aluminiumtiegel zusammen mit einem leereren Aluminiumtiegel als Referenz erwärmt. Die Energiezufuhr wurde dabei so geregelt, daß die Temperaturen der beiden Tiegel während des gesamten Erwärmungsvorgangs identisch waren. Unterlag die Probensubstanz einer physikalischen Umwandlung, so mußte ihr pro Zeiteinheit mehr Energie zugeführt werden als dem leeren Tiegel. Aus der erforderlichen Leistungsdifferenz ließ sich bei diesen Untersuchungen die Schmelzenthalpie des verkapselten PCM bestimmen. Die Leistungsdifferenz (Wärmefluß) wurde

¹ Messung des Verdrängungsvolumens von Wasser in einem umgekehrten Standzylinder im Wasserbad (Mittelwert aus 10 Messungen)

gegen die Temperatur aufgetragen. In diesem Diagramm wird eine Umwandlungsenthalpie als Bande sichtbar. Aus der Fläche unter der Bande ließ sich die Umwandlungsenthalpie errechnen.

b) Praktische Ausführung

Eine Substanzprobe von 3 bis 10 mg wurde in einen offenen Aluminiumtiegel eingewogen. Dieser Tiegel befand sich während der Messung neben einem leeren Aluminiumtiegel in einem kontinuierlichen Stickstoffstrom von 1 L/h. Es wurde ein offener Tiegel benutzt, um einen konstanten Druck zu gewährleisten und um einen evtl. Austrag des Kernmaterials zu ermöglichen.

Die Temperaturprogramme, die für die Messungen benutzt wurden, sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Sofern nicht anders angegeben, wurde das Temperaturprogramm für den Meßbereich von 5 bis 70 °C verwandt. Die Schmelzenthalpie wurde jeweils in den Aufheisritten (Schritte 1, 3, 5, 7, 10 und 12) gemessen.

Tabelle 6. Temperaturprogramme der DSC-Messungen

	Temperaturintervall/°C		Heizrate /(°C/min)	Zeit- spanne /h	Status
	Temperatur- programm I Meßbereich 5 bis 70 °C	Temperatur- programm II Meßbereich -20 bis 70 °C			
Schritt 01	5... 70	-20 ... 70	4		dynamisch
Schritt 02	70... 4	70 ...-21	-10		dynamisch
Schritt 03	5... 70	-20 ... 70	4		dynamisch
Schritt 04	70... 4	70 ...-21	-10		dynamisch
Schritt 05	5... 70	-20 ... 70	4		dynamisch
Schritt 06	70... 4	70 ...-21	-10		dynamisch
Schritt 07	5... 70	-20 ... 70	4		dynamisch
Schritt 08	70	70		1	isotherm
Schritt 09	70... 4	70 ...-21	-10		dynamisch
Schritt 10	5... 70	-20 ... 70	4		dynamisch
Schritt 11	70... 4	70 ...-21	-10		dynamisch
Schritt 12	5... 70	-20 ... 70	4		dynamisch

Neben der Schmelzenthalpie lieferte die DSC-Messung einen Nachweis dafür, daß das PCM fest eingeschlossen war. Dazu wurden wiederholt Schmelz- und Erstarrungszyklen mit einem zwischenzeitlichen isothermen Schritt bei 70 °C untersucht. Bei unvollständiger Verkapselung wurden mit dem Stickstoffstrom Teile des PCM ausgetragen, wodurch die Schmelzenthalpie mit den Zyklen abnahm (Dampfdrücke der PCM sind in der Tabelle 11 Abschnitt 4.1.1.1 S. 40 dargestellt).

Die DSC-Messungen wurden in einem Netzsch DSC 200 durchgeführt. Die Integration der Meßkurve und die Berechnung der Schmelzenthalpie erfolgte nach manueller Eingabe der Integrationsgrenzen über das für dieses Gerät entwickelte Softwareprogramm *Mitas* in der *Version 4.3*. In Bild 7 ist eine typische DSC-Meßkurve dargestellt.

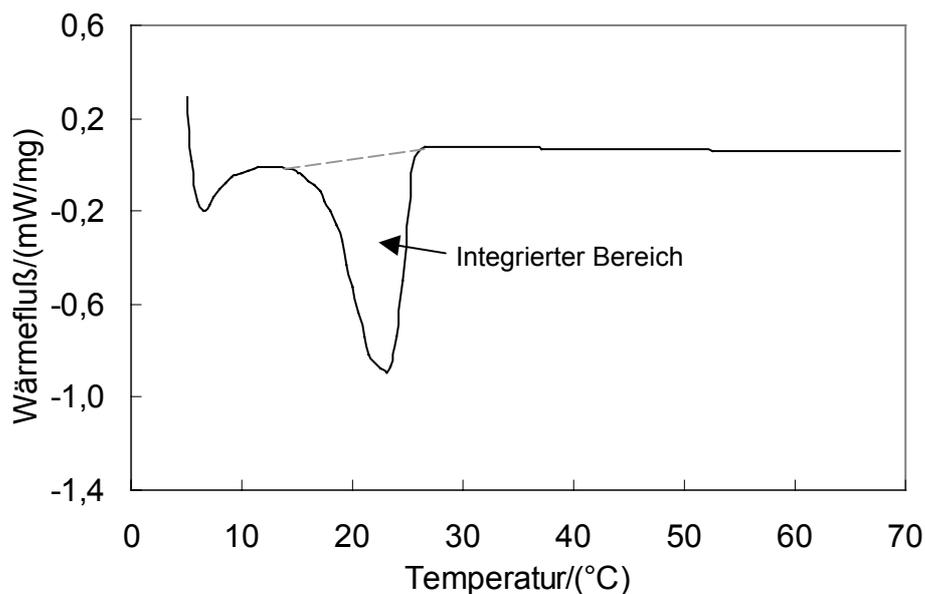


Bild 7. DSC-Meßkurve von Schritt 12 des Standardversuchs (K18)
(vgl. S. 39).

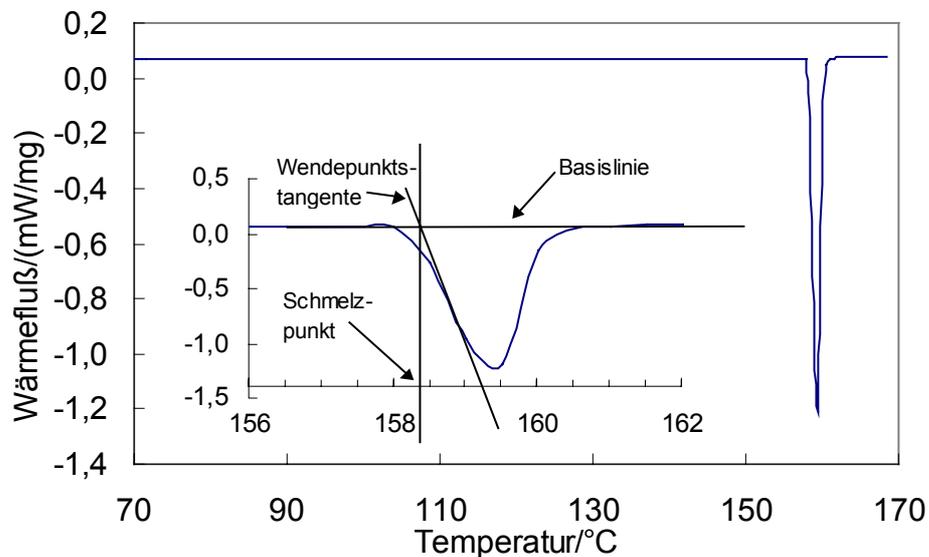
c) Kalibrierung des Meßgeräts

Monatlich wurde das Meßgerät kalibriert. Dazu wurde eine Probe aus Indium vermessen. Die Tabelle 7 zeigt die Soll- und Ist-Werte der gemessenen Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien.

Tabelle 7. Kalibrierung des Netzsch DSC 200 mit Indium

	Schmelztemperatur $T_s/^\circ\text{C}$	Schmelzenthalpie $\Delta H_s/(\text{J/g})$
Sollwerte [47]	156,6	-28,59
	157,0	-27,0
	158,1	-28,6
	156,9	-28,3
	157,0	-29,2
	157,0	-29,2
	157,4	-29,2
	157,9	-29,0

Das Bild 8 zeigt eine typische Meßkurve als ein Beispiel einer solchen Messung. Die Schmelztemperatur entspricht der *onset*-Temperatur des Meßausschlags. Diese *onset*-Temperatur ist die Temperatur, bei der die Wendepunktstangente des einsetzenden Wärmefluß die Basislinie schneidet.

**Bild 8.** Kontrollmessung des Netzsch DSC 200 mit Indium.

3.3.2 Röhrenofenuntersuchung

Als alternative Möglichkeit, eine Abnahme des PCM in einem Gasstrom zu messen und als Kontrolle für die DSC-Messung wurden Proben des Standardversuchs (K18) und unverkapseltes Hexadekan in einem temperaturprogram-

mierten Röhrenofen analog der DSC-Messung bei 70 °C eine Stunde lang mit einem Gasstrom von 1 L/h umspült (gemessen mit Seifenblasendurchflußmesser). Ein möglicher Austrag des PCM konnte über eine Rückwägung der Probe ermittelt werden. Bild 9 zeigt den Aufbau des Röhrenofens mit Quarzglasrohr.

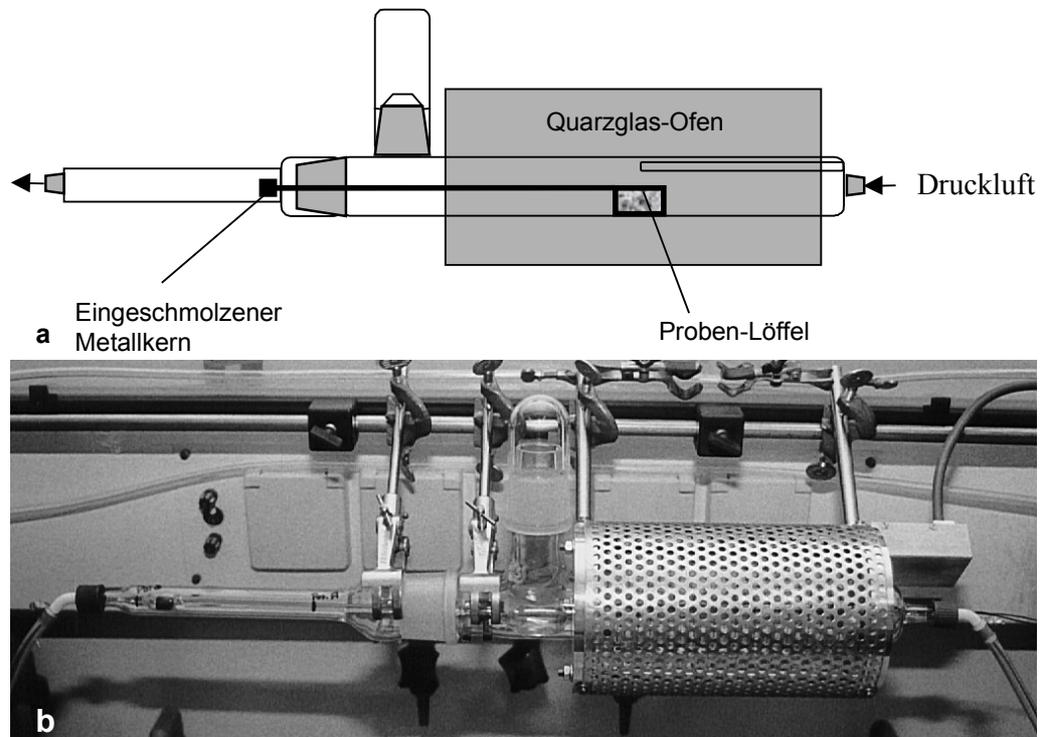


Bild 9. Röhrenofen mit Quarzglasrohr: Schematischer Aufbau (a); Foto (b).

Zudem sollten in diesem Versuchsaufbau nähere Erkenntnisse über den Aufbau und Anteil des Hüllenmaterials gewonnen werden. Dazu wurden die o. g. Proben und unbeladenes Hüllenmaterial (K0) auf 500 °C aufgeheizt und 30 h bei dieser Temperatur im Luftstrom geglüht. Aus dem Gewichtsverlust des Hüllenmaterials sollte auf den Anteil der Oktylketten im Hüllenmaterial geschlossen werden. Aus diesen Erkenntnissen und dem Gewichtsverlust des Verkapselungsprodukts sollte dann auf das Verhältnis Kernmaterial zu Hüllenmaterial geschlossen werden. Deshalb wurde mit synthetischer Druckluft und nicht wie im DSC mit Stickstoff gearbeitet.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung der Morphologie der erzeugten Kapseln und zur Vermessung der Kapseldurchmesser wurden sie elektronenmikroskopisch untersucht. Die Messungen und Aufnahmen der REM wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 940 bei einer Betriebsspannung von 10 kV durchgeführt.

Die untersuchten Proben wurden auf verschiedene Weise vorbereitet. Die Tabelle 8 listet die Vorgehensweisen zur Vorbereitung der Proben auf.

Tabelle 8. Übersicht über die Vorbereitung der Proben für die REM-Untersuchungen

Verkapselungsprodukt aus¹:	Vorbereitung
Tetradekanol (unverkapselt aus dem Handel)	Die feste Substanz wurde direkt auf den Probenträger aufgetragen.
Kernmaterial: kein Kernmaterial Katalysator: DBZL (K0)	Der körnige trockene Filtrerrückstand wurde direkt auf den Probenträger aufgetragen.
Kernmaterial: 5 mL Tetradekanol Hüllenmaterial: 0,1 mL OTMS Katalysator: DBZL (K10)	Der körnige trockene Filtrerrückstand wurde direkt auf den Probenträger aufgetragen.
Kernmaterial: 5 mL Hexadekan Katalysator: DBZL Wasser: 750 mL (K22)	Das Filtrat wurde auf ein Papier aufgetragen, an der Luft getrocknet und mitsamt Papier auf den Probenträger aufgeklebt.
Kernmaterial: 5 mL Hexadekan Emulgator: 0,5 g RT113 Wasser: 50 mL (K25)	Feuchter Filtrerrückstand wurde auf ein Papier weiträumig verstrichen, an der Luft getrocknet und mit dem Papier auf den Probenträger aufgeklebt.

Die auf den Bildern angegebenen Vergrößerungsfaktoren beziehen sich auf die Originalfotos. Für die vorliegende Arbeit wurden die Fotos auf 54% ihrer Originalgröße verkleinert.

3.3.4 Partikelgrößenverteilung

Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurde ein Gerät der Marke Sympatec Helos (Typ H620) benutzt, das nach dem Prinzip der Laserbeugung funktioniert. Die Brennweite betrug 500 mm und die Zykluszeit 1000 ms. Aus

¹ Wo nicht anders angegeben wurde mit 2 mL OTMS in 25 mL Wasser ohne Emulgator verkapselt.

dem Beugungsbild wurde automatisch die Partikelgrößenverteilung berechnet. Zur Vorbereitung der Meßprobe wurden dem Standardversuch mit Emulgator (K25) während der Herstellung vor der Filtration 2 mL entnommen und mit vollentsalztem Wasser auf 200 mL aufgefüllt. Diese Meßprobe wurde gerührt und kontinuierlich durch die Meßzelle gepumpt (Meßzeit: 20 Sekunden). Die prozentuale Partikelgrößenverteilung bezieht sich auf das Volumen. Die Probe ist bei der Axiva GmbH (Industriepark Höchst) in Frankfurt a. M. vermessen worden.

3.3.5 FT-IR

Die Proben wurden an einem Bruker Infrarot-Fourier-Spektrometer 55 EQUINOX in einem Wellenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} vermessen. Dabei bestand die vermessene Probe aus einem KBr-Preßling mit 1 mg Substanz auf 200 mg KBr (von Riedel-de-Haën mit der Reinheit: 99+%). Das Preßwerkzeug hatte einen inneren Durchmesser von 12 mm und der Druck betrug beim Pressen ca. 74 bar.

Ziel der IR-Messungen war es, Informationen über die Struktur des Wandmaterials aus Polysiloxanen zu erlangen.

3.3.6 GC-MS

Bei zwei Versuchen der *in situ* Polymerisation wurden je 1 g zum einen mit 50 mL PE (Petrolether – Zusammensetzung ergibt sich aus den GC-Analyse-Berichten der Extraktion, wie z. B. Tabelle 46) und zum anderen mit 50 mL Mesitylen (von Riedel-de-Haën mit der Reinheit: 98%) über eine Zeitspanne von 30 min gerührt und anschließend abfiltriert. Im Extrakt wurde mittels GC-Analyse nach extrahiertem PCM gesucht. Da jeweils gleiche Mengen an Probensubstanz und an Lösemittel eine gleiche Zeit gerührt wurden und eine identische Substanz extrahiert wurde, konnten die Peakflächen der GC-Messungen als Maß für die extrahierte Menge an PCM tendenziell miteinander verglichen werden.

Bei den beiden Versuchen handelte es sich um Verkapselungen von 5 mL Hexadekan mit DBZL in 25 mL Wasser. Als Hüllenmaterial wurden 2 und 8 mL OTMS eingesetzt.

Zur gaschromatographischen Untersuchung wurde ein HP 6890 GC mit Quadrupol Massenspektrometer verwendet. Die Trennbedingungen sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9. Trennbedingungen für HP 6890 GC

HP 6890 GC	
Trägergas	Helium - 0,6 mL/min entspricht 22 cm/s bei 25 °C
Detektor	Quadrupol Massenspektrometer HP 5973 Massenscan 16 bis 500 amu
Injektor	Split/Splitless
Injektortemperatur	250 °C
Split	1:100
Säule	HP-PONA
Säulenlänge	50 m
Säulendurchmesser	0,2 mm
Stationäre Phase	Methylsiloxan
Filmdicke	0,5 µm
Säulenvordruck	174 kPa
Temperaturprogramm	60 °C für 5 min halten Aufheizrate 10 °C/min bis 200 °C 200 °C für 15 min halten
Retentionszeiten/min	Stoff
6,32	2-Methylpentan
6,59	3-Methylpentan
6,90	<i>n</i> -Hexan
7,54	Methylcyclopentan
8,32	Cyclohexan
15,5	Mesitylen
15,7	1,2,4-Trimethylbenzol
28,9	Hexadekan

Die Injektion von 0,5 μL erfolgte mit einer Mikroliterspritze. Die Substanzen wurden über den Totalionenstrom des Quadrupol-Massenspektrometers detektiert und über den Vergleich der Massenspektren mit der internen Datenbank den entsprechenden Strukturen zugeordnet.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das primäre Ziel der Verkapselung war eine Immobilisierung des PCM unabhängig davon, ob es sich im festen oder flüssigen Zustand befand. Dieser LWS sollte eine möglichst große Energiemenge pro Masseneinheit speichern können. Die Herstellung dieser Mikrokapseln wurde nach zwei unterschiedlichen Verfahren ausgeführt. Bei den beiden Verfahren unterschieden sich zudem die Kernmaterialien. Nach dem Verfahren in Emulsion wurde das PCM allein verkapselt, während bei dem Verfahren in der Gasphase ein Adsorbat-System aus PCM und Kieselgel verkapselt werden sollte.

Bei dem Emulsionsverfahren wurden folgende Verfahrensparameter variiert:

- Die kontinuierliche wässrige Phase,
- das Kernmaterial,
- das Hüllenmaterial,
- der eingesetzte Katalysator und
- evtl. ein Emulgator.

Neben der Art des jeweiligen Bestandteils wurden in dieser Arbeit die Mengenverhältnisse variiert, um die Grenzen der Verkapselung zu untersuchen. In Tabelle 10 sind die drei Standardversuche aufgeführt.

Tabelle 10. Versuchszusammensetzung der Standardversuche

	Standardversuch (K18)	Standardversuch mit Emulgator	Unbeladenes Hül- lenpolymer (K0)
PCM - Stoff	Hexadekan	Hexadekan	
PCM – Menge	5 mL	5 mL	0 mL
Hüllenmonomer – Stoff	OTMS	OTMS	OTMS
Hüllenmonomer - Menge	2 mL	2 mL	2 mL
Katalysator- Stoff	DBZL	DBZL	DBZL
Wässrige Phase – Menge	25 mL	50 mL	25 mL
Reaktionszeit	2 h	2 h	2 h
Emulgator RT113 - Menge		0,5g	

Das Verfahren in der Gasphase sollte eine Alternative zu dem Verfahren in Emulsion bieten. Vorteile dieses Verfahrens lagen in dem adsorptiven System des Kernmaterials, darin, daß man auf einen zusätzlichen Katalysator verzichten konnte und daß als Hüllenmaterial das relativ zu anderen Siliziumverbindungen günstige TMOS bzw. TEOS eingesetzt werden konnte.

4.1 Verkapselung in Emulsion

4.1.1 Hüllenmaterial

4.1.1.1 Oktyltrimethoxysilan (OTMS)

Als hüllenbildendes Reagenz wurde i. d. R. OTMS verwandt, weil dessen hydrophobe Oktylgruppe sich besonders gut an der Phasengrenzfläche in die divergierten PCM-Tröpfchen einlagern und sich dort anreichern konnte. Die bei der *in situ* Polymerisation gebildete Hülle wurde dann über verschiedene Meßmethoden charakterisiert. Über DSC-Messungen sollten Aussagen über die Dichtigkeit des Hüllenmaterials gewonnen werden. Zudem sollte die Dichtigkeit über die Extraktionsversuche mit PE und Mesitylen überprüft werden, die über GC-MS-Analysen und DSC-Messungen ausgewertet wurden. Die Struktur des Hüllenmaterials sollte mittels FT-IR-Spektren untersucht werden.

a) DSC-Messungen

Zur Charakterisierung der Dichtigkeit der Kapseln wurden vor allem die Messungen mit dem DSC herangezogen. Es wurde angenommen, daß der Stickstoffstrom von 1 L/h bei unvollständiger Verkapselung Teile des PCM austragen würde. Besonders stark sollte dieser Austrag im einstündigen isothermen Schritt 8 bei 70 °C erfolgen. Eine quantitative Abschätzung des Austrags ließ sich über den Dampfdruck des PCM ermitteln. Die zur Abschätzung des Austrags verwendeten Dampfdrücke (z. T. von verschiedenen Autoren) sind in der Tabelle 11 aufgelistet. Wo kein Dampfdruck bei 70 °C bekannt war, wurde ein bekannter Dampfdruck der nächst höheren Temperatur gewählt. Zudem wurden Dampfdrücke bei 70°C über die Antoine-Parameter

abgeschätzt, auch wenn die Temperatur von 70 °C nicht in den Bereich der Gültigkeit fiel.

Tabelle 11. Dampfdrücke der verwendeten PCM

PCM	Temperatur /°C	Dampfdruck /kPa	Abschätzung der im Schritt 8 ausgetragenen PCM-Masse /mg
n-Hexadekan	70	0,0100 ¹	0,790
	70	0,0132 [49]	1,045
	150	1,3835 ¹	89,053
Tetradekanol	70	0,0012 ²	0,087
	70	0,0032 [50]	0,237
	151	0,7480 ²	45,476
Dodekansäure	30	4,71e-6[51]	0,000
	70	0,0007 ³	0,051
	106	0,0210 ³	1,335
	106	0,0223 [52]	1,414
Dekansäure	28	8,75e-5[53]	0,006
	70	0,0049 ⁴	0,296
	100	0,0629 ⁴	3,494
	110	0,133 [54]	7,193
1-Hexadekylamin	70	0,0015 ⁵	0,126
	131	0,1294 ⁵	9,299
	132	0,133 [55]	9,534

Die Abschätzung der ausgetragenen Masse erfolgte über eine Rechnung, die im Anhang D erläutert wird.

¹ Aus den Antoine-Konstanten (A=7,0287, B=1830,51, C=154,45 für den Temperaturbereich 150-321 °C) errechnet [48].

² Aus den Antoine-Konstanten (A=6,48407, B=1412,91, C=95,368 für den Temperaturbereich 151-296 °C) errechnet [48].

³ Aus den Antoine-Konstanten (A=7,86081, B=2159,11, C=143,226 für den Temperaturbereich 106-175 °C) errechnet [48].

⁴ Aus den Antoine-Konstanten (A=7,38091, B=1838,14, C=138,507 für den Temperaturbereich 100-299 °C) errechnet [48].

⁵ Aus den Antoine-Konstanten (A=7,24183, B=2097,85, C=158,171 für den Temperaturbereich 131-322 °C) errechnet [48].

Die Rechnung zeigte, daß zumindest beim Hexadekan als PCM theoretisch mit einem Austrag zu rechnen ist.

In Bild 10 wird von einigen PCM die Enthalpie der DSC-Messungen über die einzelnen Schritte aufgetragen, so daß der Enthalpieverlust über die Meßdauer aufgezeigt wird.

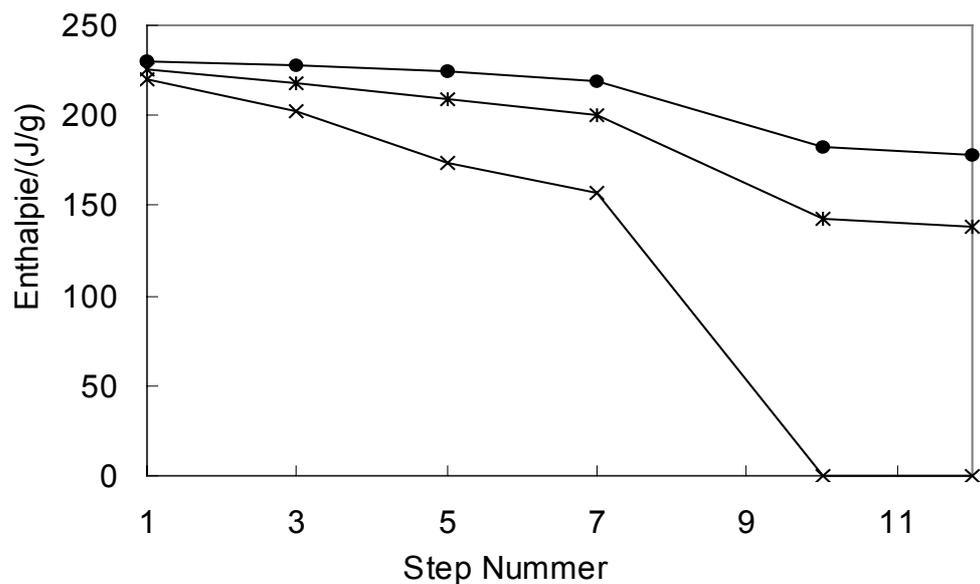


Bild 10. Enthalpiewerte im Verlauf einer DSC-Messung. Schmelzenthalpien von unverkapseltem ●: Hexadekan, *: Tetradekan und X: Dodekan gemessen mit dem Temperaturprogramm von -20 bis 70 °C.

Die Enthalpie nimmt im Laufe der DSC-Messung bei den drei eingesetzten Stoffen deutlich ab. Beim Dodekan nimmt die Enthalpie am Stärksten ab, beim Hexadekan am Wenigsten. Die Tabelle 12 zeigt die Abnahme in absoluten und relativen Werten.

Tabelle 12. Enthalpieverlust im zeitlichen Verlauf einer DSC-Messung von unverkapselten Stoffen im Temperaturbereich von -20 bis 70 °C

	Enthalpieverlust über die			
	Schritte 1-12		Schritte 7-10	
	absolut/(J/g)	relativ/% ¹	absolut/(J/g)	relativ/% ¹
Hexadekan	52,2	22,7	36,6	15,9
Tetradekan	87,3	38,7	57,2	25,3
Dodekan	220,5	100,0		

¹ Bezogen auf die Enthalpie in Schritt 1

Die größte Enthalpieabnahme findet erwartungsgemäß (wegen des einstündigen isothermen Schritts 8 bei 70 °C) zwischen den Schritten 7 und 10 statt. Die 15,9% Enthalpieabnahme in den Schritten 7 bis 10 entsprach bei einem Einsatz von 4,7 mg Hexadekan einem Austrag von 0,75 mg. Dieser Betrag lag unterhalb des über die Dampfdrücke errechneten theoretischen Werts. Dieses ist verständlich, da bei der Berechnung nur von idealen thermodynamischen Gleichgewichten ausgegangen wurde. Die Probe im DSC wurde jedoch nur vom Stickstoffstrom umspült, so daß nicht anzunehmen war, daß sich der Stickstoffstrom vollständig mit dem PCM sättigen würde. Der Betrag des theoretischen Austrags kann nur als Maximalwert gesehen werden.

Einige Ergebnisse von den DSC-Messungen der Verkapselungsversuche sind in Tabelle 13 und Bild 11 dargestellt. Die dort dargestellten Versuchsergebnisse beziehen sich auf eine DSC-Messung im Temperaturbereich von 5 bis 70 °C. Da gerade bei den niedrigen Temperaturen von -20 bis 5 °C der Dampfdruck der PCM sehr gering ist, wurde bei der Diskussion der Austrag an PCM in dieser Meßzeit vernachlässigt. So konnten die Messungen nach den beiden unterschiedlichen Temperaturprogrammen verglichen werden. Bei den in Tabelle 13 und Bild 11 verglichenen Verkapselungsversuchen handelt es sich um Verkapselungen von 5 mL Hexadekan mit DBZL in 25 mL Wasser. Die Versuche wurden mit 6 bzw. 2 mL OTMS durchgeführt, wobei die Reaktionszeiten 2 bzw. 0,25 h betragen.

Tabelle 13. Enthalpieverlust im zeitlichen Verlauf der DSC-Messung von unverkapseltem Hexadekan und Verkapselungsprodukten bei Einsatz von 6 bzw. 2 mL OTMS und Reaktionszeiten von 2 bzw. 0,25 h.

	Enthalpieverlust über die			
	Schritte 1-12		Schritte 7-10	
	absolut/(J/g)	relativ/% ¹	absolut/(J/g)	relativ/% ¹
Hexadekan	52,2	22,7	36,6	15,9
Verkapselungsprodukt (K41) bei 6 mL OTMS nach 2 h	4,6	5,6	3,6	4,4
Verkapselungsprodukt (K23) mit 2 mL OTMS nach 0,25 h	18,7	24,6	14,5	19,1

¹ Bezogen auf die Enthalpie in Schritt 1

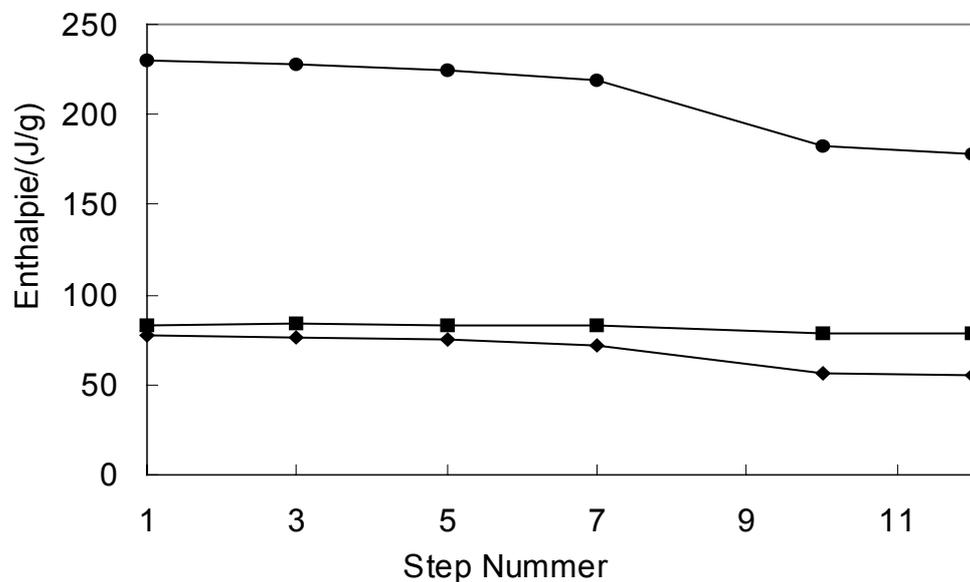


Bild 11. Enthalpieverlauf in einer DSC-Messung von unverkapseltem Hexadekan und Verkapselungsprodukten bei Einsatz von 6 bzw. 2 mL OTMS und Reaktionszeiten von 2 bzw. 0,25 h. Schmelzenthalpien von ●: Hexadekan, ■: Verkapselungsprodukt mit 6 mL OTMS nach 2 h (K41) und ◆: Verkapselungsprodukt mit 2 mL OTMS nach 0,25 h (K23) gemessen im Temperaturbereich von 5 bis 70 °C.

Im direkten Vergleich der beiden Verkapselungsprodukte wurde bei der Verkapselung mit 6 mL OTMS nach 2 h Reaktion kaum eine Abnahme in der Enthalpie beobachtet. Daraus wurde gefolgert, daß dieses Produkt vollständig verschlossen war, während die Abnahme der Enthalpie bei dem anderen Produkt auf eine unvollständige Verkapselung hindeutete. Obwohl an diesen Beispielen der Unterschied zwischen einer vollständigen (K41) und einer

unvollständigen Verkapselung (K23) deutlich wird, konnte aus den DSC-Messungen nicht immer auf den Erfolg der Verkapselung geschlossen werden. Die Enthalpieabnahmen in der DSC-Messung lagen bei den Verkapselungsversuchen in dem Bereich zwischen vollständiger Konstanz und den Werten des unverkapselten Hexadekans. Zudem ergab sich eine geräte- und meßbedingte Streuung der Enthalpiewerte, die sich aus der manuellen Eingabe der Integrationsgrenzen, Unterschiede in den Kapselgrößen der Proben, Inhomogenitäten und zum anderen aus der Gerätegenauigkeit ergab, die an den Kontrollmessungen im Abschnitt 3.3.1 (Tabelle 7) zu erkennen ist.

In einigen Fällen konnte aus den DSC-Messungen direkt ein Verschluß des PCM gefolgert werden. Eine Auflistung der DSC-Messungen findet sich im Anhang B.

b) Röhrenofenuntersuchung (Hüllenbetrachtung)

Zur Kontrolle der Eignung des DSC für die Messung von Dichtigkeiten wurde eine Hexadekanprobe im Röhrenofen unter analogen Bedingungen wie im DSC behandelt. Anschließend wurde durch Rückwägung der Massenverlust bestimmt. Bei Einsatz von 18,8 mg Hexadekan wurde ein Massenverlust von 0,5 mg gemessen, während parallel in den Röhrenofen eingesetzte Proben vom Verkapselungsprodukt des Standardversuchs (K18) und von unbeladenem Hüllenpolymer keinen Massenverlust zeigten.

Beim Glühen des unbeladenen Hüllenpolymers (K0) bei 500 °C resultierte ein Rückstand von 38,4% seiner ursprünglichen Masse. Ein hypothetisches Polykondensat aus OTMS, bei dem alle Methoxygruppen hydrolysiert und kondensiert sind, hätte bei einer vollständigen Oxidation zu SiO₂ und CO₂ rechnerisch einen Rückstand von 38,1% ergeben. Damit war nachgewiesen, daß von einer vollständigen Polymerisation oder zumindest vollständigen Hydrolyse ausgegangen werden konnte, da bei noch vorhandenen Methoxygruppen der Glührückstand unter dem Wert von 38,1% hätte liegen müssen. In Anhang E sind die Meßwerte aufgeführt. Zudem wird dort die Berechnung erläutert.

c) Lösungsmittelstabilität

Eine gelungene vollständige Verkapselung sollte ferner durch Extraktionsversuche nachgewiesen werden. Dazu wurden die Proben zum einen mit PE und zum anderen mit Mesitylen behandelt. Das Filtrat wurde mittels GC-MS-Analyse auf extrahiertes PCM und der feste Rückstand wurde mit dem DSC auf restliches eingeschlossenes PCM untersucht.

Die GC-MS-Messungen zeigten, daß in allen vier Fällen im Extrakt das PCM Hexadekan nachgewiesen werden konnte. Die DSC-Messungen von den Rückständen der Extraktion zeigten keine restliche Schmelzenthalpie. Die GC-Analysen-Berichte von unbehandeltem Hexadekan und den vier Extraktionen sind in Anhang F aufgelistet. Der Beweis dafür, daß das Hexadekan extrahiert wurde, wird über die identische Retentionszeit mit dem unbehandelten Hexadekan und über das Massenspektrum geführt.

Das Hexadekan ist deutlich an seiner charakteristischen Fragmenten-Reihe mit folgenden Fragmenten zu erkennen: Hexadekan m/z : 226 (M^+), 197 ($C_{14}H_{29}^+$), 183 ($C_{13}H_{27}^+$), 169 ($C_{12}H_{25}^+$), 155 ($C_{11}H_{23}^+$), 141 ($C_{10}H_{21}^+$), 127 ($C_9H_{19}^+$), 113 ($C_8H_{17}^+$), 99 ($C_7H_{15}^+$), 85 ($C_6H_{13}^+$), 71 ($C_5H_{11}^+$), 57 ($C_4H_9^+$), 43 ($C_3H_7^+$), 29 ($C_2H_5^+$).

Die Massenspektren sind ebenfalls in Anhang F dargestellt.

Da die Extraktionsbedingungen bei allen Proben gleich waren, sollten die prozentualen Peakflächen eine tendenzielle Aussage über die extrahierte Menge an PCM liefern. Auch wenn darüber keine quantitativen Aussagen getroffen werden sollen, sind in Tabelle 14 die prozentualen Flächenanteile der Hexadekanpeaks dargestellt.

Tabelle 14. Flächenanteil der Hexadekanpeakfläche an der Gesamtpeakfläche

	Flächenanteil des Hexadekanpeaks/% der Gesamtpeakfläche	
	Extrahiert mit PE	Extrahiert mit Mesitylen
Verkapselungsprodukt mit 2 mL OTMS (K18)	12,4	8,2
Verkapselungsprodukt mit 8 mL OTMS (K58)	8,4	4,8

Es ist die Tendenz zu erkennen, daß mit dem Mesitylen weniger Hexadekan extrahiert wurde als mit dem PE. Je stärker die Kapseln mit Kernmaterial beladen waren, desto mehr Hexadekan konnte extrahiert werden.

Aus den Ergebnissen der DSC-Messung von den Verkapselungsprodukten nach der Extraktion und obwohl diese Tendenz in den Peakflächen vorhanden ist ergibt sich, daß eine Immobilisierung des PCM in organischem Medium nicht erreicht worden ist. Das könnte bedeuten, daß das Hüllenmaterial gegen organische Lösemittel nicht stabil war, es durch diese Lösemittel einer Quellung unterlag oder aufgrund seiner eigenen Hydrophobie undurchlässig für wäßrige Systeme aber nicht für organische Lösemittel war. Möglicherweise war das Lösemittel in die Kapsel hineindiffundiert und hatte dort einen osmotischen Druck aufgebaut, der die Kapseln platzen ließ. Obwohl Mesitylen sterisch größer als das verwendete PCM ist, könnte dieser Effekt eingetreten sein. Jedoch geschieht dieses möglicherweise beim Mesitylen gehemmt als bei den Bestandteilen des PE.

Die Frage nach der vollständigen Verkapselung ist auch immer eine Frage für was und in welchem Medium eine Membran undurchlässig ist. Zur Verwendung von einem PCM-LWS im Gebäudeputz ist eine Dichtigkeit gegen ein wäßriges Medium und gegen Luft ausreichend. Gegen Wasser, basische Medien, wie z. B. im Putz, schwache Säuren sowie gegen Luft ist das Verkapselungsprodukt stabil und zeigt auch nach einem Extraktionsversuch keine verminderte Schmelzenthalpie. Daß das Verkapselungsprodukt eine körnige Substanz war, während z. B. *n*-Hexadekan bei Raumtemperatur flüssig ist, spricht ebenfalls für eine gelungene Verkapselung.

d) FT-IR

In Bild 12 sind die FT-IR-Spektren von unbeladenem Hüllenpolymer und von dem Standardversuch mit und ohne Emulgator (K18 und K25) dargestellt. Zum Vergleich wurde ein FT-IR-Spektrum von Kieselgel aufgenommen.

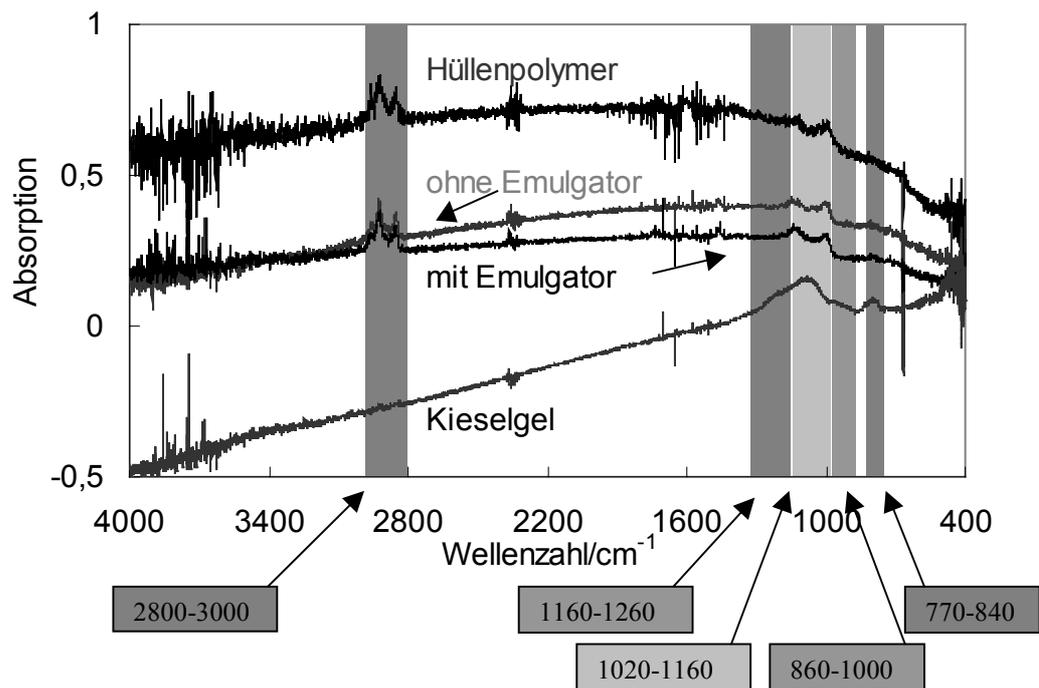


Bild 12. FT-IR-Spektren von unbeladenem Hüllpolymer und Produkten des Standardversuchs mit und ohne Emulgator (K18, K25) im Vergleich zu Kieselgel.

Im Spektrum des Kieselgels sind einige für Silikate typische Banden zu erkennen. Die Bande zwischen 770 und 840 cm^{-1} werden den Valenzschwingungen der miteinander verknüpften Tetraedereinheiten zugeordnet [56]. Die Schulter im Bereich von 860 bis 1000 cm^{-1} ist auf die Si-OH-Valenzschwingungen zurückzuführen. Die Bande zwischen 1020 und 1160 cm^{-1} weist auf die Si-O-Si-Valenzschwingung von verbundenen $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern hin [57]. Die andere Schulter von 1160-1260 cm^{-1} sind Absorptionen der Vier-, Fünf- und Sechsringeinheiten. Die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedereinheiten fanden sich erwartungsgemäß in den Spektren der Verkapselungsproben nicht wieder, da das verwendete OTMS nur drei Hydrolyseeinheiten hatte, so daß sich bei der Polymerisation nur unter Alkylabspaltung $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder hätten bilden können. Deutlich sind die zusätzlichen Banden der CH-Valenzschwingungen bei 2800 bis 3000 cm^{-1} zu erkennen [58], die sich aus den Oktylketten des Hüllpolymers und aus dem Kernmaterial ergeben.

e) Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bild 13 zeigt eine REM-Aufnahme von Tetradekanol, wie es von der Firma Aldrich Chemical Co. vertrieben wird und das Produkt der Verkapselung mit OTMS.

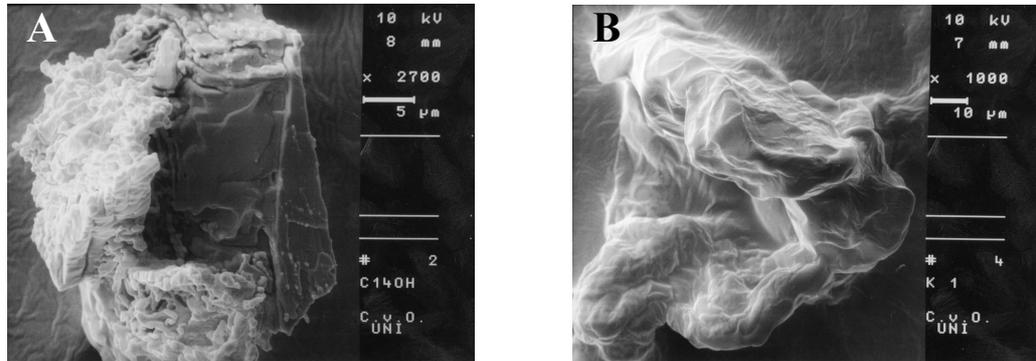


Bild 13. REM-Aufnahme von festem Tetradekanol, vor und nach der Verkapselung
 A: Unverkapselt (von Aldrich);
 B: 5 mL verkapselt mit 2 mL OTMS (K1).

Auf Bild 13 B kann man gut erkennen, daß sich ein durchscheinender Schleier wie eine Decke über das Material gelegt hat. Durch diese „Decke“ wird das Tetradekanol eingeschlossen. Es handelt sich bei diesem Produkt nicht um sphärische einkernige Kapseln, sondern um ein körniges Material, in dem der PCM in Bereichen ungleichmäßig verteilt vorliegt. Nach diesem Bild zu urteilen ist das Ziel der Immobilisierung erreicht worden. Auch die Tatsache, daß eine REM-Aufnahme möglich war, deutete auf eine Verkapselung hin, da im Hochvakuum des Mikroskops der Dampfdruck nicht verkapselten PCM die aufgedampfte Goldschicht zerstört hätte.

Das Bild 14 zeigt die raue Oberfläche einer nicht verschlossenen Tetradekanol-Kapsel. Die aufgedampfte Goldschicht war bei dieser Probe völlig zerstört. Der Vergrößerungsfaktor des Bild 14 A so gewählt, daß das Foto mit Bild 13 B verglichen werden kann.

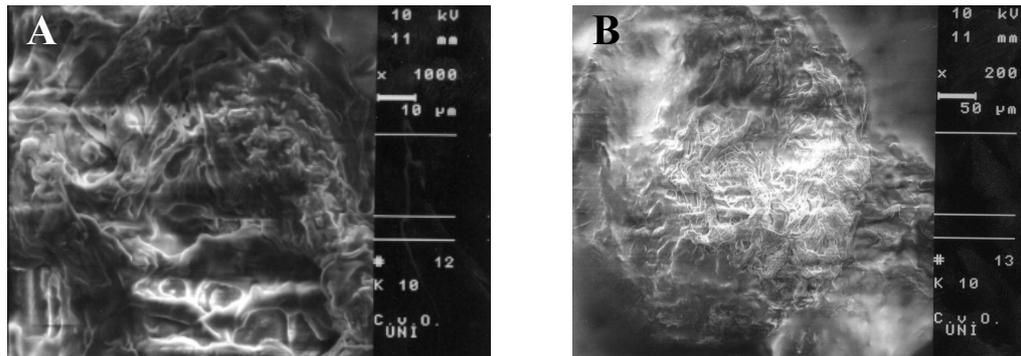


Bild 14. REM-Aufnahme einer nicht geschlossene Kapsel bei Einsatz von 0,1 mL OTMS, 5 mL Tetradekanol (K10).

Die Oberfläche von polymerisiertem OTMS ohne Beladung mit einem PCM ist in Bild 15 dargestellt.

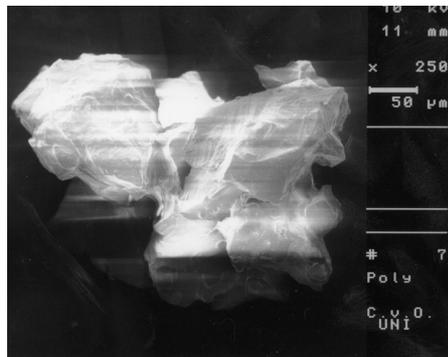


Bild 15. REM-Aufnahme von polymerisiertem OTMS.

Vom Glanz erscheint dieses Material ähnlich dem der Kapselhülle in Bild 13 B mit dem Unterschied, daß dieses Material massiv ist, ohne eine andere Substanz einzuschließen.

f) Abschätzung der Wandstärke

Aus den eingesetzten PCM und Hüllenmonomeren sollte die Wandstärke abgeschätzt werden, die sich bei der *in situ* Polymerisation bildete. Für diese Abschätzung wurden folgende Vereinfachungen angenommen:

Es sollte sich um sphärische einkernige Kapseln handeln, die alle den gleichen Durchmesser hatten. Zudem sollte das Volumen des eingesetzten Alkyl-Alkoxy-Silans vollständig in das Volumen des Hüllenmaterials übergehen. Die so berechneten Wandstärken finden sich in der Tabelle 15.

Beachtet man, daß der Si-O-Abstand in Silikaten ca. 16 nm beträgt und der

Bindungswinkel zwischen 110° und 150° liegt, entspricht das der ebenfalls in der Tabelle 15 angegebenen Anzahl Si-O-Einheiten (Si-O-Einheit entspricht 26,2 nm bei einem Bindungswinkel von 110° bzw. 30,9 nm bei einem 150° Winkel).

Tabelle 15. Ergebnis der Abschätzung der Kapselwandstärke

Kerndurchmesser / μm	Hüllenmaterial Menge/%	Wandstärke / μm	Anzahl Si-O-Einheiten
40	6	6,01	195 ... 229
40	4	4,33	140 ... 165
40	2	2,37	77 90
40	1	1,25	40 48
40	0,5	0,65	21 25
40	0,1	0,13	4 5
90	2	5,34	173 ... 204
10	2	0,59	19 23
0,1	2	0,06	2 3

Aus dieser Abschätzung wird deutlich, daß bei Einsatz zu geringer Mengen an Hüllenmaterial eine Grenze erreicht wurde, bei der die Wandstärke nur noch wenige Atomschichten maß und bei der keine geschlossene Hülle mehr erwartet werden konnte. Der Effekt machte sich wegen der steigenden Oberfläche, die belegt werden mußte, um so mehr bemerkbar, je kleiner die Kapseln waren.

4.1.1.2 Weitere Hüllenmaterialien

Neben dem OTMS wurden PTMS, TBOS und TEOS als weitere Alkyl-Alkoxy-Silane zum Aufbau des Wandmaterials eingesetzt. Unter den o. g. Bedingungen fand auch mit diesen Hüllenmaterialien eine Immobilisierung des PCM statt. Eine Tendenz im Reaktionsverhalten war jedoch zu beobachten: Je weniger hydrophob die Gruppen am Silizium des Silanabkömmlings waren, desto schwieriger erfolgte die Verkapselung. So dauerte die Reaktion mit dem TEOS 24 h. Der Filtrerrückstand hatte eine schleimige Konsistenz und wurde erst nach weiteren 24 h im Trockenschrank bei 65 °C zu einer körnigen festen Substanz, die im DSC vermessen werden konnte. Aus dem Filtrat des Verkapselungsversuchs mit TEOS fiel im Laufe von einigen Tagen bei Raumtemperatur eine weiße körnige Substanz aus, die im DSC keine Schmelzbande zeigte. Es ließ sich vermuten, daß nicht reagiertes TEOS nachträglich im Filtrat zu diesen festen Partikeln weiterreagierte. Je hydrophober die Substituenten am Siliziumatom waren, desto größer war die Tendenz, daß sich diese Molekülteile in die hydrophobe dispergierte Phase einlagerten. Die polarerer Molekülteile blieben auf der Oberfläche zurück, wo sie Reaktionspartner fanden und polymerisierten.

4.1.2 Kernmaterialien

Es sollten Mikrokapseln hergestellt werden, die ein PCM enthalten. Mit Hilfe des DSC wurde die Wärmeaufnahme der Mikrokapseln beim Schmelzen des PCM untersucht.

Die über DSC-Messung erhaltenen Enthalpiewerte werden nach den Kernmaterialien abgegrenzt in den Bildern 16 bis 19 dargestellt. Bei den in den Bildern 16 bis 19 erwähnten Versuchen wurde jeweils nur die Menge an OTMS variiert. Eine Auflistung der Meßwerte findet sich im Anhang B.

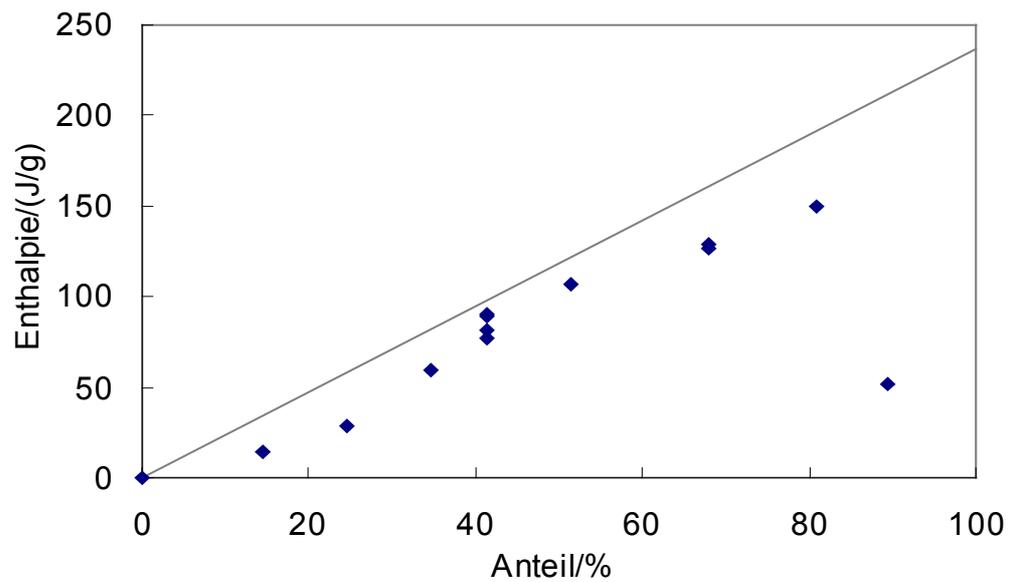


Bild 16. Abhängigkeit der Schmelzenthalpie¹ vom Anteil² an *n*-Hexadekan³.
 ——— Berechnete Linie für den prozentualen Anteil des PCM am LWS.

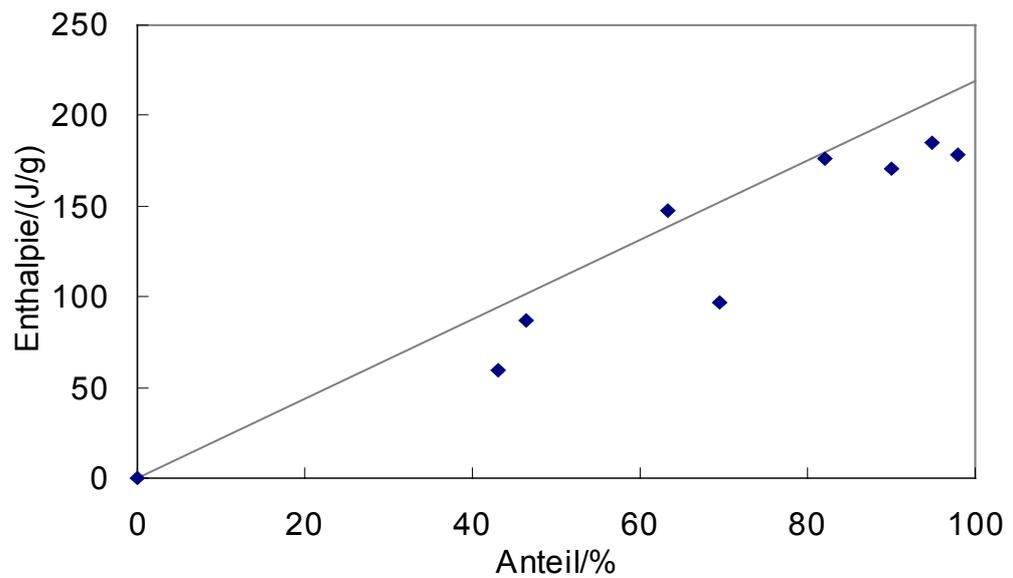


Bild 17. Abhängigkeit der Schmelzenthalpie¹ vom Anteil² an Tetradekanol.
 ——— Berechnete Linie für den prozentualen Anteil des PCM am LWS.

¹ Enthalpiebetrag positiv aufgetragen

² Auf die Masse der Edukte bezogen

³ Die Produkte, die über Filterpapiertrocknung erhalten worden waren, wurden nicht in die Grafik eingefügt.

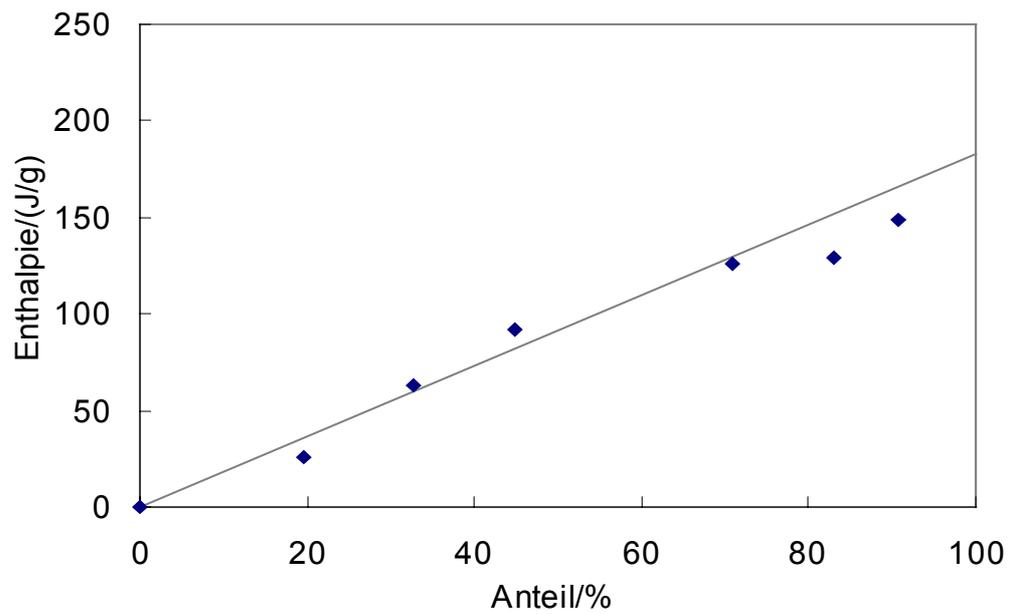


Bild 18. Abhängigkeit der Schmelzenthalpie¹ vom Anteil² an Dodekansäure.
—— Berechnete Linie für den prozentualen Anteil des PCM am LWS.

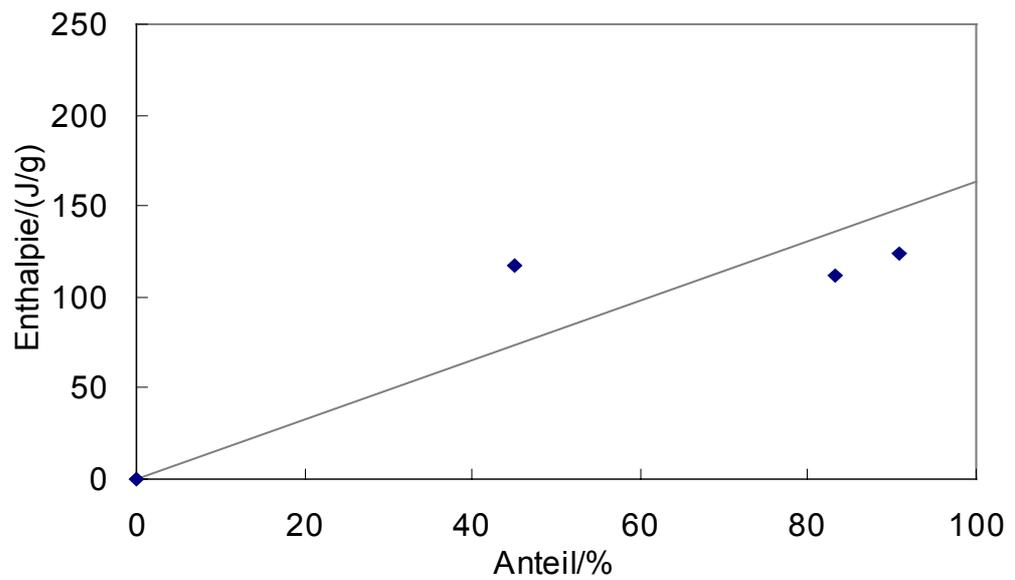


Bild 19. Abhängigkeit der Schmelzenthalpie¹ vom Anteil² an Dekansäure.
—— Berechnete Linie für den prozentualen Anteil des PCM am LWS.

¹ Enthalpiebetrag positiv aufgetragen

² Auf die Masse der Edukte bezogen

Die Wärmekapazitäten der verkapselten PCM zeigten wie erwartet einen näherungsweise linearen Verlauf. Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der linearen Regressionsanalyse.

Tabelle 16. Ergebnisse der Regressionsanalyse für die Bilder 16 bis 19
Regressionskonstanten entsprechend $y = m x + b$
(für die positiv aufgetragenen Enthalpiewerte).

PCM	Steigung m	y-Achsen- abschnitt b	Bestimmt- heitsmaß r^2	Anzahl Meßwerte
<i>n</i> -Hexadekan ¹	1,999	-5,343	0,965	12
Tetradekanol	1,966	-5,891	0,914	9
Dodekansäure	1,635	3,831	0,972	7
Dekansäure	1,254	19,567	0,781	4

Im allgemeinen lagen die Enthalpiemeßwerte und die nicht eingezeichneten Regressionsgeraden unterhalb der Theorielinie. Eine Erklärung dafür sind Oberflächen und Verteilungsphänomene. Durch die große Verteilung des PCM über viele Mikrokapseln waren die Kristallisationsbereiche sehr klein. Nur dreidimensional in den festen PCM eingebundene Moleküle trugen vollständig zur Schmelzenthalpie bei. Die Oberflächenmoleküle trugen weniger zur Schmelzenthalpie bei. Möglicherweise wurde dieser Effekt durch Wechselwirkungen zwischen dem PCM und dem Hüllenmaterial verstärkt.

¹ Berechnung der Regressionsparameter ohne Einbeziehung des Wertes bei 89,5% und der Proben, die mit Filterpapier getrocknet wurden.

Röhrenofenuntersuchung (Kernbetrachtung)

Das Verkapselungsprodukt hatte nach dem Glühen im Röhrenofen bei 500 °C einen Rückstand von 11,5% der eingesetzten Masse. Wird der Glühverlust (61,2%) des Hüllenmaterials, welcher oben (vgl. Abschnitt 4.1.1.1 S. 45) bestimmt wurde, mit einberechnet, so ergab sich ein Hüllenmaterialanteil von 26,0% und ein Kernmaterialanteil von 74,0%. In den Bildern 16 bis 19 wurden die Anteile auf die Eduktmassen bezogen. Dabei ergab sich für das Produkt des Standardversuchs ein Anteil an Kernmaterial von 68,0%. Dabei wurde vereinfachend die Masse des Hüllenmaterials gleich der des eingesetzten Alkyl-Alkoxy-Silans gesetzt unter Vernachlässigung des Massenverlusts durch die Hydrolyse und Kondensation. Unter der Voraussetzung einer vollständigen Polykondensation würde sich jedoch ein Anteil des Kernmaterials von 74,8% errechnen, was mit dem Ergebnis dieses Versuchs übereinstimmt. In Anhang E sind die Meßwerte aufgeführt. Zudem wird dort die Berechnung erläutert.

a) n-Hexadekan

Beim *n*-Hexadekan als PCM zeigte sich, daß bei einer zu hohen Beladung der Kapseln mit dem PCM das Hüllenmaterial nicht mehr ausreichte, um das gesamte PCM zu verkapseln. Bei einem Anteil von ca. 90% nahm die meßbare Schmelzenthalpie des Verkapselungsprodukts drastisch ab. Hier war offensichtlich die Grenze an Hüllenmaterial erreicht, die entsprechend der Abschätzung der Wandstärken von den Mikrokapseln (Tabelle 15) nicht mehr ausreichte, eine geschlossene Hülle zu bilden.

b) Sonstige Kernmaterialien

Neben Hexadekan wurden Tetradekanol, Dodekansäure, Dekansäure und Hexadekylamin als PCM eingesetzt. Diese PCM waren bei Raumtemperatur fest, so daß bei der Herstellung der LWS im Filter neben dem Verkapselungsprodukt auch das nicht verkapselte Edukt aufgefangen wurde. Auf diese Weise kommen die Meßwerte bei den hohen Beladungen in den Bildern 17 bis 19 zustande. Aus Tabelle 11 ergab sich, daß die Dampfdrücke der PCM abgesehen vom *n*-Hexadekan zu niedrig waren, um aus den DSC-Messungen zu beurteilen, ob diese Kapseln das PCM einschlossen. Für eine gelungene

Verkapselung sprachen die optischen Ähnlichkeiten mit den Versuchen beim Hexadekan und die REM-Aufnahmen, wie z. B. Bild 13 B. Die Verkapselungsprodukte dieser Arbeit haben zudem eine weitere Analogie (ähnliches Hüllmaterial) zu Verkapselungen von Salzen nach dem Patent DE 37212 [59]. Dort gab es die Möglichkeit, eine gelungene Verkapselung durch Leitfähigkeitsmessungen nachzuweisen. Diese Kapseln zeigten trotz ihrer Elektrolytfracht in wäßriger Suspension keine Leitfähigkeit. Zudem konnte auch durch Titration mit EDTA kein gelöstes Salz in einer Mikrokapselsuspension nachgewiesen werden.

4.1.3 Katalysatoren

DBZL war als Katalysator besonders geeignet. Neben der schnellen und kontrollierten Reaktion an der Oberfläche der Emulsionströpfchen zeigte es eine leichte oberflächenaktive Wirkung, die die Bildung kleiner Emulsionströpfchen förderte. Es wird vermutet, daß sich die Alkylketten, wie auch bei den hüllenbildenden Substanzen in die Oberfläche der hydrophoben PCM einlagert, während die Carboxylgruppen am Zinn an der Grenzfläche der wäßrigen Phase die Alkoxy-Silan-Funktionen hydrolysieren und vernetzen.

Das DBZL sollte aufgrund seiner Toxizität durch einen anderen Katalysator ersetzt werden. Die dazugehörigen Versuche wurden alle mit 5 mL Hexadekan, 2 mL OTMS und 25 mL Wasser durchgeführt.

a) Ohne Katalysator

Zunächst wurde versucht, vollständig auf einen Katalysator zu verzichten. Weder Langzeitversuche, noch erhöhte Temperaturen führten dazu, daß sich in der milchigen Dispersion ein filtrierbares Produkt bildete.

b) Mineralsäuren als Katalysator

Die Suche nach einem geeigneten Katalysator konzentrierte sich auf Brönsted-Säuren. Starke Säuren, wie die Mineralsäuren Salzsäure oder Schwefelsäure (vgl. Abschnitt 3.2 S. 25) bewirkten, daß eine spontane Polymerisation durch die gesamte Reaktionsmischung erfolgte. Dabei bildete sich ein lockeres Polymerisationsnetzwerk mit gelförmiger Konsistenz. Bei der anschließenden

Filtration fand sich das PCM im Filtrat wieder. Der voluminöse Rückstand fiel an der Luft in kleine Partikel zusammen, die keine Schmelzenthalpie aufwiesen.

c) Puffersystem

Eine Pufferreihe [46] wurde anstelle von dest. Wasser als kontinuierliche Phase in einer Reaktion eingesetzt, die ansonsten dem Standardversuch entsprach. Bis zu einem pH-Wert von drei zeigte sich das gleiche Ergebnis wie bei den starken Mineralsäuren. Bei pH-Werten von vier bis acht konnte keine Reaktion beobachtet werden. Wurden zu diesen gepufferten Reaktionsmischungen 15 Tropfen DBZL zugegeben, ergaben sich die gleichen Ergebnisse wie mit einer rein wäßrigen kontinuierlichen Phase. Der pH-Wert des Puffersystems änderte sich bei Zugabe des DBZL nicht.

d) Kohlensäure

Als weitere mögliche Katalysatorsäure wurde Kohlensäure getestet. Auch dabei wurde keine Polymerisation beobachtet. Aus der milchigen Suspension konnte kein Produkt abfiltriert werden.

e) Kieselgel und Aluminiumoxid

Weber et al. [44],[45] (vgl. Abschnitt 2.6) brauchten zur Oberflächeninertisierung keinen weiteren Katalysator, da die Silanolgruppen der eingesetzten Silikate die Reaktion ausreichend katalysierten. Ebenso konnte beim Verkapseln von beladenen Kieselgelpartikeln nach einem anderen Verfahren [60] vollständig auf einen weiteren Katalysator verzichtet werden, weil die sauren Zentren des Kieselgels für die Reaktion ausreichten. Somit wurde Kieselgel als Katalysator getestet, dessen Silanolgruppen auf der Oberfläche die Hydrolyse des Alkyl-Alkoxy-Silans katalysieren sollten. Das Ergebnis war, daß neben Wasser auch das PCM in den Poren der Kieselgelpartikel adsorbiert wurde, es entstanden aber keine geschlossenen Kapseln. Aluminiumoxid ist stärker Brönsted-sauer, brachte jedoch die gleichen Ergebnisse wie das Kieselgel. Bei beiden Katalysatoren fand sich jeweils im Filtrat ein Teil des PCM wieder.

Nach der Filtration erwies sich das Trocknen des Rückstands als schwierig, da an den Katalysatorpartikeln PCM-Reste hafteten. Trocknen an der Luft reichte nicht aus, so daß der Filtrerrückstand entweder mit einem Filterpapier abgetupft, oder im Trockenschrank bei 70 °C mehrere Tage gelagert wurde. Der Rückstand wurde über DSC-Messungen untersucht. Die Enthalpiebande des adsorbierten PCM fiel breiter aus als bei den DBZL-katalysierten Versuchen. Der Wärmefluß im DSC trat zudem bei niedrigerer Temperatur auf (vgl. Abschnitt 4.2), was gleichbedeutend war mit einer Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die Enthalpien nahmen deutlich mit fortlaufenden Meßschritten ab, was als zusätzlicher Nachweis dafür angesehen werden konnte, daß das mit Hexadekan beladene Kieselgel nicht verschlossen war.

Ein Zusammenhang zwischen eingesetzter Katalysatormenge und erhaltener Enthalpie konnte aber nicht bestimmt werden, weil die unterschiedlichen Arten der Trocknung des Filtrerrückstands keinen Vergleich zuließen.

Der Katalysator wurde zum Träger für das PCM. Eine Reaktion auf der Oberfläche des Kieselgels und/oder katalysiert durch das Kieselgel wurde jedoch nicht beobachtet. Erklärt werden kann diese Tatsache durch die Größe der Kieselgelpartikel. Ein Katalysator sollte seine Aktivität an der Oberfläche zwischen Emulsionströpfchen und kontinuierlicher Phase entfalten, was bei den Kieselgelpartikeln kaum möglich war, da sie selbst größer waren als die zu bildenden Kapseln.

f) Emulgator LX29

Der Emulgator LX29 (siehe Abschnitt 3.1 S. 23 Tabelle 5) bestand z. T. aus Natrium-Petroleum-Sulfonaten, die potentiell katalytisch aktiv sein sollten. Eine Reaktionsmischung mit diesem Emulgator ohne weiteren Katalysator zeigte aber ebenfalls keine Polymerisation des Alkyl-Alkoxy-Silans.

Als gemeinsame Schlußfolgerung des Kapitel 4.1.3 kann vermutet werden, daß Brönsted-Säuren die Silizium-Sauerstoff-Bindung zu stark polarisieren. Nach den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen in den Gleichungen (8) und (10) scheinen die Brönsted-Säuren für eine Koordination wie in Gleichung (10) zu hart zu sein (im Sinne des HSAB-Prinzips [61]). Damit beschleunigen sie die

Hydrolyse und Polymerisation zu sehr, so daß die Reaktion nicht kontrolliert an der Oberfläche der Emulsionströpfchen stattfinden kann.

4.1.4 Reaktionszeitversuche

Der Standardversuch wurde nach unterschiedlichen Zeiten abgebrochen und über DSC-Messungen auf vollständige Verkapselung untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in der Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17. Enthalpieverlust im zeitlichen Verlauf der DSC-Messung

Dauer der Reaktion	Enthalpieverlust über die			
	Schritte 1-12		Schritte 7-10	
	absolut/(J/g)	relativ/% ¹	absolut/(J/g)	relativ/% ¹
2 h	5,1	6,14	5,0	6,10
0,5 h	5,2	5,02	5,1	5,12
0,25 h	18,7	24,57	14,5	19,05

¹ Bezogen auf die Enthalpie in Schritt 1

Die Enthalpieabnahme steigt bei Verkürzung der Reaktionszeit von 0,5 auf 0,25 h von 5 auf über 20% an. Daraus läßt sich schließen, daß schon eine Reaktionszeit von einer halben Stunde für eine Verkapselung ausreicht.

4.1.5 Emulgator

Das körnige Verkapselungsprodukt, wie es in Bild 13 B gezeigt wird, ist ein Agglomerat von einzelnen Mikrokapseln, die zusammengewachsen waren und ein zusammenhängendes Korn bildeten. Verantwortlich für die Bildung der Agglomerate war die Tatsache, daß die Emulsionsgrenzflächen zur Zeit der Polymerisation des Wandmaterials nicht stabil genug waren. Die hydrophoben PCM-Tröpfchen in der wäßrigen kontinuierlichen Phase unterlagen einer ständigen Koaleszenz. Die sich bei der Koaleszenz bildenden größeren Tropfen wurden vom Rührer wieder zerschlagen, wodurch eine sich bildende Kapselhülle mitzerschlagen wurde. Durch Zugabe eines Emulgators sollte eine stabile Emulsion erzeugt werden, die nicht einer zu schnellen Koaleszenz unterlag. Bei den Versuchen mit einem Emulgator bildete sich eine nicht filtrierbare zähflüssige Masse, die nur oberflächlich an der Luft trocknete. Von

dieser Masse wurde auf einen Papierträger ein Abstrich erzeugt, der im REM untersucht wurde. Die dazugehörigen Fotos sind in Bild 20 dargestellt.

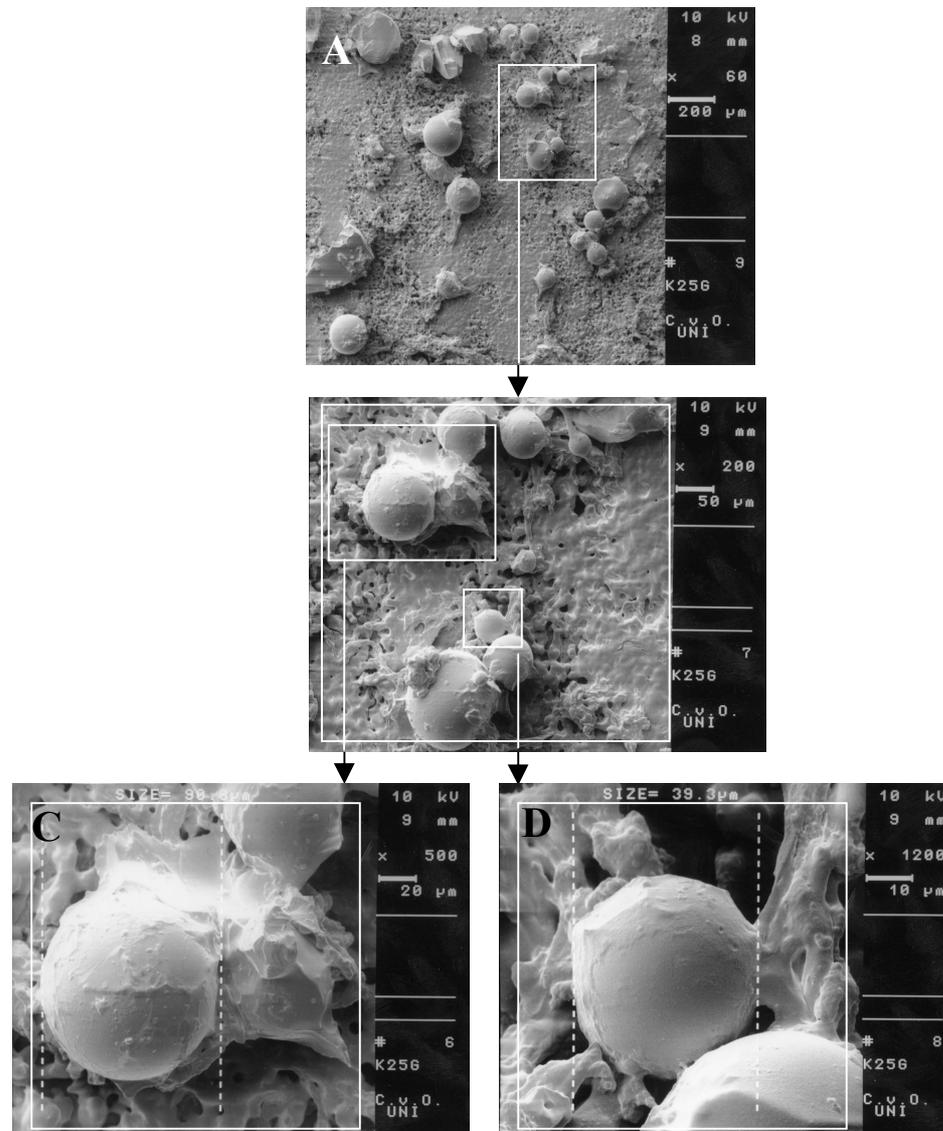


Bild 20. REM-Aufnahmen von Mikrokapiteln des Standardversuchs (K25) (50 mL Wasser, 5 mL Hexadekan, 2 mL OTMS und 15 Tropfen DBZL) unter Zusatz von 0,5 g Emulgator RT113.

Erstmalig in der Versuchsreihe wurden mit Hilfe der Emulgatoren einkernige sphärische Mikrokapiteln erzeugt. Zudem wurden Kapiteln erzeugt, die einen Durchmesser in der Größenordnung von Mikrometern hatten. In den Bildern 21 C und D wurden zwei Kapiteln in ihrer Ausdehnung vermessen. Sie hatten Radien von 90,8 μm und 39,3 μm .

Die exakte Größenverteilung ergab sich aus der Messung der Partikelgrößenverteilung (vgl. Abschnitt 3.3.4 S. 35) und ist in Bild 21 dargestellt.

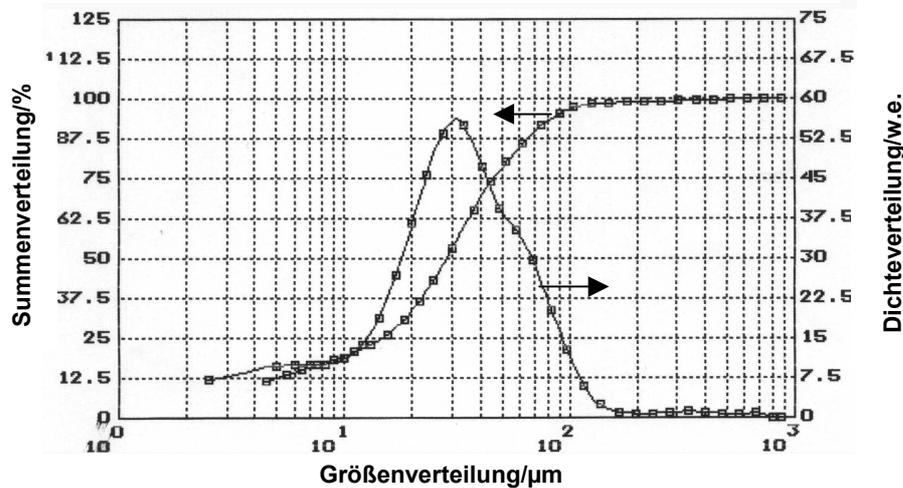


Bild 21. Partikelgrößenverteilung des Standardversuchs mit Emulgator

Die Durchmesser dieser Mikrokapseln lagen zu ca. 90% in dem Bereich von ca. 4 bis 250 µm und ca. 20% im Bereich von 30 bis 45 µm. Der vollständige Meßbericht der Partikelgrößenverteilung wurde dem Anhang G beigelegt.

Ohne Emulgator wurde eine deutlich breitere Größenverteilung erhalten. Die Größen erstreckten sich dort von 100 nm (vgl. Abschnitt 4.1.6 Bild 22) bis zu Agglomeraten in der Größenordnung von annähernd einem Zentimeter.

4.1.6 Kontinuierliche Phase

In einem Versuch wurde die Menge des Wassers von 25 mL auf 750 mL mit der Intention vergrößert, daß bei einer vergrößerten kontinuierlichen Phase eine Koaleszenz durch größere Tröpfchenabstände erschwert wird. Im Filtrerrückstand dieses Versuchs zeigte sich kein Unterschied, während sich auf dem wäßrigen Filtrat ein Film ablagerte. Von diesem Film wurden ein Teil abgeschöpft, getrocknet und ebenfalls elektronenmikroskopisch untersucht. Diese Aufnahmen sind in Bild 22 zu sehen. Das Bild 22 zeigt die kleinsten der entstandenen Kapseln, die vom Filter nicht zurückgehalten wurden, so daß sich diese im Filtrat wiederfanden.

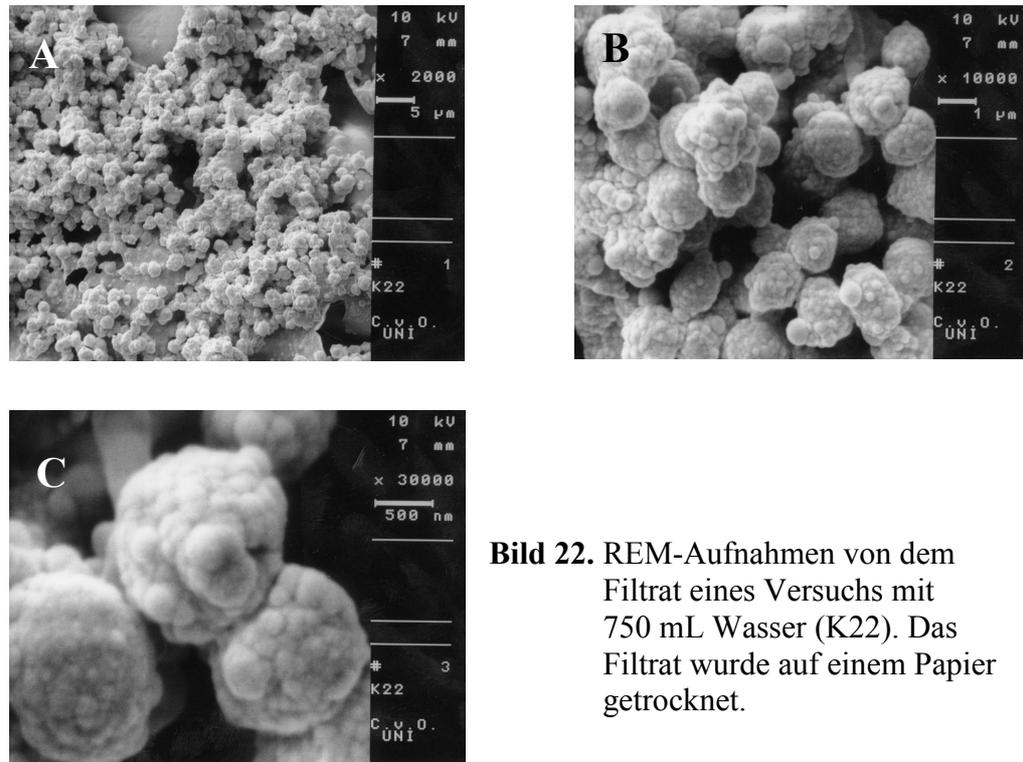


Bild 22. REM-Aufnahmen von dem Filtrat eines Versuchs mit 750 mL Wasser (K22). Das Filtrat wurde auf einem Papier getrocknet.

Die Kapseln in Bild 22 hatten eine Größe im Bereich von Nanometern, so daß sie zu den Nanokapseln gezählt werden konnten. Die Oberfläche ist nicht glatt, so daß nicht klar wurde, ob es sich hier um sphärische einkernige Kapseln handelte oder ob sich auf der Oberfläche der Kapseln weitere noch kleinere Kapseln abgelagert hatten. Auch hier könnte es sich um Agglomerate handeln. Es ist anzunehmen, daß die körnigen Produkte im Filtrerrückstand aus eben solchen Agglomeraten aufgebaut sind, in denen PCM-Bereiche in der Größenordnung von Nanometern vorliegen.

4.2 Verkapselung im Wirbelbett

Eine weitere Methode zur Immobilisierung von PCM sollte in der Gasphase durchgeführt werden. Da die Verfahren im Wirbelbett in den meisten Fällen auf Feststoffe begrenzt sind (vgl. Abschnitt 2.3.2.6), sollte hier ein LWS-System untersucht werden, bei dem ein Feststoff, wie z. B. Kieselgel, in seiner porösen Struktur ein PCM enthielt. Das Kieselgel mit einer Beladung von ca. 40% Hexadekan war immer noch gut rieselfähig, so daß es im Wirbelbett

nicht zu Verklumpungen kam. Dieses System aus Kieselgel und PCM sollte dann analog den Versuchen von Weber et al. [44],[45] und dem Patent DE 37211 [60] mit einem Polysiloxan beschichtet werden. Die Versuche von Weber et al. zeigten eine Verengung der Porenöffnungen, so daß mit den Versuchen dieser Arbeit das Ziel verfolgt wurde die Porenöffnungen vollständig zu verschließen. Der dazugehörige Aufbau ist im experimentellen Teil dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 3.2) dargestellt. Die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche sind im Anhang C aufgelistet. Die Berechnung der Mengen an TMOS kann über eine analoge Rechnung wie in Anhang D bestimmt werden. Die Antoine-Konstanten für TMOS und TEOS sind in Anhang H aufgelistet.

Durch den Aufbau war eine Temperierung der Anlage stark erschwert, so daß sich die Versuche auf Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur (20 °C) beschränkten. Im Vergleich zu den Versuchen von Weber et al. [44],[45], die bei 50 bis 400 °C arbeiteten, wurden somit niedrigere Temperaturen gewählt. Diese sollten dadurch ausgeglichen werden, daß als Alkoxysilan das TMOS anstelle des TEOS benutzt wurde, welches schneller und leichter hydrolysierbar ist. Zum anderen wurden geringere Mengen an Kieselgel eingesetzt. Keiner der Versuche führte zu einer Verkapselung des Kernmaterials.

DBZL wurde zunächst durch Vermischen mit dem PCM und dann durch Zugabe auf die Oberfläche der beladenen Kieselgelpartikel eingebracht. Dadurch sollte die Polymerisation ermöglicht und beschleunigt werden. Doch auch die Verwendung dieses Katalysators führte nicht zum gewünschten Ziel.

Bei den Adsorbat-Systemen zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des PCM z. T. bei 7 °C anstatt bei 18 °C auftrat, so daß eine Doppelbande erschien, dessen untere Bande nicht vollständig vom Meßbereich (5 bis 70 °C) erfaßt wurde (vgl. Abschnitt 4.1.3 e) S. 58). Dieses wurde als ein Adsorptionseffekt gedeutet, bei dem der Übergang von der adsorbierten Phase in die größere Ordnung einer festen Phase gehemmt war. Damit die Schmelzbande in den Meßbereich fällt wurden höher siedende Paraffine wie Oktadekan und Eikosan verwandt, die jedoch im DSC keinen Enthalpieverlust aufwiesen. Auch

nachdem die DSC-Probe 6 Stunden im Trockenschrank bei 70 °C stand konnten weitere DSC-Messungen nicht immer eindeutige Aussagen treffen. Die Enthalpiewerte der DSC-Messungen von den Verkapselungen im Wirbelbett sind in Anhang C aufgelistet. In Bild 23 ist eine DSC-Kurve eines Adsorbat-Systems aufgezeigt. Vgl. Bild 23 (Hexadekan auf Kieselgel) mit Bild 7 (verkapseltes Hexadekan im Emulsionsversuch).

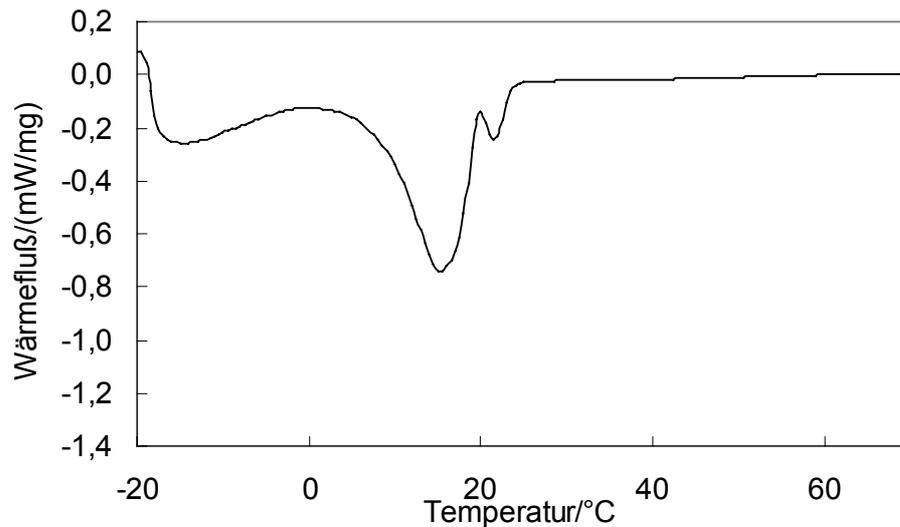
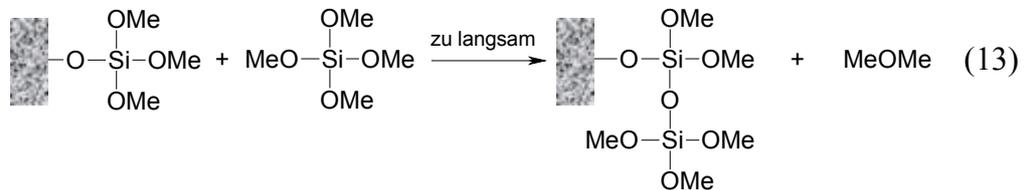
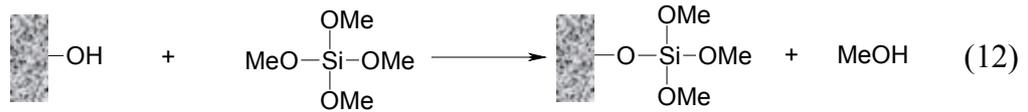


Bild 23. DSC-Meßkurve (Schritt 12) von Hexadekan auf Kieselgel.

Dieses Ergebnis entspricht den Erkenntnissen von Weber et al. [44],[45] die eine Adsorption des alkoholischen Hydrolyseprodukts am Kieselgel feststellten. Zudem standen zur Polysiloxanbildung an reaktiven Hydroxylgruppen nur die Silanolgruppen auf der Oberfläche des Kieselgels zur Verfügung. Haben sich diese unter Abspaltung eines Alkohols an das Kieselgel angelagert, wäre die Bildung einer Siloxaneinheit von der Stoffbilanz her nur noch unter Abspaltung eines Ethers möglich. Eine solche Kondensationsreaktion ist aber zu langsam für eine technische Anwendung [40].



Eine erfolgreiche Polykondensation wäre also nur unter Zugabe von Wasser (Hydrolyse) und einer Desorption der Reaktionsprodukte von der Oberfläche der Partikel zu erreichen gewesen (z. B. durch Vakuum oder Erwärmung auf 500 °C). Bei einer solchen Behandlung des Kieselgel-PCM-Systems würde jedoch auch das PCM aus dem Kieselgel entfernt. Somit ist eine Verkapselung eines solchen LWS-Systems nach dieser Methode nicht durchführbar.

4.3 Vergleich mit dem Stand der Technik

Für die Anwendung in Gebäudeputzen werden zur Zeit Melamin-Formaldehyd-Harz- und Polyalkylmethacrylat-Kapseln [4],[32] eingesetzt. Vorteile der Kapseln nach der Methode dieser Arbeit sind:

1. Es handelt sich bei der Methode dieser Arbeit um ein sehr einfaches Verfahren, welches sich nur aus der Herstellung einer Emulsion von Kernmaterial im Wasser und der Zugabe des hüllenbildenden Reagenz, des Katalysators und evtl. eines Emulgators zusammensetzt. Beim Melamin-Formaldehyd-Harz muß zunächst ein Vorkondensat der Hüllenmonomere erzeugt werden, welches dann zur Emulsion des Kernmaterials gegeben wird.
2. Die Reaktion der Alkyl-Alkoxy-Silane und die Trocknung des entstandenen Verkapselungsprodukts erfolgt bei Raumtemperatur. Eine Nachbehandlung ist nicht nötig. Die beiden o. g. Verfahren [4],[32] erfordern 60 °C bei der Herstellung und 130 °C bei der Nachbehandlung (Trocknung). Das bedeutet, daß Kapselinhalte, die unweit oberhalb von 130 °C sieden, nicht verkapselt werden können.

3. Das Verkapselungsprodukt ist geruchsneutral, während die Melamin-Formaldehyd-Kapseln aufgrund überschüssiger Monomere einen unangenehmen Eigengeruch aufweisen, was für die Verwendung zumindest im Innenbereich von Gebäuden ungeeignet ist.
4. Die Kapselhüllen bestehen aus einem anorganischen Material, welches beim Verwittern oder Verbrennen Polysiloxane oder reines SiO₂ zurückläßt, die keine bekannte Umweltrelevanz haben. Beim evtl. biologischen Abbau der Kapseln bildet sich eine Silikathülle, die vermutlich ebenso gut verkapselt, wie das originale Material. Erst bei Zerstörung der Kapsel wird sie unbrauchbar.
5. Die in der Literatur bekannten Verfahren bilden Kapseln mit einer organische Hülle, die zu einer erhöhten Brandlast gegenüber den anorganischen Hüllen dieser Arbeit führt. Die Kernmaterialien sind die gleichen.
6. Während bei den Mikrokapseln mit organischer Hülle oft das Hüllmaterial selbst temperaturempfindlich ist, wird durch Polysiloxankapseln die Stabilität der Kapseln gegen Temperatur nur durch den steigenden Innendruck (Dampfdruck des PCM) begrenzt.

Im Materialaspekt kommt den Kapseln dieser Arbeit das Patent US-A-4,931,362 am nächsten [37]. Das dort genannte Verfahren hat in Bezug auf den Einsatz von Monosiloxanen die Einschränkung, daß der Alkylrest mindestens zwölf Kohlenstoffatome besitzen muß. In dieser Arbeit wurde vor allem OTMS eingesetzt, welches eine Alkylkette mit nur acht Kohlenstoffatomen besitzt. Des weiteren wurde in der vorliegenden Arbeit eine Verkapselung mit TBOS durchgeführt, welches keine Alkyl-, sondern nur Alkoxygruppen mit vier Kohlenstoffatomen aufweist.

Das zukünftige Ziel dieser Verkapselungen ist es, die erhaltenen Mikrokapseln auf ihre Verwendungsmöglichkeit zur „Wärmedämmung“ in Gebäudeputzen zu untersuchen. Ein größerer Ansatz eines Verkapselungsversuchs wurde

bereits in einen Putz eingearbeitet (10,8%¹ Verkapselungsprodukts des Standardversuchs K18x5). Der Putz hatte eine geringe Schwindung und eine solide Konsistenz. Andere mechanische und thermische Eigenschaften werden voraussichtlich ähnlich zu Materialien der bekannten LWS-Mikrokapseln sein, wie sie in Tabelle 18 angegeben sind.

Ein Putz mit 16,6% Hexadekankapseln (65% Hexadekan) mit einer Hülle aus Melamin-Formaldehyd-Harz (nach einem Verfahren der Technik [32]) wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitergehenden Untersuchungen unterzogen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 18 wiedergegeben. Bei der Putzmischung handelte es sich um Sanierputz W-WTA der Firma Remmers Bauchemie (Löningen). Als Vergleich wurde der gleiche Putz ohne PCM unter analogen Bedingungen angesetzt.

Tabelle 18. Eigenschaften des Sanierputzes W-WTA mit 16,6% LWS aus Hexadekan und Melamin-Formaldehyd-Harz

	Sanierputz ohne LWS	Sanierputz mit LWS
Rohdichte (wäßrig) / (kg/dm ³)	1,38	1,45
Dichte nach 28 Tagen / (kg/dm ³)	2,4	1,41
Luftporen/%	23	7
Biegezuglänge nach 7 Tagen / (N/mm ²)	1,6	0,8
Druckfestigkeit/(N/mm ²)	4,8	2,7
Wärmeleitfähigkeit/(W/(m·K))	0,83	0,6
Spezifische Wärmekapazität/(J/(g·K))	0,78	0,9
Schmelzenthalpie/(J/g)	0	22,9

¹ Bezogen auf die Trockenmasse

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden organische PCM modifiziert, daß sie sich trotz ihrer temperaturabhängigen gewünschten Phasenübergänge fest - flüssig als LWS in einer Bausubstanz, wie z. B. einem Gebäudeputz oder vorgefertigte Formkörper, verwenden ließen. Zum Einsatz der LWS im Putz sollte das PCM in Mikrokapselform eingeschlossen werden. Übliche Baustoffe bestehen hauptsächlich aus silikatischen Strukturen, so daß sich Kapseln mit silikatischer Hülle vermutlich besonders für die Einarbeitung in einen Gebäudeputz eignen. Die Mikrokapselform der vorliegenden Arbeit besaßen eine Hülle aus einem Polysiloxan, welches nach einem Polykondensationsverfahren aus Alkyl-Alkoxy-Silanen gebildet wurde. Es wurden zwei verschiedene Polykondensationsverfahren untersucht.

Das erste Verfahren beruhte auf einem Verfahren der *in situ* Polymerisation in wäßriger Emulsion. Dabei wurde das PCM durch Rühren in einer wäßrigen Phase verteilt. Das hüllenbildende Alkyl-Alkoxy-Silan wurde in der wäßrigen Phase mit Hilfe eines Katalysators zum entsprechenden Silanol hydrolysiert, welches anschließend polykondensierte.

Ein besonders geeignetes Hüllenmonomer war das OTMS. Es wird vermutet, daß sich die hydrophobe Oktylgruppe in die Oberfläche der hydrophoben dispergierten Phase des PCM einlagert und somit die Polykondensation örtlich beeinflusst, so daß das gebildete Siloxanharz das hydrophobe PCM einschließt. Interessant ist jedoch, daß auch andere Hüllenmonomere mit weniger hydrophoben Funktionen Erfolg zeigten. TBOS war ein Hüllenmonomer, bei dem die Polymerisation erfolgte.

Als PCM wurden Hexadekan, Tetradekanol, Dodekansäure und Dekansäure eingesetzt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf das Hexadekan, wobei LWS-Mikrokapselform erzeugt wurden mit Enthalpien bis zu 130 J/g. In Zukunft könnten PCM genutzt werden, die nicht aus reinen Paraffinen, sondern aus Paraffingemischen (wie sie z. B. in Raffinerien anfallen) bestehen. Dadurch

würden nicht nur die Kosten für die Herstellung gesenkt, sondern die Wärmespeicherung würde auf einen größeren Temperaturbereich (5 bis 40 °C) verteilt werden. Im DSC zeigen unverkapselte Paraffingemische einen breiten Schmelzbereich, der sich im Fall einer Tetradekan- bis Eikosan-Mischung über einen Temperaturbereich von ca. 40 °C erstreckt.

Als Katalysator wurde bevorzugt DBZL eingesetzt, dieser Katalysator zeigte neben der katalytischen Wirkung auch noch emulsionsstabilisierende Eigenschaften. Wegen seiner Toxizität sollte dieser Katalysator ersetzt werden. Die Suche erstreckte sich auf den Bereich der Brönsted-Säuren. Bei zukünftigen Untersuchungen wird die Suche auf Lewis-Säuren und organische Säuren, wie z. B. Sulfonsäuren, ausgedehnt werden. Vor allem sollen weiche Lewis-Säuren (HSAB-Modell) [61] getestet werden.

Beim Einsatz von Emulgatoren konnten einkernige sphärische Mikrokapseln erhalten werden mit einer Größenverteilung von 4 bis 250 µm (90%) und einem Maximum bei 30 µm.

Vorteile dieser Verkapselungen sind das sehr einfache Verfahren, die kurzen Reaktionszeiten von etwa einer halben Stunde, daß die Reaktion anders als bei den bekannten Verfahren (130 °C) bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen stattfindet und die silikatische anorganische Hülle. Zudem sind diese Kapseln im Gegensatz zu den Kapseln anderer Verfahren geruchsneutral und zumindest die Kapselhülle ist nicht brennbar, sie sind unempfindlicher gegen erhöhte Temperaturen und umweltneutral. Beim Verbrennen bleibt Silikatsand (SiO₂) zurück.

Das zweite Verfahren war eine Beschichtung im Wirbelbett. Dabei bestand der Kern dieser Kapseln aus einem mit PCM adsorptiv beladenen Kieselgelpartikel. Ein mit TEOS gesättigter Stickstoffstrom wurde über das beladene Kieselgel geleitet. Vorteile dieses Verfahrens wären das günstigere Verkapselungsmonomer, der Verzicht auf eine Öl-in-Wasser-Emulsion und die damit verbundenen Abfälle, größere Festigkeit gegen mechanische Belastungen durch den festen Kern und die Möglichkeit einer kontinuierlichen Produktion nach dem Wurster-Prozeß gewesen. Zudem wäre eine Möglichkeit gegeben,

Substanzen mit größerer Wasserlöslichkeit zu verkapseln. Dieses Verfahren führte nicht zum Erfolg. Bei den verwendeten Temperaturen fand keine Reaktion statt, während bei den dazu nötigen Temperaturen und Druckverhältnissen das PCM aus dem Kieselgel ausgetragen worden wäre.

Ein größerer Ansatz des Standardversuchs wurde in einen Putz eingearbeitet (10,8%¹ Verkapselungsprodukt des Standardversuchs K18). Ergebnisse der Untersuchungen, wie z. B. Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität stehen allerdings noch aus. Des Weiteren sollen die Kapseln und der daraus hergestellte Putz auf Feuerfestigkeit und Lichtstabilität untersucht werden. Langzeittests und Haltbarkeitsversuche stehen ebenfalls in der Zukunft an.

Das gewonnene Wissen könnte in Zukunft auch auf anderen Gebieten Anwendung finden. Denkbar sind Anwendungen im Textilbereich oder zur Verkapselung von Düngemitteln, Farben, Katalysatoren (z. B. Radikalstartern), Klebstoffen, Temperatursensoren oder Flammenschutzmitteln (Kapseln, die bei Überschreitung einer Temperatur platzen), aber auch Hydrophobierungsmitteln evtl. auch für die Beschichtung makroskopischer Körper, wie z. B. Kabeln u. v. m..

¹ Bezogen auf die Trockenmasse

6 Abkürzungen, Symbole und Indizes

Abkürzungen

CLD	„chemical liquid deposition“ Ablagerung in flüssiger Phase
CVD	„chemical vapour deposition“ Ablagerung von Substanzen aus der Dampfphase
DBZL	Dibutylzinndilaurat (Dibutylzinndidodekanat)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier Transformations – Infrarot Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
LWS	Latentwärmespeicher
MS	Massenspektroskopie
OTMS	<i>n</i> -Oktyltrimethoxysilan
PCM	„phase change material“ Substanz, die durch einen Phasenübergang einen Wärmeeffekt bewirkt
PE	Petrolether
PTMS	<i>n</i> -Propyltrimethoxysilan
PUR	Polyurethan
TBOS	Tetrabutoxysilan
TEOS	Tetraethoxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan

Symbole

<i>c</i>	spezifische Wärmekapazität in J/(g·K)
<i>C</i>	Wärmekapazität in J/g
<i>H</i>	Enthalpie in J/g
<i>m</i>	Masse
<i>M</i>	Molmasse
<i>n</i>	Stoffmenge
<i>p</i>	Druck in mbar
<i>P</i>	Druck
<i>p^s</i>	Sättigungsdampfdruck
<i>R</i>	ideale Gaskonstante 8,314 J/(mol·K)
<i>T</i>	Temperatur in K
<i>T_s</i>	Schmelztemperatur
<i>V</i>	Volumen
<i>x</i>	Anteil an PCM
<i>xⁱ</i>	Molenbruch
\bar{x}	Mittelwert
<i>y</i>	Anteil an Putz

Indizes

<i>m</i>	molare Größe
<i>p</i>	bei konstantem Druck
PCM	des PCM
Schmelz	beim Schmelzen
<i>x,y</i>	bezogen auf Komponente <i>x,y</i>

7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Schölkopf, A. Hauer, S. Fischer, *Fachtagung Energiespeicher für Strom, Wärme, Kälte* **1994**, 351-359.
- [2] S. Demmel, Private Mitteilung **1992**; zitiert in [1].
- [3] Bundesregierung Bundesrepublik Deutschland, Beschluß vom 7. November 1990, Bundesdrucksache **1990**; zitiert in [1].
- [4] E. Jahns, B. Reck, (BASF AG), DE 197 49 731-A1, **1999**.
- [5] H. Baumann, J. Heckmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 1075-1078.
- [6] R. Ratzesberger, E. Hahne, B. Beine, *Fachtagung Energiespeicher für Strom, Wärme, Kälte* **1994**, 467-477.
- [7] R. A. Shigeishi, C. H. Langford, B. R. Hollebhone, *Solar Energy* **1979**, *23*, 489-495.
- [8] W. E. Wentworth, E. Chen, *Solar Energy* **1976**, *18*, 205-214.
- [9] J. Patry, E. Wiesenthal, *Heizung Klima* **1985**, *6*, 73-75.
- [10] K. Fieback, *Fachtagung Energiespeicher für Strom, Wärme, Kälte* **1994**, 371-383.
- [11] A. Biedermann, *Fachtagung Energiespeicher für Strom, Wärme, Kälte* **1994**, 387-389.
- [12] S. Lehr, U. Pause, G. Roewer, W. Voigt, *Fachtagung Energiespeicher für Strom, Wärme, Kälte* **1994**, 403-405.
- [13] P. Couvreur, G. Couarraze, J.-P. Devissaguet, F. Puisieux, in *Microencapsulation Methods and Industrial Applications. Vol. 2* (Hrsg.: S. Benita), Marcel Dekker Inc., New York, **1996**, S. 183-211.
- [14] C. Thies, in *Microencapsulation Methods and Industrial Applications. Vol. 2* (Hrsg.: S. Benita), Marcel Dekker Inc., New York, **1996**, S. 1-19.

- [15] J.-P. Benoit, C. Thies, in *Microencapsulation Methods and Industrial Applications. Vol. 2* (Hrsg.: S. Benita), Marcel Dekker Inc., New York, **1996**, S. 133-154.
- [16] C. A. Finch, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-ROM*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [17] A. Eberle, H. Hübner, R. Buchholz, M. Schroedter, (Alpha-Bioverfahrenstechnik GmbH), DE 197 56 499-A1, **1999**.
- [18] H. Dautzenberg, F. Loth, K. Pommerening, K.-J. Linow, D. Bartsch, DE 33 06 259-C2, **1998**.
- [19] T. L. Whateley, in *Microencapsulation Methods and Industrial Applications. Vol. 2* (Hrsg.: S. Benita), Marcel Dekker Inc., New York, **1996**, S. 349-375.
- [20] A. Nicksch, Dissertation, Universität Braunschweig, **1979**.
- [21] BASF (Hrsg.): *Wirkstoffe*. Prospekt, Ludwigshafen, **1996**.
- [22] R. Cox, Dornbirn Conference 16-18. September **1998**.
- [23] W. Sliwka, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 556-567.
- [24] NCR Co., US 2800457, 2800458, 1957; US Patent reissue no. 24899, **1960**, zitiert in [16].
- [25] H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt, *Kolloid-Zeitschrift*, **1930**, 39-48
- [26] S. Magdassi, Y. Vinetsky, in *Microencapsulation Methods and Industrial Applications. Vol. 2* (Hrsg.: S. Benita), Marcel Dekker Inc., New York, **1996**, S. 21-33.
- [27] A. Kondo, in *Microcapsule Processing and Technology*, (Hrsg.: J. Wade van Valkenburg), Marcel Dekker Inc., **1979**.
- [28] J. Falbe, M. Regitz, (Hrsg.): *CD Römpp Chemie Lexikon*, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.

- [29] J. Rozenblat, S. Magdassi, N. Garti, *J. Microencaps.*, **1989**, 6, S. 515-526.
- [30] P.W. Morgan, *Polymer Reviews, Vol. 10*, John Wiley, New York, **1965**.
- [31] M. Hagedorn, G. Klug, U. Nehen, S. Ramzy, J. Weißer, (Bayer AG), DE 196 23 566-A1, **1997**.
- [32] W. Sliwka (BASF AG), EP 26914-B1, **1982**.
- [33] M. Cakhshae, R. A. Pethrick, H. Rashid, D. C. Sherrington, *Polymer Commun.* **1985**, 26,185-192.
- [34] J. Janda, D. Bernacchi, S. Frieders, US Patent WO-91-US7278 911004, zitiert in [26].
- [35] K. Lehmann in *Microcapsules and nanoparticles in Medicine and Pharmacy*, (ed.: Donbrow), CRC Press, Boca Raton, **1992**, S. 73-97.
- [36] S. Magdassi, N. Garti, in *Interfacial Phenomena in Biological Systems, Vol. 39* (Hrsg. Bender), Marcel Dekker Inc., New York, **1991**, S. 289-299.
- [37] W. Zsifkovits, H.-J. Kollmeier, D. Schaefer, C. Weitemeyer, (Kwizda GmbH, Th. Goldschmidt AG), US-A-4,931,362, **1990**.
- [38] Internet-Seiten <http://www.frisby.com> und <http://www.outlast.com>.
- [39] E. Jahns, 10/99 Annex 10-Workshop Benediktbeuern, **1999**.
- [40] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silikone*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [41] W. Hechtel, in *Silicones Chemistry & Technology*, (G. Koerner, M. Schulze, J. Weis, Essen, **1991**, S. 45-59.
- [42] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA), Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Internetseite <http://www.hvbg.de/d/bia/fac/zesp/zesp.htm>.
- [43] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner-Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 170.

- [44] R. W. Weber, J. C. Q. Fletcher, K. P. Möller, C. T. O'Connor, *Microporous Materials*, **1996**, 7, 15-25.
- [45] R. W. Weber, K. P. Möller, M. Unger, C. T. O'Connor, *Microporous Materials*, **1998**, 23, 179-187.
- [46] W. Küster, A. Thiel, A. Ruland, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, 103. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1993**, S. 161-164.
- [47] DSC 200 Software Handbuch – Mitas Version 4.3
- [48] Dortmunder Datenbank, Oldenburg 2000
- [49] Y. Shouzhi, M. Peisheng, R. Yongsi, *J. Chem. Ind. Eng. (China)* **1994**, 45, S. 102-105. Zitiert in [48].
- [50] J. N'Guimbi, H. Kasehgar, I. Mokbel, J. Jose, *Thermochim. Acta* **1992**, 196, S. 367. Zitiert in [48].
- [51] D. P. Baccanari, M. M. Yevitz, H. A. Jr. Swain, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, S. 2243-2245. Zitiert in [48].
- [52] E. Hammer, A. L. Lydersen, *Chem. Eng. Sci.* **1957**, S. 66-72. Zitiert in [48].
- [53] M. Davies, V. E. Malpass, *J. Chem. Soc.* **1961**, S. 1048-1055. Zitiert in [48].
- [54] W. O. Pool, A. W. Ralston, *Ind. Eng. Chem.* **1942**, 34, S. 1104-1105. Zitiert in [48].
- [55] A. W. Ralston, W. M. Selby, W. O. Pool, R. H. Potts, *Ind. Eng. Chem.* 1940, 32, S. 1093-1094. Zitiert in [48].
- [56] F. Rößner, *Dissertation*, Karl-Marx-Universität Leipzig, **1983**, S. 15-27.
- [57] H. I. Hedinger, *Methoden der Analyse in der Chemie, Infrarotspektroskopie*, 11, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. Main, **1971**, S. 147-158.

- [58] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 39-62.
- [59] K. Zinsmeister, F. Rößner, D. Elberfeld, (Remmers Bauchemie), P 37212 DE, , **1999**. Zum Patent angemeldet.
- [60] K. Zinsmeister, F. Rößner, D. Elberfeld, (Remmers Bauchemie), P 37211 DE, *Mikrokapseln enthaltend einen adsorptionsbeladenen Feststoff* **1999**. Zum Patent angemeldet.
- [61] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie : Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. neubearb. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 397-410.

8 Anhang A

Tabelle 19. Ansätze der *in situ* Polymerisation - Gesamtliste

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge /Tropfen	Menge/ mL	
K01-14-2	Tetradekanol	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
K02-14-1	Tetradekanol	5	OTMS	1	DBZL	15	25	
K03-12-1	Dodekansäure	5	OTMS	1	DBZL	15	25	
K04-14-0.5	Tetradekanol	5	OTMS	0,5	DBZL	15	25	
K05-12-0.5	Dodekansäure	5	OTMS	0,5	DBZL	15	25	
K06-10-0.5	Dekansäure	5	OTMS	0,5	DBZL	15	25	
K07-10-1	Dekansäure	5	OTMS	1	DBZL	15	25	
K08-14-0.25	Tetradekanol	5	OTMS	0,25	DBZL	15	25	
K09-14-6	Tetradekanol	5	OTMS	6	DBZL	15	25	
K10-14-0.1	Tetradekanol	5	OTMS	0,1	DBZL	15	25	
K11-12-2	Dodekansäure	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
K12-12-6	Dodekansäure	5	OTMS	6	DBZL	15	25	
K13-10-6	Dekansäure	5	OTMS	6	DBZL	15	25	
K14-16-2	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	0	25	
K15-16-0.1k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,1g	25	
K16-16-0.05k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,05g	25	
K17-16-0.5k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,5g	25	
*K18-16-2h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
*K18x5	Hexadekan	25	OTMS	10	DBZL	75	150	
K18x5ohne	Hexadekan	25	OTMS	10	DBZL	75	150	
K19-16-2k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	2g	25	
K20-16-1h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
*K21-16-0.5h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
*K22-16-2-750	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	750	
K23-16-0.25h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
K24-16-5k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	5g	25	
K25-16e	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	50	0,5 g RT113
K26-16-1k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	1g	25	
K27-16-0.2k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,2g	25	
K28-16e-0.62k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,62g	50	0,17 g RT113

¹ Vgl. Abkürzungsverzeichnis

K29Bu-16	Hexadekan	5	TBOS	2	DBZL	15	25	
K30Bu-16e	Hexadekan	5	TBOS	2	DBZL	15	50	0,2 g RT113
K31-16-0.5a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	0,5g	25	
K32-16-1a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	1g	25	
D33-16-1	Hexadekan	5	OTMS	1	DBZL	15	25	
D34-16-2	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
D35-16-4	Hexadekan	5	OTMS	4	DBZL	15	25	
D36-16-1k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	1g	25	
D37Bu-16	Hexadekan	5	TBOS	2	DBZL	15	25	
K38Et-16	Hexadekan	5	TEOS	2	DBZL	15	25,9	
K39-16n-2	Hexadekylamin	4 g	OTMS	2	DBZL	15	25	
*K40-16-0.5	Hexadekan	5	OTMS	0,5	DBZL	15	25	
K41-16-6	Hexadekan	5	OTMS	6	DBZL	15	25	
K42Pr-16	Hexadekan	5	PTMS	2	DBZL	15	25	
K43-16-0.1a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	0,1g	25	
K44-16-0.2e	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	50	0,2 g RT113
K45-16e-10w	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	10	0,4 g RT113
K46-16ea	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	0	25	0,2 g LX29
K47-16-0.25a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	0,25g	25	
K48-16-2a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	2 g	25	
K49-16ea	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	0	134	1 g LX29
K50-16ea	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	134	1 g LX29
K51	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 2,01		50 ¹	
K52	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 4,06		50 ¹	
K53	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 4,87		50 ¹	
K54	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 5,71		50 ¹	
K55	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 6,85		50 ¹	
K56	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 7,49		50 ¹	
K57	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 2,88		50 ¹	
K58-16-8	Hexadekan	5	OTMS	8	DBZL	15	25	
K59-16-13	Hexadekan	5	OTMS	13	DBZL	15	25	
K60-16-25	Hexadekan	5	OTMS	25	DBZL	15	25	
K61-12-10	Dodekansäure	5	OTMS	10	DBZL	15	25	
K62-12-20	Dodekansäure	5	OTMS	20	DBZL	15	25	

* mit Filterpapier getrocknet

¹ Universalpuffer nach Britton-Robinson [46]

8.1 Kernmaterialien

Tabelle 20. Ansätze der *in situ* Polymerisation – Hexadekan als Kernmaterial

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ Tropfen	Menge/ mL	
K14-16-2	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	0	25	
*K18-16-2h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
*K18x5	Hexadekan	25	OTMS	10	DBZL	75	150	
K20-16-1h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
*K21-16-0.5h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
*K22-16-2-750	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	750	
K23-16-0.25h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
D33-16-1	Hexadekan	5	OTMS	1	DBZL	15	25	
D34-16-2	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
D35-16-4	Hexadekan	5	OTMS	4	DBZL	15	25	
*K40-16-0.5	Hexadekan	5	OTMS	0,5	DBZL	15	25	
K41-16-6	Hexadekan	5	OTMS	6	DBZL	15	25	
K58-16-8	Hexadekan	5	OTMS	8	DBZL	15	25	
K59-16-13	Hexadekan	5	OTMS	13	DBZL	15	25	
K60-16-25	Hexadekan	5	OTMS	25	DBZL	15	25	

* mit Filterpapier getrocknet

Tabelle 21. Ansätze der *in situ* Polymerisation – Tetradekanol als Kernmaterial

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ Tropfen	Menge/ mL	
K01-14-2	Tetradekanol	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
K02-14-1	Tetradekanol	5	OTMS	1	DBZL	15	25	
K04-14-0.5	Tetradekanol	5	OTMS	0,5	DBZL	15	25	
K08-14-0.25	Tetradekanol	5	OTMS	0,25	DBZL	15	25	
K09-14-6	Tetradekanol	5	OTMS	6	DBZL	15	25	
K10-14-0.1	Tetradekanol	5	OTMS	0,1	DBZL	15	25	

¹ Vgl. Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 22. Ansätze der *in situ* Polymerisation – Dodekansäure als Kernmaterial

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ Tropfen	Menge/ mL	
K03-12-1	Dodekansäure	5	OTMS	1	DBZL	15	25	
K05-12-0.5	Dodekansäure	5	OTMS	0,5	DBZL	15	25	
K11-12-2	Dodekansäure	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
K12-12-6	Dodekansäure	5	OTMS	6	DBZL	15	25	
K61-12-10	Dodekansäure	5	OTMS	10	DBZL	15	25	
K62-12-20	Dodekansäure	5	OTMS	20	DBZL	15	25	

Tabelle 23. Ansätze der *in situ* Polymerisation – Dekansäure als Kernmaterial

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ Tropfen	Menge/ mL	
K06-10-0.5	Dekansäure	5	OTMS	0,5	DBZL	15	25	
K07-10-1	Dekansäure	5	OTMS	1	DBZL	15	25	
K13-10-6	Dekansäure	5	OTMS	6	DBZL	15	25	

8.2 Katalysatoren

Tabelle 24. Ansätze der *in situ* Polymerisation – Kieselgel als Katalysator

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff	Menge/ g	Menge/ mL	
K15-16-0.1k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,1g	25	
K16-16-0.05k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,05g	25	
K17-16-0.5k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,5g	25	
K19-16-2k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	2g	25	
K24-16-5k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	5g	25	
K26-16-1k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	1g	25	
K27-16-0.2k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	0,2g	25	
D36-16-1k	Hexadekan	5	OTMS	2	SiO ₂	1g	25	

¹ Vgl. Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 25. Ansätze der *in situ* Polymerisation –Al₂O₃ als Katalysator

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser Menge/ mL	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff	Menge/ g		
K31-16-0.5a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	0,5	25	
K32-16-1a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	1	25	
K43-16-0.1a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	0,1	25	
K47-16-0.25a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	0,25	25	
K48-16-2a	Hexadekan	5	OTMS	2	Al ₂ O ₃	2	25	

Tabelle 26. Ansätze der *in situ* Polymerisation –gepufferte Reaktionen

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Puffer- lösung ² Menge/ mL	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff	Menge/ Tropfen		
K51	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 2,01		50	
K52	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 4,06		50	
K53	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 4,87		50	
K54	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 5,71		50	
K55	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 6,85		50	
K56	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 7,49		50	
K57	Hexadekan	5	OTMS	2	pH = 2,88		50	

8.3 Sonstige

Tabelle 27. Ansätze der *in situ* Polymerisation –Reaktionszeitversuche

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser Menge/ mL	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ Tropfen		
K18-16-2h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
K20-16-1h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
K21-16-0.5h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	
K23-16-0.25h	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	25	

¹ Vgl. Abkürzungsverzeichnis

² Universalpuffer nach Britton-Robinson [46]

Tabelle 28. Ansätze der *in situ* Polymerisation – für Emulgatoreinsatz

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ Tropfen	Menge/ mL	
K25-16e	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	50	0,5 g RT113
K30Bu-16e	Hexadekan	5	TBOS	2	DBZL	15	50	0,2 g RT113
K44-16-0.2e	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	50	0,2 g RT113
K46-16ea	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	0	25	0,2 g LX29
K49-16ea	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	0	134	1 g LX29
K50-16ea	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	134	1 g LX29

Tabelle 29. Ansätze der *in situ* Polymerisation – Andere Hüllenmonomere als OTMS

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ Tropfen	Menge/ mL	
K29Bu-16	Hexadekan	5	TBOS	2	DBZL	15	25	
K30Bu-16e	Hexadekan	5	TBOS	2	DBZL	15	50	0,2 g RT113
D37Bu-16	Hexadekan	5	TBOS	2	DBZL	15	25	
K38Et-16	Hexadekan	5	TEOS	2	DBZL	15	25,9	
K42Pr-16	Hexadekan	5	PTMS	2	DBZL	15	25	

Tabelle 30. Ansätze der *in situ* Polymerisation – Sonstige

Proben Bezeichnung	Kernmaterial		Alkyl-Alkoxy-Silan		Katalysator		Wasser	Emul- gator
	Stoff	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ mL	Stoff ¹	Menge/ Tropfen	Menge/ mL	
K39-16n-2	Hexadekylamin	4 g	OTMS	2	DBZL	15	25	
K45-16e-10w	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	10	0,4 g RT113
K22-16-2-750	Hexadekan	5	OTMS	2	DBZL	15	750	

¹ Vgl. Abkürzungsverzeichnis

9 Anhang B

Tabelle 31. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen -Gesamtliste

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x} ¹
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K01		-93,5	-98,7	-98,9	-96,2	-97,5	-97,0
K02		-178,4	-175,8	-175,8	-174,0	-174,4	-175,7
K03		-130,5	-128,6	-128,8			-129,3
K04			-171,6	-167,6	-171,4	-171,6	-170,6
K05		-150,1	-149,4	-149,7	-146,9	-147,9	-148,8
K06		-126,8	-126,2	-125,8	-122,4	-120,8	-124,4
K07			-114,8	-114,3	-107,5	-109,3	-111,5
K08		-185,9	-186,5	-186,0	-181,9	-183,0	-184,7
K09		-59,0	-59,6	-59,2	-58,9	-59,5	-59,2
K10		-180,2	-179,3	-179,9	-175,9	-177,1	-178,5
K11		-126,9	-126,7	-126,7	-125,8	-126,3	-126,5
K12		-91,7	-92,5	-92,0	-92,2	-92,7	-92,2
K13		-117,1	-116,8	-117,6	-116,8	-116,8	-117,0
K15		-30,7	-29,8	-28,4	-24,0		-28,2
K16		-31,1	-30,9	-30,0	-27,8		-30,0
K17		-23,7	-22,7	-20,6	-16,0	-16,0	-19,8
K18x5ohne		-125,5	-127,4	-127,7	-125,7	-128,7	-127,0
*K18		-82,0	-80,9	-82,0	-77,0	-77,9	-80,0
*K18gemisch ²		-111,3	-113,4	-110,5	-108,3	-106,8	-110,1
*K18x5		-114,1	-113,5	-115,9	-106,9	-106,8	-111,4
K19	-22,0			-18,9	-18,9		-19,9
K19L ³		-37,8	-38,2	-37,7	-35,2	-34,5	-36,7
*K21		-99,6	-102,1	-102,5	-97,4	-98,4	-100,0
*K22		-105,0	-104,0	-102,8	-94,5	-95,8	-100,4

¹ Mittelwert der Schmelzenthalpie über die DSC-Schritte

² Gemisch aus K18, K18x5, K20, K21 und K22

³ DSC-Messung der DSC Probe von K19 nach 10 Tage bei 65 °C im Trockenschrank

K23	-75,9	-74,9	-72,1	-57,6		-70,1	
K25	-81,7	-81,5	-82,4	-75,6	-76,9	-79,6	
K25II	-91,2	-89,3	-85,5	-86,4	-84,9	-87,2	-87,4
K26	-75,2	-75,1	-74,8	-69,1	-68,7	-72,6	
K27	-51,0	-49,2	-47,6	-36,3	-35,5	-43,9	
K28	-70,4	-69,9	-69,6	-69,5	-68,1	-68,4	-69,3
K28L ¹	-44,0	-40,8	-41,0	-40,6	-38,5	-38,3	-40,5
K29	-98,2	-99,8	-98,3	-95,7	-96,4	-97,7	
K30	-139,0	-138,7	-140,3	-138,2	-139,0	-139,0	
K31	-27,7	-27,5	-27,6	-27,6	-26,6	-26,5	-27,3
K32	-37,9	-37,2	-37,4	-37,2	-34,8	-34,6	-36,5
D33	-151,8	-151,5	-151,8	-150,9	-143,7	-146,5	-149,4
D35	-105,1	-110,8	-113,5	-112,8	-101,3	-100,6	-107,4
D36	-45,0	-39,4	-36,6	-14,8	-19,1	-31,0	
D37	-173,2	-178,2	-178,3	-180,0	-179,5	-170,1	-176,6
K38	-123,6	-123,8	-126,9	-128,9	-127,6	-126,8	-126,3
K39	-35,9	-40,5	-33,0	-118,5	-119,8	-120,4	-78,0
*K40	-51,8	-48,8	-47,9	-47,3	-42,6	-42,3	-46,8
K41	-84,1	-82,9	-82,5	-78,9	-78,1	-81,3	
K42	-93,5	-94,5	-95,5	-95,5	-94,8	-94,8	
K43	-50,4	-48,9	-49,5	-49,5	-45,1	-45,2	-48,1
K45	-115,7	-116,4	-116,2	-117,4	-120,1	-117,2	
K58	-60,8	-57,8	-60,1			-59,6	
K59	-28,8	-34,7	-28,9	-25,6	-25,1	-28,6	
K60	-11,8	-12,0	-14,0	-13,8	-14,8	-13,3	
K61	-64,6	-61,8	-58,5	-65,6	-63,0	-62,7	
K62	-30,5	-26,7	-25,0	-29,6	-20,9	-22,0	-25,8

* mit Filterpapier getrocknet

¹ DSC-Messung der DSC Probe von K28 nach 10 Tage bei 65 °C im Trockenschrank

9.1 Kernmaterialien

Tabelle 32. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Hexadekan als Kernmaterial

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x} ¹
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K18x5ohne		-125,5	-127,4	-127,7	-125,7	-128,7	-127,0
*K18		-82,0	-80,9	-82,0	-77,0	-77,9	-80,0
*K18gemisch ²		-111,3	-113,4	-110,5	-108,3	-106,8	-110,1
*K18x5		-114,1	-113,5	-115,9	-106,9	-106,8	-111,4
*K21		-99,6	-102,1	-102,5	-97,4	-98,4	-100,0
*K22		-105,0	-104,0	-102,8	-94,5	-95,8	-100,4
K23		-75,9	-74,9	-72,1	-57,6		-70,1
D33	-151,8	-151,5	-151,8	-150,9	-143,7	-146,5	-149,4
D35	-105,1	-110,8	-113,5	-112,8	-101,3	-100,6	-107,4
*K40	-51,8	-48,8	-47,9	-47,3	-42,6	-42,3	-46,8
K41		-84,1	-82,9	-82,5	-78,9	-78,1	-81,3
K58		-60,8	-57,8	-60,1			-59,6
K59		-28,8	-34,7	-28,9	-25,6	-25,1	-28,6
K60		-11,8	-12,0	-14,0	-13,8	-14,8	-13,3

* mit Filterpapier getrocknet

Tabelle 33. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Tetradekanol als Kernmaterial

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x} ¹
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K01		-93,5	-98,7	-98,9	-96,2	-97,5	-97,0
K02		-178,4	-175,8	-175,8	-174,0	-174,4	-175,7
K04			-171,6	-167,6	-171,4	-171,6	-170,6
K08		-185,9	-186,5	-186,0	-181,9	-183,0	-184,7
K09		-59,0	-59,6	-59,2	-58,9	-59,5	-59,2
K10		-180,2	-179,3	-179,9	-175,9	-177,1	-178,5

¹ Mittelwert der Schmelzenthalpie über die DSC-Schritte

² Gemisch aus K18, K18x5, K20, K21 und K22

Tabelle 34. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Dodekansäure als Kernmaterial

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x}^1
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K03		-130,5	-128,6	-128,8			-129,3
K05		-150,1	-149,4	-149,7	-146,9	-147,9	-148,8
K11		-126,9	-126,7	-126,7	-125,8	-126,3	-126,5
K12		-91,7	-92,5	-92,0	-92,2	-92,7	-92,2
K61		-64,6	-61,8	-58,5	-65,6	-63,0	-62,7
K62	-30,5	-26,7	-25,0	-29,6	-20,9	-22,0	-25,8

Tabelle 35. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Dekansäure als Kernmaterial

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x}^1
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K06		-126,8	-126,2	-125,8	-122,4	-120,8	-124,4
K07			-114,8	-114,3	-107,5	-109,3	-111,5
K13		-117,1	-116,8	-117,6	-116,8	-116,8	-117,0

9.2 Katalysatoren

Tabelle 36. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Kieselgel als Katalysator

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x}^1
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K15		-30,7	-29,8	-28,4	-24,0		-28,2
K16		-31,1	-30,9	-30,0	-27,8		-30,0
K17		-23,7	-22,7	-20,6	-16,0	-16,0	-19,8
K19	-22,0			-18,9	-18,9		-19,9
K19L ²		-37,8	-38,2	-37,7	-35,2	-34,5	-36,7
K26		-75,2	-75,1	-74,8	-69,1	-68,7	-72,6
K27		-51,0	-49,2	-47,6	-36,3	-35,5	-43,9
D36		-45,0	-39,4	-36,6	-14,8	-19,1	-31,0

¹ Mittelwert der Schmelzenthalpie über die DSC-Schritte² DSC-Messung der DSC Probe von K19 nach 10 Tage bei 65 °C im Trockenschrank

Tabelle 37. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Al₂O₃ als Katalysator

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x} ¹
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K31	-27,7	-27,5	-27,6	-27,6	-26,6	-26,5	-27,3
K32	-37,9	-37,2	-37,4	-37,2	-34,8	-34,6	-36,5
K43	-50,4	-48,9	-49,5	-49,5	-45,1	-45,2	-48,1

9.3 Sonstige

Tabelle 38. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Reaktionszeitversuche

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x} ¹
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K18		-82,0	-80,9	-82,0	-77,0	-77,9	-80,0
K21		-99,6	-102,1	-102,5	-97,4	-98,4	-100,0
K23		-75,9	-74,9	-72,1	-57,6		-70,1

Tabelle 39. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Emulgatoreinsatz

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x} ¹
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K25		-81,7	-81,5	-82,4	-75,6	-76,9	-79,6
K25II	-91,2	-89,3	-85,5	-86,4	-84,9	-87,2	-87,4
K30		-139,0	-138,7	-140,3	-138,2	-139,0	-139,0

¹ Mittelwert der Schmelzenthalpie über die DSC-Schritte

Tabelle 40. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Andere Hüllmonomere als OTMS

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x} ¹
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K29		-98,2	-99,8	-98,3	-95,7	-96,4	-97,7
K30		-139,0	-138,7	-140,3	-138,2	-139,0	-139,0
D37	-173,2	-178,2	-178,3	-180,0	-179,5	-170,1	-176,6
K38	-123,6	-123,8	-126,9	-128,9	-127,6	-126,8	-126,3
K39	-35,9	-40,5	-33,0	-118,5	-119,8	-120,4	-78,0
K42		-93,5	-94,5	-95,5	-95,5	-94,8	-94,8

Tabelle 41. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen – Sonstige

Proben Bezeichnung	Schmelzenthalpie / (J/g)						\bar{x} ¹
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	
K39	-35,9	-40,5	-33,0	-118,5	-119,8	-120,4	-78,0
K45		-115,7	-116,4	-116,2	-117,4	-120,1	-117,2

¹ Mittelwert der Schmelzenthalpie über die DSC-Schritte

10 Anhang C

Tabelle 42. Versuchsbedingungen bei den Verkapselungen im Wirbelbett

Proben Nummer	Kieselgel	PCM		DBZL	Einsatz- menge	Versuchs- zeit	Sättiger- Temperatur
	Menge /%	Stoff	Menge /%	Menge /%	/g	/min	/°C
1	62,2	Hexadekan	37,8	0	0,1700	2	56,2
2	62,2	Hexadekan	37,8	0	0,1831	30	25,0
3	62,2	Hexadekan	37,8	0	0,0526	995	0,0
4	62,2	Hexadekan	37,8	0	0,0214	1320	9,0...18,6
5	63,7	Eicosan	36,3	0	0,0264	1020	17,8...16,1
6	58,7	Hexadekan	37,1	4,2	0,0250	20	16,7
7	53,4	Hexadekan	32,5	14,1	0,0362	240	16,7
8	66,5	Oktadekan	33,5	0	0,0487	240	17,9

Tabelle 43. Schmelzenthalpiewerte der DSC-Messungen von den Verkapselungen im Wirbelbett

Proben Bezeichnung/ Nummer	Schmelzenthalpie / (J/g)						
	Schritt01	Schritt03	Schritt05	Schritt07	Schritt10	Schritt12	\bar{x} ¹
C16/SiO ₂		-29,3	-28,1	-28,2	-25,7	-25,2	-27,3
C18/SiO ₂		-35,2	-33,6	-32,2	-31,1	-29,9	-32,4
C18/SiO ₂ /DBZL	-18,4	-22,9	-20,9	-23,1	-24,5	-20,9	-21,8
C20/SiO ₂	-62,0	-57,9	-55,5	-57,1	-55,6	-55,8	-57,3
C20/SiO ₂ - 6h	-47,7	-48,4	-50,3				-48,8
3		-60,1	-62,0	-61,6	-51,5	-49,9	-57,0
4		-16,2	-15,1	-16,0	-18,2	-15,6	-16,2
5	-50,1	-45,9	-44,3	-43,3	-41,8	-43,3	-44,8
5-6h	-38,5	-37,6	-38,0	-38,4	-37,5	-37,0	-37,8
7	-4,5	-2,6	-0,9	-0,6			-2,1
8	-13,0	-12,3	-12,2	-13,0	-9,6	-10,4	-11,7

C16: Hexadekan, C18: Oktadekan, C20: Eicosan, SiO₂: Kieselgel

6h: DSC-Probe wurde 6 h bei 70 °C im Trockenschrank aufbewahrt und anschließend erneut vermessen

¹ Mittelwert der Schmelzenthalpie über die DSC-Schritte

11 Anhang D

Abschätzung des Enthalpieverlustes im DSC

Die Abschätzung der ausgetragenen Masse erfolgte über folgende Rechnungen:

1. Nach vollständiger Sättigung mit dem PCM ergab sich im Stickstoffstrom folgender PCM-Molenbruch:

$$x_{PCM}^i = \frac{P_{PCM}^s}{P} \quad \{3\}$$

2. Da der Stickstoff-Volumenstrom über den betrachteten Zeitraum 1L betrug, entsprach das einer Stoffmenge, deren Betrag gleich dem reziproken Molvolumen ist. Für die Stoffmenge des ausgetragene PCM galt:

$$n_{PCM} = x_{PCM}^i \cdot \frac{V}{V_m} \quad \{4\}$$

Das molare Volumen V_m wurde über das ideale Gasgesetz berechnet.

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{p} \quad \{5\}$$

3. Die ausgetragene Masse ergab sich durch Multiplikation der Stoffmenge mit der molaren Masse:

$$m_{PCM} = n_{PCM} \cdot M_{PCM} \quad \{6\}$$

Die berechnete Masse an ausgetragendem PCM ist in Tabelle 11 eingefügt.

12 Anhang E

Das OTMS ($M = 234,41 \text{ g/mol}$) reagiert bei einer vollständigen Polykondensation zu einem Polymer, welches eine Baueinheit mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiO}_{3/2}$ ($M = 168,33 \text{ g/mol}$) hat. D.h., daß jedes Molekül OTMS mit 71,8% seiner Masse in die Masse des Hüllenpolymers eingeht.

Beim Glühen des Hüllenpolymers bildet sich ein Silikat mit der Baueinheit SiO_2 ($M = 64,12 \text{ g/mol}$). Das sind 38,1% der Masse des Hüllenpolymers.

Soll aus der Masse des Glührückstandes auf die Masse des Hüllenpolymers geschlossen werden, muß der Rückstand durch diese 38,1% geteilt werden, sofern keine anderen Bestandteile im Glührückstand zurückbleiben.

Tabelle 44. Massen von Hexadekan, unbeladenem Hüllenpolymer (K0) und vom Verkapselungsprodukt des Standardversuchs (K18) vor, während und nach der Behandlung im Röhrenofen

	Masse/mg		
	Hexadekan	Unbeladenes Hüllenmaterial (K0)	Verkapselungsprodukt des Standardversuchs (K18)
Einsatz	18,8	21,3	13,0
nach 1h bei 70°C	18,3	21,3	13,0
nach 30 h bei 500°C	0	13,1	1,3

13 Anhang F

Tabelle 45. GC-Analysen-Bericht von unbehandeltem Hexadekan

Substanz ¹	Retentionszeit/min	Anteil an der Gesamtpeakfläche/%
Hexadekan	29,3	82,0

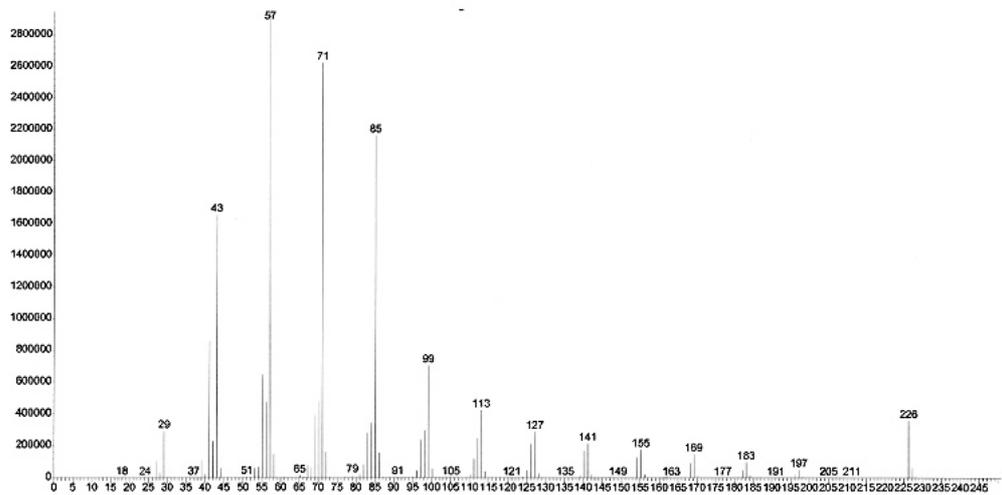
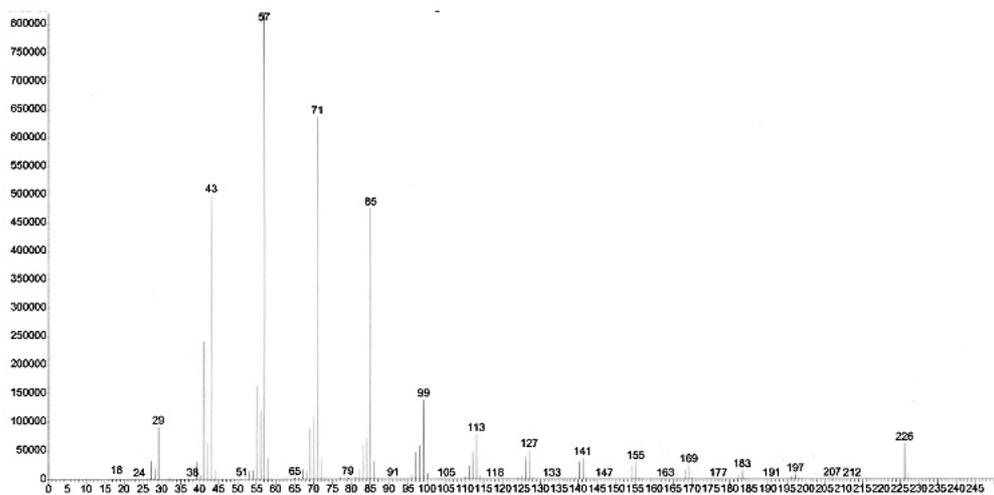


Bild 24. Massenspektrum von unbehandeltem Hexadekan.

¹ Substanz, die entsprechend der internen Datenbank die größte Übereinstimmung mit dem detektierten Stoff hatte.

Tabelle 46. GC-Analysen-Bericht vom PE-Extrakt des Verkapselungsprodukts hergestellt mit 2 mL OTMS (K18)

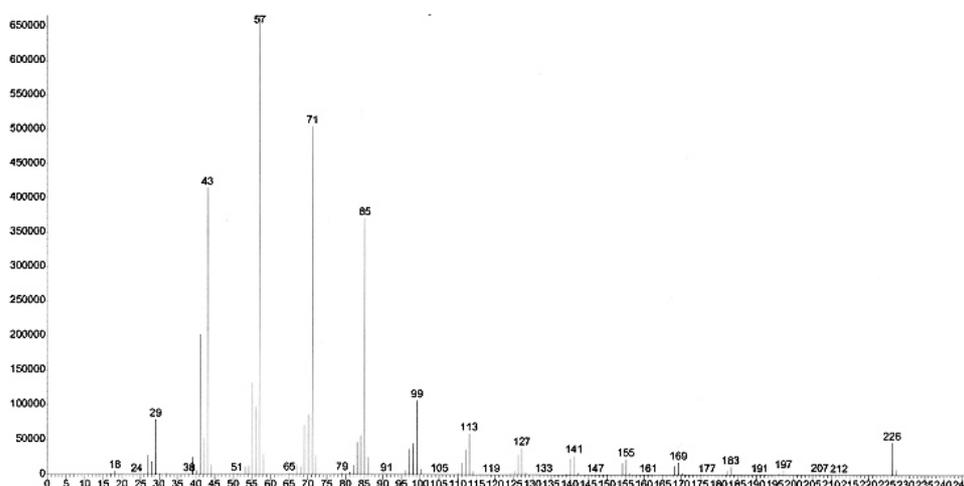
Substanz ¹	Retentionszeit/min	Anteil an der Gesamtpeakfläche/%
2-Methylpentan	6,32	20,0
3-Methylpentan	6,59	16,6
<i>n</i> -Hexan	6,90	26,7
Methylcyclopentan	7,54	14,0
Cyclohexan	8,32	9,5
Hexadekan	29,0	12,4

**Bild 25.** Massenspektrum vom Hexadekan aus dem PE-Extrakt des Verkapselungsprodukts hergestellt mit 2 mL OTMS (K18).

¹ Substanz, die entsprechend der internen Datenbank die größte Übereinstimmung mit dem detektierten Stoff hatte.

Tabelle 47. GC-Analysen-Bericht vom PE-Extrakt des Verkapselungsprodukts hergestellt mit 8 mL OTMS (K58)

Substanz ¹	Retentionszeit/min	Anteil an der Gesamtpeakfläche/%
2-Methylpentan	6,32	20,8
3-Methylpentan	6,59	17,1
<i>n</i> -Hexan	6,90	28,3
Methylcyclopentan	7,54	14,7
Cyclohexan	8,32	10,0
Hexadekan	28,9	8,4

**Bild 26.** Massenspektrum vom Hexadekan aus dem PE-Extrakt des Verkapselungsprodukts hergestellt mit 8 mL OTMS (K58).**Tabelle 48.** GC-Analysen-Bericht vom Mesitylen-Extrakt des Verkapselungsprodukts hergestellt mit 2 mL OTMS (K18)

Substanz ¹	Retentionszeit/min	Anteil an der Gesamtpeakfläche/%
Mesitylen	15,5	76,9
1,2,4-Trimethylbenzol	15,7	9,4
Hexadekan	28,9	8,2

¹ Substanz, die entsprechend der internen Datenbank die größte Übereinstimmung mit dem detektierten Stoff hatte.

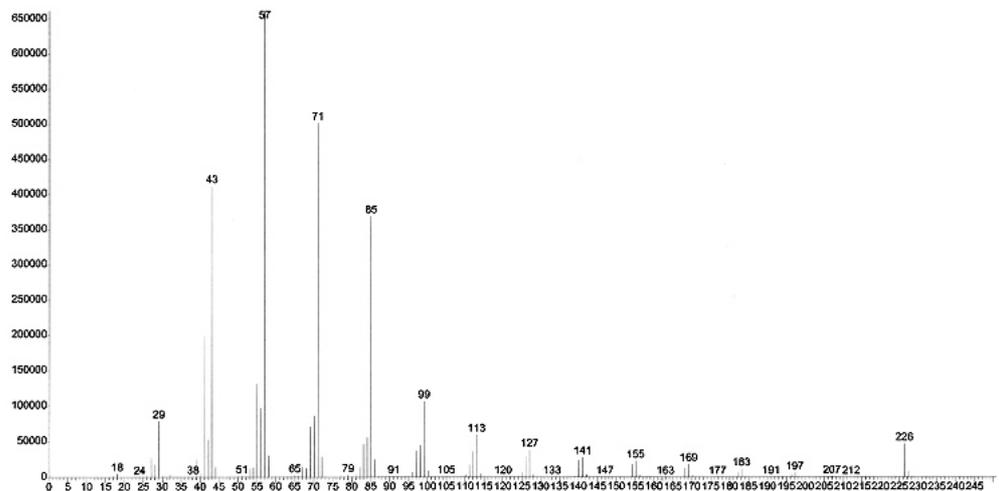


Bild 27. Massenspektrum vom Hexadekan aus dem Mesitylen-Extrakt des Verkapselungsprodukts hergestellt mit 2 mL OTMS (K18).

Tabelle 49. GC-Analysen-Bericht vom Mesitylen-Extrakt des Verkapselungsprodukts hergestellt mit 8 mL OTMS (K58)

Substanz ¹	Retentionszeit/min	Anteil an der Gesamtpeakfläche/%
Mesitylen	15,5	89,7
Hexadekan	28,9	4,8

¹ Substanz, die entsprechend der internen Datenbank die größte Übereinstimmung mit dem detektierten Stoff hatte.

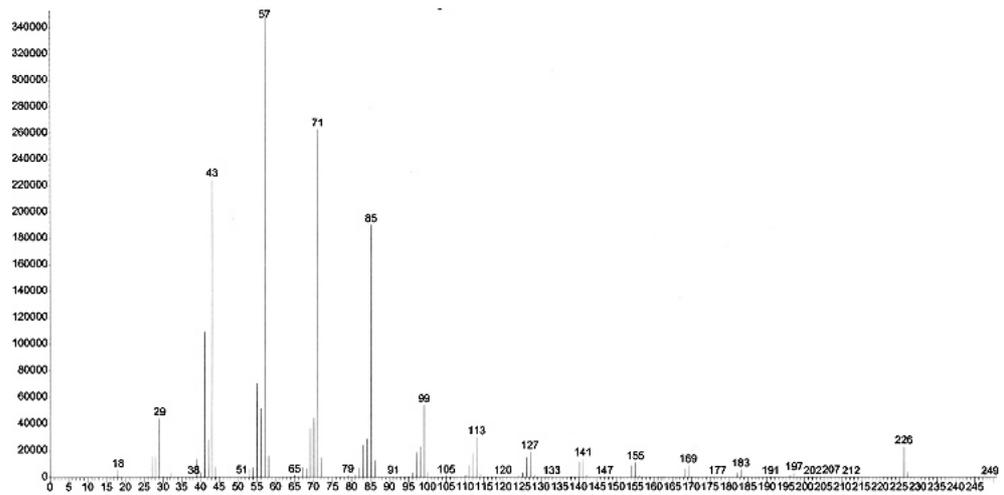


Bild 28. Massenspektrum vom Hexadekan aus dem Mesitylen-Extrakt des Verkapselungsprodukts hergestellt mit 8 mL OTMS (K58).

14 Anhang G

(Konfigurierbare Titelzeile)

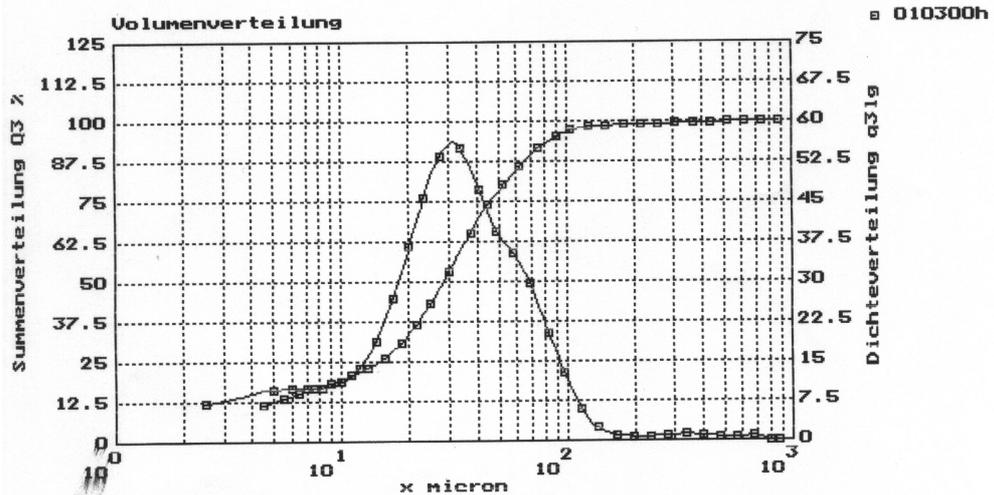
SYMPATEC HELOS (H0620) Partikelgrößenanalyse 03-01-00 / 09:54:22.000

DISPERGIERSYSTEM Suspensionszelle(SUCELL) Ultraschall Dauer 10 s
 Flüssigkeit E/Wasser Pause 00 s
 Zusatz keiner Rührerdrehzahl 80 %
 Referenzmessung -999h00, 0.0%
 MESSBEDINGUNG Brennweite 500mm Messzeit / Wartezeit maximal 20.0s
 Zykluszeit 1000ms Start / Stop bei % auf Kanal
 PROBE Microkapseln Dichte g/ccm Formfakt.

Kommentar1
 Kommentar2
 Bearbeiter wsj Datei C:\BERND\010300h
 HRLD-Modus (V.4.7.25)

xo/ μm	Q3/%						
		15.50	26.19	62.50	86.10	255.00	99.09
4.50	11.49	18.50	30.95	75.00	91.51	305.00	99.26
5.50	13.45	21.50	36.46	90.00	95.19	365.00	99.46
6.50	15.10	25.00	43.35	105.00	97.16	435.00	99.63
7.50	16.52	30.00	53.05	125.00	98.20	515.00	99.76
9.00	18.36	37.50	65.30	150.00	98.63	615.00	99.84
11.00	20.59	45.00	73.89	180.00	98.82	735.00	100.00
13.00	22.90	52.50	79.97	215.00	98.96	875.00	100.00

x10 = 3.98 μm x50 = 28.43 μm x90 = 71.51 μm
 x16 = 7.13 μm x84 = 59.07 μm x99 = 226.94 μm
 Sv = 0.510 m²/cm³ c_opt = 24.6 %



15 Anhang H

Tabelle 50. Antoine Parameter für TMOS und TEOS nach
 $\log_{10}p = A-B/(C+T)$ für den Temperaturbereich 90 bis 120 °C
[48]

	TMOS	TEOS
A	7,5958	7,5091
B	1742,34	1930,77
C	249,405	252,596

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 05.03.2000

Christof Kramer