# Das Kunststoff-Zentrum



# **FORSCHUNGSBERICHT**

# Entwicklung drucksensitiv nachvernetzender Haftklebstoffe auf Basis mikroverkapselter Klebstoffkomponenten

PressureCure

Christian Eck, Andreas Schneider, Michael Heilig, Felipe Wolff-Fabris, Benjamin Baudrit, Thomas Hochrein, Martin Bastian

# SKZ – Das Kunststoff-Zentrum

#### **Danksagung**

Das Vorhaben 01IF22575N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" (AiF) sowie über den DLR-Projektträger (DLR-PT) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

#### Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Wir bedanken uns bei allen Teilnehmern des projektbegleitenden Ausschusses sowie allen Unterstützern des Projekts und den beteiligten Mitarbeitern.

#### Kurzfassung

Haftklebstoffe bieten eine einfache und zuverlässige Verarbeitung sowie hohe Anfangsfestigkeit beim Kleben, weisen aber keine dauerhafte chemische Vernetzung auf. Besonders unter erhöhten Temperaturen oder Feuchteeinwirkung kann dies zu unerwünschtem Kriechen, Ablösen oder Versagen der Klebung führen.

Um die mechanische Leistungsfähigkeit dauerhaft zu verbessern, wurde im Rahmen dieses Projekts ein neues Konzept zur druckinduzierten Nachvernetzung von Haftklebmassen verfolgt. Ziel war es, geeignete Mikrokapselsysteme zu entwickeln, die Vernetzer enthalten und sich unter mechanischer Belastung – z. B. beim Applizieren oder Verpressen – gezielt öffnen. Dadurch wird eine chemische Nachvernetzung innerhalb der Klebschicht ausgelöst. Es wurden dafür verschiedene Verkapselungsverfahren erprobt und optimiert, u. a. Sprühverkapselung, UV-gestützte Sprühprozesse sowie Grenzflächenpolymerisation. Für jedes Verfahren konnten geeignete Parameter und Materialkombinationen aus Kernstoffe, Hüllmaterialien sowie Lösemittel definiert werden.

Ein zentrales Ergebnis war die erfolgreiche Einbindung funktionsfähiger Mikrokapseln in lösemittelhaltige Acrylat-Klebstoffe. Zur Bewertung der nachvernetzenden Wirkung wurde ein neues Prüfverfahren auf Basis rheologischer Haftzugmessungen entwickelt, mit dem sich der Beitrag der Mikrokapseln zur mechanischen Verstärkung nach Applikation quantifizieren lässt. Die erzielten Mikrokapseldurchmesser lagen allerdings bei ca. 500–1.000 μm und waren damit noch zu groß für klassische Haftklebebänder mit dünnen Klebstoffschichten. Daher liegt die Anwendungsperspektive stärker in Bereichen mit dickschichtigen, funktionellen Beschichtungen oder reaktiven Klebsystemen.

Die Ergebnisse ermöglichen KMU aus den Bereichen Klebstofftechnik, Mikrokapseltechnologie und funktionelle Beschichtungen einen praxisnahen Einstieg in die Entwicklung drucksensitiv reagierender Systeme und bieten die Grundlage für neue Anwendungen ohne zusätzliche Anlagentechnik.

#### **Abstract**

Although pressure-sensitive adhesives offer simple and reliable processing, as well as high initial bonding strength, they do not undergo permanent chemical cross-linking. This can result in undesirable creep, peeling, or bond failure, particularly at elevated temperatures or in the presence of moisture.

In Order to permanently improve mechanical performance, this project pursued a new concept for pressure-induced post-crosslinking of pressure-sensitive adhesives. The aim was to develop microcapsule systems containing crosslinking agents that open in a targeted manner under mechanical stress, for example during application or pressing. This triggers chemical post-crosslinking within the adhesive layer. To this end, various encapsulation processes were tested and optimised, including spray encapsulation, UV-assisted spray processes and interfacial polymerisation. The suitable parameters and combinations of core and coating materials and solvents were defined for each process.

A significant outcome of this study was the successful integration of functional microcapsules into solvent-based acrylate adhesives. In order to evaluate the post-crosslinking effect, a new test method was developed on the basis of rheological adhesion measurements. This method can be used to quantify the contribution of the microcapsules to mechanical reinforcement after application. However, the microcapsule diameters achieved were approximately  $500\text{-}1,000~\mu\text{m}$ , which were therefore still too large for conventional pressure-sensitive adhesive tapes with thin adhesive layers. Consequently, the application perspective is oriented towards areas involving thick-layer, functional coatings or reactive adhesive systems.

The results provide SMEs from the fields of adhesive technology, microcapsule technology and functional coatings with a practical introduction to the development of pressure-sensitive systems and offer the basis for new applications without additional system technology.

Pr	ojekts	teckbri	ef	III
1	Einl	leitung		4
	1.1 1.2 1.3	Proble	für das Forschungsvorhaben mstellungzung	5
2	Star	nd der T	Technik	6
	2.1 2.2 2.3	Mikrov Sprühv 2.3.1 2.3.2	kte mit mikroverkapselten, vernetzenden Substanzen	
	2.5		ebebänder	
3	Löst	ungswe	g zur Erreichung des Forschungsziels	16
4	Dur	chgefül	ırte Arbeiten	17
	4.1	4.1.1 4.1.2 4.1.3	hl der Ausgangsmaterialien  Auswahl des Klebstoffsystems  Auswahl von Kapselmaterialien  Auswahl Trägermaterial und Liner	17 17
	4.2		lierung von Klebsystemen und Mikroverkapselung	
		4.2.3	Formulierung eines Referenzsystems  Herstellung unterschiedlicher Härter-, Beschleuniger- und e-Partikel mittels Sprühverkapselung  Herstellung unterschiedlicher Härter-, Beschleuniger- und e-Partikel mittels komplexer Koazervation	Initiator- 19
			enpolymerisation	
	4.3	4.3.1 4.3.2 4.3.3	kterisierung der Mikrokapseln  Bestimmung der Kapselgröße  Messung der Schalendicke  Messung der benötigten Brechkraft	23 24
	4.4 4.5	Einarb	eitung der Mikrokapseln in das Klebsystem  kterisierung von modifizierten Klebsystemen  Charakterisierung des nachvernetzten Klebstoffs	25 26
	4.6		chtungsversuche und Herstellung von Klebebändern	
5	Disk	kussion	der Ergebnisse	29

Inhaltsverzeichnis II

7	Lite	raturve	erzeichnis	63
6	Zus	ammen	fassung	59
	5.6	Besch	ichtungsversuche und Herstellung von Klebebändern	56
		Nachv	vernetzung des Klebstoffsystems durch Kapseln	54
	5.5	Charal	kterisierung von Klebsystemen	54
	5.4	Einarb	beitung der Mikrokapseln in das Klebsystem	
		5.3.7	Analytischer Nachweis des Härters in den Kapseln	53
		5.3.6	Nachweis des vernetzten Klebstoffs	50
		5.3.5	Einfluss des Chitosans auf die Diffusionseigenschaften	50
		5.3.4	Erhöhung der Brechkraft durch FeCl <sub>3</sub>	48
		5.3.3	Brechkraft	45
		5.3.2	Hüllenanteil	43
		5.3.1	Einfluss der Düsengeometrie und Frequenz auf die Kaps	elgröße41
	5.3	Charal	kterisierung der Mikrokapseln	41
	Ker	n-Schal	e-Partikel mittels komplexer Koazervation	
		5.2.3		
	Ker	•	e-Partikel mittels Sprühverkapselung	
		5.2.2	Herstellung unterschiedlicher Härter-, Beschleuniger-	
	3.2	5.2.1	Formulierung eines Referenzsystems	
	5.2		ilierung von Klebsystemen und Mikroverkapselung	
	5.1	5.1.1		
	5.1	Auswa	ahl der Ausgangsmaterialien	29

Inhaltsverzeichnis III

#### **Projektsteckbrief**

Haftklebstoffe haben sich in zahlreichen industriellen Anwendungen etabliert, insbesondere dort, wo eine schnelle, einfache und saubere Applikation erforderlich ist. Anders als strukturelle Klebstoffe, die chemisch aushärten, verbleiben Haftklebstoffe typischerweise in einem hochviskosen, fließfähigen Zustand und ermöglichen durch ihre klebrige Oberfläche eine sofortige Adhäsion ohne externe Aktivierung. Diese Verarbeitungsfreundlichkeit macht sie besonders attraktiv für automatisierte Prozesse und für Anwendungen, die eine schnelle Anfangshaftung erfordern.

Die einfache Handhabung geht jedoch zulasten der mechanischen Leistungsfähigkeit. Da klassische Haftklebstoffe keine dauerhafte chemische Vernetzung aufweisen, bleibt ihre Kohäsionsfestigkeit begrenzt. Besonders unter erhöhten Temperaturen oder bei Feuchteeinwirkung kann dies zu unerwünschtem Kriechen, Ablösen oder Versagen der Klebung führen. In strukturell belasteten Bereichen – etwa im Automobil- oder Bausektor – stoßen diese Systeme daher oft an Grenzen.

Zur Überbrückung dieser Lücke wurden bereits sogenannte reaktive Haftklebstoffe entwickelt, die nach der Applikation durch UV-Strahlung oder Wärme aushärten. Allerdings erfordern diese Systeme zusätzliche Anlagentechnik, was ihren Einsatz einschränkt, insbesondere in mobilen, dezentralen oder kostensensitiven Produktionsumgebungen. Zusätzlich steigt der Aufwand für Wartung, Sicherheitsvorkehrungen und Qualitätskontrolle.

Das IGF-Vorhaben *PressureCure* hat zum Ziel, einen neuartigen Haftklebstoff zu entwickeln, der sich wie ein herkömmliches Klebeband einfach applizieren lässt, jedoch durch reinen Fügedruck in eine strukturell belastbare und dauerhafte Klebverbindung übergeht.

Hierzu wurde untersucht, reaktive Klebstoffkomponenten in drucksensitiven Mikrokapseln einzulagern, die sich ohne externen Härtemechanismus gezielt im Fügeprozess aktivieren lassen.

#### IGF-Projekt 01IF22575N

"Entwicklung drucksensitiv nachvernetzender Haftklebstoffe auf Basis mikroverkapselter Klebstoffkomponenten"

Dauer: 01.08.2022 bis 31.12.2024

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss (pbA):

- 3M Deutschland GmbH
- A+ Composites GmbH
- Anton Paar Germany GmbH
- Astorplast Klebetechnik GmbH
- as adhesive solutions e.K.
- BSH Hausgeräte GmbH

- LUM GmbH
- Max Steier GmbH & Co. KG
- omniTECHNIK Mikroverkapselungs GmbH
- Panacol-Elsol GmbH
- Robert Bosch GmbH

Inhaltsverzeichnis IV

- certoplast Technische Klebebänder GmbH
- Colltech R&D Center GmbH
- Data Modul Weikersheim GmbH
- Drei Bond GmbH
- fischerwerke GmbH & Co. KG
- Follmann GmbH & Co. KG
- Freudenberg New Technologies SE & Co. KG
- Lohmann GmbH & Co. KG

- Robert Kraemer GmbH & Co. KG
- SM Selbstklebetechnik GmbH & Co. KG
- tesa SE
- Veka AG
- VITO Irmen GmbH & Co. KG
- Volz Selbstklebetechnik GmbH
- WKW-Erbslöh Automotive GmbH

# 1 Einleitung

#### 1.1 Anlass für das Forschungsvorhaben

Klebstoffe sind heute aus nahezu keiner Branche mehr wegzudenken. Besonders im Automobilbau gewinnen sie zunehmend an Bedeutung, etwa als Ergänzung zu Schweißverbindungen, da sie den Leichtbau durch die Kombination unterschiedlicher Werkstoffe erst ermöglichen. Auch in der Elektronik, der Medizintechnik, im Bauwesen oder in der Haushaltsgeräteindustrie tragen Klebstoffe wesentlich zur Funktionalität und Langlebigkeit von Produkten bei.

Trotz ihrer Vorteile ist die industrielle Verarbeitung von strukturellen Klebstoffen häufig mit erheblichem technischem und wirtschaftlichem Aufwand verbunden. So erfordert der Einsatz reaktiver Klebstoffsysteme oftmals:

- komplexe Anlagentechnik zur Dosierung, Mischung und Applikation,
- zusätzliche Prozessschritte zur Aktivierung (z. B. durch Wärme, UV-Strahlung oder Feuchtigkeit),
- sowie qualitätssichernde Maßnahmen, die die Prozesszeit verlängern und Investitionskosten erhöhen können.

Diese Faktoren führen insbesondere bei mittelständischen Anwendern zu Vorbehalten gegenüber strukturellen Klebverbindungen – trotz ihres hohen technischen Potenzials.

Haftklebstoffe (engl. *Pressure Sensitive Adhesives, PSA*) bieten in dieser Hinsicht klare Vorteile: Sie sind als vorapplizierte Systeme – etwa in Form von Klebebändern oder Formstanzteilen – sofort einsetzbar, benötigen keine Mischoder Dosiertechnik und lassen sich sauber und schnell verarbeiten. In ihrer konventionellen Form stoßen sie jedoch bei mechanisch höher belasteten Anwendungen häufig an Grenzen:

Sie zeigen eine vergleichsweise geringe innere Festigkeit und sind insbesondere unter Temperatureinfluss und Feuchtigkeit oft kriechempfindlich.

1 Einleitung 5

Reaktive Haftklebstoffe, die nach der Applikation durch eine externe Energiezufuhr chemisch nachvernetzen, stellen eine Zwischenlösung dar. Sie bieten durch ihren erhöhten Vernetzungsgrad eine deutlich höhere Kohäsionsfestigkeit, erfordern aber wiederum separate Aktivierungstechnik, z. B. UV- oder Wärmeanlagen, was die Einstiegshürde für viele industrielle Anwendungen erhöht.

Hier setzt das IGF-Vorhaben *PressureCure* an: Ziel ist die Entwicklung eines neuen, drucksensitiven Haftklebstoffsystems, das sich wie ein klassisches PSA verarbeiten lässt, jedoch durch reinen mechanischen Fügedruck in eine strukturell belastbare Klebverbindung überführt werden kann.

Dazu werden reaktive Komponenten in drucksensitive Mikrokapseln eingebettet, die sich unter Fügedruck gezielt aufbrechen und eine chemische Vernetzung auslösen. Externe Aktivierungsquellen entfallen damit. Das Verfahren eröffnet das Potenzial, die hohe Endfestigkeit reaktiver Klebstoffe mit der einfachen Verarbeitung klassischer PSA-Systeme zu kombinieren – und damit Klebtechnologie für neue Anwendungen und Anwendergruppen zugänglich zu machen.

#### 1.2 Problemstellung

Die Verarbeitung reaktiver Haftklebstoffe ist bislang mit hohem Aufwand verbunden: Sie erfordert zusätzliche Prozessschritte, spezialisierte Technik und häufig energieintensive Aktivierungsmethoden wie Wärme- oder UV-Eintrag. Gerade in mittelständischen oder dezentralen Fertigungsumgebungen erschwert dies eine wirtschaftliche Umsetzung.

Gleichzeitig steigt der Bedarf an Klebsystemen, die sich einfach applizieren lassen, im Endzustand jedoch strukturelle Festigkeit aufweisen. Klassische Haftklebstoffe ermöglichen eine schnelle, saubere Verarbeitung, sind aber unter thermischer oder klimatischer Belastung häufig nicht langzeitstabil, da sie nicht chemisch vernetzt sind. Reaktive Systeme bieten höhere Festigkeiten, bringen jedoch neue Herausforderungen hinsichtlich Prozesskomplexität, Anlagenkosten und Sicherheit mit sich.

Gesucht wird daher eine Lösung, die die Vorteile beider Ansätze kombiniert: die einfache Anwendung vorapplizierter Haftklebstoffe mit der mechanischen Leistungsfähigkeit reaktiver Systeme – jedoch ohne den Bedarf an externer Aktivierungstechnik. Genau an dieser Stelle setzt das Vorhaben *PressureCure* an.

#### 1.3 Zielsetzung

Ziel des Forschungsprojekts *PressureCure* war die Entwicklung eines innovativen Haftklebstoffsystems, das sich wie ein herkömmlicher Haftklebstoff verarbeiten lässt, aber durch reinen Fügedruck in eine strukturell belastbare Klebverbindung überführt wird – ganz ohne externe Aktivierung durch Wärme oder Strahlung.

Im Zentrum steht die Mikroverkapselung reaktiver Komponenten: Diese sollen während Lagerung und Verarbeitung stabil bleiben, jedoch bei mechanischer

Belastung – etwa durch Anpressdruck beim Fügen – gezielt freigesetzt werden. Somit soll die chemische Nachvernetzung des Systems initiiert werden. Damit soll eine nachträgliche Reaktion in der Klebung ermöglicht werden, ohne zusätzliche Anlagentechnik oder energieintensive Prozesse.

Das geplante Modellsystem sollte die einfache Anwendung und Prozesssicherheit klassischer Haftklebebänder mit der Leistungsfähigkeit strukturklebender Systeme vereinen. Die technische Machbarkeit dieses Konzepts sollte im Rahmen des Projekts experimentell nachgewiesen werden. Im Fokus standen dabei:

- die Auswahl und Mikroverkapselung geeigneter Reaktivkomponenten,
- die Sicherstellung der Kapselstabilität während Verarbeitung und Lagerung,
- die reproduzierbare Aktivierung durch praxisübliche Pressdrücke,
- sowie die Bewertung der resultierenden mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen strukturellen Klebsystemen.

Damit adressiert *PressureCure* einen technologischen Bedarf an einfach applizierbaren, leistungsfähigen Klebstoffsystemen – insbesondere für Anwendungen, bei denen konventionelle Aushärtungsmethoden nicht verfügbar oder unwirtschaftlich sind.

#### 2 Stand der Technik

#### 2.1 Produkte mit mikroverkapselten, vernetzenden Substanzen

Es gibt bereits diverse Produkte, in denen Komponenten eines Klebstoffs als Kapseln eingearbeitet sind. Dazu gehören beispielsweise Schraubensicherungen, drucksensitive Papiere für flächige Druckmessungen oder selbstheilende Materialien. [1]

Klebstoffe, welche zur Schraubensicherung angewendet werden, können aus Substanzen bestehen, welche neben dem Harz auch Mikrokapseln beinhalten. Mit dieser Dispersion können speziell Gewinde, aber auch andere Normteile bestrichen werden. In den Kapseln ist die vernetzende Substanz des umgebenden Harzes immobilisiert. Die Dispersion wird wie anhand Abbildung 1 zu sehen, im Vorfeld auf den Bolzen appliziert.



Abbildung 1: Applizierte Dispersion mit mikroverkapseltem Härter [1-3].

Sobald der Bolzen bei der Montage in das Gewinde gedreht wird, brechen die auftretenden Druck- und Scherkräfte die Kapseln auf und die härtende Komponente wird freigegeben. Durch die Scherung des Gemisches innerhalb des Gewindespalts werden die beiden Komponenten vermischt, sodass eine vollständige Aushärtung stattfinden kann. [1–3] Im Falle des Scotch-Grip 2353 von 3M liegt der Härter eines Epoxidharzes eingeschlossen in Kapseln, dispergiert in dem Harz vor. Auch mikroverkapselte Härter für Acrylharze, wie es bei precote 50 der Fall ist, kommen zum Einsatz. [4] In Abbildung 2 sind verschiedene Marken und deren Produkte gelistet, welche als Schraubensicherungen angewendet werden.

Тур	Farbe	Temperatur- Einsatz °C	Gewinde- Reibzahl μ	Aushärtung h	Wirkung
oT precote® 30*	gelb	-60 bis +150	0,10-0,15	6	mittelfest dichtend
oT precote® 80*	rot	-60 bis +170	> 0,25	6	hochfest dichtend
oT precote® 85*	türkis, orange	-60 bis +170	0,10-0,15	6	hochfest dichtend
Scotch Grip™ 2353	blau	-30 bis +110	0,13-0,19	24	hochfest dichtend
Scotch Grip™ 2510	orange	-30 bis +200	nicht bekannt	24	hochfest dichtend
LOCTITE® 2040	rotbraun	-55 bis +180	nicht bekannt	72	hochfest dichtend
LOCTITE*2045	rotbraun	-55 bis +180	nicht bekannt	72	hochfest dichtend

Abbildung 2: Arten und Unterteilung von Schraubensicherungen [2].

Eine weitere Anwendung von mikroverkapselten, härtenden Materialien sind selbstheilende Stoffe. In [5] werden dahingehend Grundlagen für diese Thematik beschrieben, wobei Abbildung 3 schematisch aufzeigt, wie ein selbstreparierendes Material auf Basis von mikroverkapselten Stoffen funktioniert. Im Wesentlichen werden Risse durch die Freisetzung von sogenannten "healing agents" geschlossen und somit das Risswachstum gestoppt, wenn eine Rissspitze auf eine Mikrokapsel trifft und den darin enthaltenen "healing agent" freisetzt.

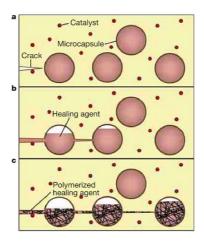


Abbildung 3: Funktion des selbstreparierendes Materials mittels Mikrokapseln [5, 6].

# 2.2 Mikroverkapselung

Das Prinzip, eine flüssige, feste oder gasförmige Substanz mit einer mikroskaligen Kapsel zu umschließen und auf diese Weise zu immobilisieren, wird Mikroverkapselung genannt. Es gibt diverse Arten und Anwendungen der Mikroverkapselung, welche in der Abbildung 4 dargestellt sind. Entweder kann die verkapselte Substanz als polynuklearer Verbund mit einer Vielzahl an Teilchen, die innerhalb der Kapsel in einer Polymermatrix dispergiert sind, vorliegen oder in mononuklearer Form, wobei ein einzelner Kern mit einer Polymerschicht umschlossen wird. Zudem gibt es Methoden zum Dispergieren von Partikeln, welche in einer Matrix ohne externe Hülle vorliegen und die Multilayer-Verkapselung, also das Umhüllen eines Kerns mit mehreren Schichten eines oder verschiedener Polymere. [7, 8]

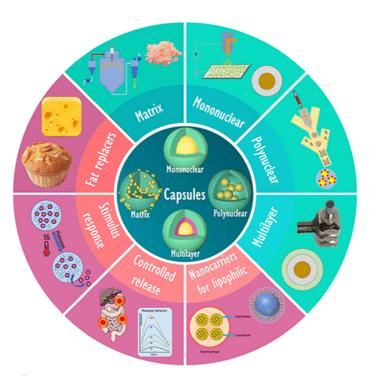


Abbildung 4: Übersicht zu den Arten und Anwendungen von Mikrokapseln [7].

#### Geeignete Materialien bzw. Materialsysteme

Für die Kapselhülle oder Matrix kommen dabei zahlreiche Materialien infrage. Dazu gehören biogene Polymere wie beispielsweise Stärke, Cellulose, Pflanzenextrakte, Meeresextrakte oder tierische Polysaccharide. [9, 10] Auch Proteine wie Gluten, Milchproteine, Gelatine und Lipide wie Fettsäuren in Kombination mit Alkoholen, Glyceriden, Wachsen oder Phospholipiden können eingesetzt werden. Weitere Materialien wie herkömmliche Kunststoffe, Paraffine, Schellack oder anorganische Stoffe können hier Verwendung finden. [11] Das angewendete Kapselmaterial bestimmt im Prozess maßgeblich die Herstellungsmethode und somit die Effizienz des Prozesses. Eine Limitierung ist dabei, dass nicht jedes Kernmaterial mit jedem der Kapselmaterialien kombiniert werden kann, da ungewünschte Reaktionen zwischen Kapsel und Kern auftreten können. Dies wäre beispielsweise bei der Verkapselung von Diisocyanat in Alginat der Fall, wobei die wasserbasierte Hülle mit dem Kern reagiert und es zur Ausgasung von CO<sub>2</sub> kommen würde. [12]

Es gibt mehrere Methoden, welche zu einer Verkapselung führen. Aufzuführen sind beispielsweise Sprühverkapselung, Sprühtrocknung, Koazervation, Emulsionspolymerisation oder Beschichtung.

# 2.3 Sprühverkapselung

Bei der Sprühverkapselung werden die später kern- und hüllbildenden Materialien durch eine oszillierende Düse versprüht. Im Anschluss tropft das Fluid in Form von einzelnen Tropfen in ein Bad, welches durch eine physikalische oder chemische Reaktion das Fluid härtet. Dies kann beispielsweise durch Erstarren des Kapselmaterials bei Temperaturabfall oder durch Polymerisieren von beteiligten Stoffen erfolgen. In Abbildung 5 ist ein Schema der Partikelproduktion

dargestellt. Sobald die Tropfen in das Härterbad fallen, kommt es zur härtenden Reaktion und es bilden sich feste Partikel, sogenannte Beads.

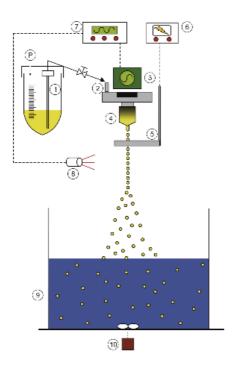


Abbildung 5: Schema zur Bead-Produktion mit dem Büchi Encapsulator B390 [13].

Durch eine Weiterentwicklung des Prinzips kann ein zusätzliches Fluid über eine separate, konzentrisch angeordnete Düse zugeführt werden, wodurch sich eine definierte Kern-Hülle-Struktur erzeugen lässt. Dadurch kann das Kernmaterial von dem Hüllenmaterial umhüllt werden. Anhand des Schemas (vgl. Abbildung 6) lässt sich erkennen, wie die konzentrisch angeordneten Düsen zur Bildung dieser Kern-Hülle-Partikel beitragen. Fällt der Tropfen nun in das Bad, welches die härtende Reaktion einleitet, so härtet die Hülle um den Kern herum aus und versiegelt so das Kernmaterial. Diese hergestellten Kapseln können dann je nach Werkstoffeigenschaften spezifisch behandelt werden, sodass sie die beabsichtigte Funktion in einem Produkt erfüllen können.

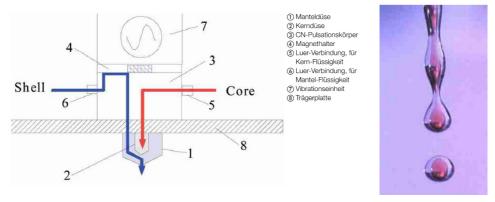


Abbildung 6: Schema der konzentrischen Düseneinheit zur Herstellung von Tropfen mit Kern [13].

#### 2.3.1 Alginat als Verkapselungsmaterial

Alginat ist ein natürliches Polysaccharid aus Braunalgen, das dort für Stabilität sorgt. Es findet breite Anwendung in der Pharmazie (Wirkstofftransport), Lebensmittelindustrie (Verdickungsmittel) und Kosmetik (Feuchtigkeitsspender). Eine Haupteigenschaft ist seine Wasserlöslichkeit und die Bildung von Hydrogelen. [14]

Medizinisch wird Alginat unter anderem als hydrierende Wundauflage, zur Herstellung von Zahn-/Kieferabdrücken sowie zur Verkapselung von Zellen gegen Immunreaktionen eingesetzt. Auch bei der Sprühverkapselung kann es als Hülle dienen.

Chemisch besteht Alginat aus den Monomeren  $\alpha$ -L-Guluronsäure (G) und  $\beta$ -D-Mannuronsäure (M). Gelöst in Wasser, sind die Polymere negativ geladen. Alginat kann physikalisch durch Trocknung zu einer festen Form gehärtet werden. Eine wichtigere Methode ist die chemische Härtung durch Zugabe von zweiwertigen Kationen (z. B. Ca²+) Diese vernetzen die negativen Säuregruppen der Alginatketten, insbesondere der G-Monomere, zu einem stabilen dreidimensionalen Hydrogel-Netzwerk, beschrieben durch das Eggbox-Modell. Das Verhältnis von G- und M-Einheiten beeinflusst die Dichte und Flexibilität des entstandenen Gels. [15, 16]

#### Mögliche Härterbad-Materialien für Alginate

Mit verschiedener Härterbad-Chemie lassen sich Kapseleigenschaften wie die Härte oder die Diffusionsbeständigkeit in gewissen Grenzen anpassen. Eine Diffusionsbarriere ist grundlegend erforderlich für die erfolgreiche Anwendung der Alginatkapseln in Klebstoffsystemen. Es sind bereits zahlreiche Literaturquellen zur Untersuchung des Einflusses des Badmaterials auf die Eigenschaften von Alginaten bekannt. [16, 17]

Im Allgemeinen können zur Bildung des Alginat-Hydrogels zwei- oder mehrwertige Kationen eingesetzt werden. Zur Herstellung sind die zweiwertigen Kationen von Kalzium, Strontium, Barium, Kupfer, Zink, Mangan und Eisen, sowie die dreiwertigen Kationen des Chroms und des Eisens geeignet. In den Versuchen

wurde festgestellt, dass das Elastizitätsmodul des Alginat-Hydrogels, welches mittels einer 0,1 M Lösung mit Fe³+-Ionen gegenüber einer 0,1 M Ca²+-Lösung hergestellt wird, etwa 350 % höher liegt. Verglichen mit anderen bivalenten Kationen kann, wie der Abbildung 7 zu entnehmen ist, die höchste Steifigkeit erreicht werden, was auch in [18] reproduziert werden konnte. Diese höhere Steifigkeit bei dem Einsatz von dreiwertigen Ionen ist insofern nachvollziehbar, da durch die drei positiven Ladungen des Fe³+ die dementsprechende Anzahl an negativ geladenen Alginatstrukturen gebunden werden kann. Somit erweitert sich das gebildete Netzwerk und ein stärker verzweigtes Hydrogel kann gebildet werden.

Ion	Σ	E (kPa)
Fe <sup>3+</sup> (0.1 M)	10.6	252.0
Cu <sup>2+</sup> (1 M)	10.3	187.6
Sr <sup>2+</sup> (1 M)	10.5	117.4
Ca <sup>2+</sup> (1 M)	9.9	117.5
Zn <sup>2+</sup> (1 M)	9.9	73.1
Ca <sup>2+</sup> (0.1 M)	10.6	71.5

Abbildung 7: Einfluss der Kationen im Badmaterial auf die Steifigkeit von Alginat-Hydrogelen [18]

Auf diese Weise könnte eine Optimierung der Brechkraft von Alginatkapseln erfolgen, um für den jeweiligen praktischen Anwendungsfall einen adäquaten zu applizierenden Druck einzustellen. Folglich wäre beispielsweise denkbar, bei einem Bauteil mit hoher Duktilität, auf welches das Klebstoffsystem aufgetragen wird, Kapseln mit einer möglichst geringen Brechkraft einzusetzen, um das Bauteil zu schonen. Andererseits könnten bei harten bzw. steifen Fügeteilen harte Kapseln eingesetzt werden, welche nicht Gefahr laufen, bereits in der Herstellung aufzubrechen.

Eine weitere Möglichkeit die Diffusionseigenschaften von Mikrokapseln zu verbessern, ist der Einsatz mehrere miteinander kompatibler Kapselmaterialien, beispielsweise Proteine oder andere Sacharide. Eine solche Kombination ist die Zugabe von Chitosan zum Härterbad, in welchem die Alginatkapseln gebildet werden. [19] Hierbei wurden Cannabis-Extrakte mittels Sprühverkapselung verkapselt, welche auf diese Weise den Wirkstoff für medizinische Anwendungen im Körper freigeben können. Die Zugabe des Chitosan zum Härterbad hat die Kapseleigenschaften verbessert, wodurch ein Einsatz auf der spezifischen Anwendung optimiert werden konnte.

# 2.3.2 UV-härtende Polymere für die Mikroverkapselung

UV-härtende Polymere haben sich in den letzten Jahren als eine prozess- und anwendungstechnisch interessante Klasse von Wandmaterialien herauskristallisiert, da sie eine schnelle und kontrollierte Bildung von Kapselhüllen ermöglichen.

Der Einsatz von UV-härtenden Polymeren bietet zahlreiche Vorteile gegenüber traditionellen Verkapselungsmethoden:

- 1. **Schnelle Aushärtung:** Die Photopolymerisation ist oft eine sehr schnelle Reaktion, die in Sekunden bis Minuten abgeschlossen sein kann. Dies ermöglicht hohe Produktionsgeschwindigkeiten. [20]
- 2. **Lösungsmittelfreie oder -arme Formulierungen:** Viele UV-härtbare Systeme bestehen aus 100 % reaktiven Komponenten (Monomere, Oligomere), wodurch der Einsatz von organischen Lösungsmitteln reduziert oder vermieden werden kann, was umweltfreundlicher ist und die Entfernung von Lösungsmitteln erspart. [21]
- 3. **Raumtemperaturprozessierung:** Die UV-Härtung kann bei Raumtemperatur erfolgen, was besonders vorteilhaft für die Verkapselung temperaturempfindlicher Kernmaterialien wie Proteine, Enzyme oder lebende Zellen ist. [22]
- 4. **Kontrollierbare Eigenschaften der Kapselhülle:** Durch die Wahl der Monomere, der Vernetzungsdichte und der Prozessparameter können die mechanischen Eigenschaften, die Permeabilität und die Abbaugeschwindigkeit der Kapselhülle gezielt eingestellt werden. [23]

Die am häufigsten eingesetzten UV-härtenden Systeme basieren auf radikalischer oder kationischer Photopolymerisation wie z. B. Acrylate und Methacrylate. Sie sind die dominierende Klasse aufgrund ihrer hohen Reaktivität, kommerziellen Verfügbarkeit und Vielseitigkeit. Multifunktionelle Acrylate (z. B. Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA), Hexandioldiacrylat (HDDA)) werden oft als Vernetzer eingesetzt, um stabile Kapselhüllen zu bilden. [8]

# Verfahren zur Mikroverkapselung mit UV-Härtung:

- Mikrofluidik-basierte Verfahren: Dies ist ein stark wachsendes Feld.
   Tröpfchen der zu verkapselnden Phase, die das Monomer oder die Monomermischung enthält, werden in einem mikrofluidischen Chip erzeugt und anschließend durch UV-Bestrahlung ausgehärtet. Dies erlaubt eine sehr gute Kontrolle über Größe, Form und Monodispersität der Kapseln sowie über die Schichtdicke der Hülle. [24]
- 2. **Sprühtrocknung mit In-Flight-UV-Härtung:** Hierbei werden Tröpfchen einer Formulierung (Kernmaterial und Monomere des Hüllmaterials) versprüht und während des Fluges oder unmittelbar danach UV-Licht ausgesetzt. Technische Herausforderungen im Fertigungsprozess sind die kurze Bestrahlungszeit und die Sauerstoffinhibierung.
- 3. **Emulsionsbasierte Verfahren:** Eine Öl-in-Wasser- (O/W) oder Wasser- in-Öl- (W/O) Emulsion wird erzeugt, wobei die Monomere in der

dispergierten Phase oder an der Grenzfläche lokalisiert sind. Die anschließende UV-Bestrahlung führt zur Polymerisation und Bildung der Kapselhülle. Pickering-Emulsionen, stabilisiert durch Partikel, die Photoinitiatoren tragen können, sind hier ein interessanter Ansatz. [25]

#### Herausforderungen und Lösungsansätze:

- Sauerstoffinhibierung: Freie Radikale reagieren mit Sauerstoff, was die Polymerisation von Acrylaten stören kann. Lösungsansätze umfassen die Arbeit unter Inertgasatmosphäre (z. B. Stickstoff), den Einsatz höherer Photoinitiatorkonzentrationen, die Verwendung von Thiol-En-Systemen oder speziellen Photoinitiatoren, die weniger sauerstoffempfindlich sind. [26]
- Lichtpenetration: Die Eindringtiefe von UV-Licht kann bei stark absorbierenden oder trüben Systemen sowie bei der Herstellung größerer Kapseln limitiert sein, was zu inhomogener Aushärtung führen kann.

Die UV-Härtung von Polymeren als Wandmaterial für die Mikroverkapselung ist eine dynamische und vielversprechende Technologie. Sie bietet das Potenzial für schnelle, effiziente und kontrollierte Verkapselungsprozesse, insbesondere wenn präzise Kapselgrößen und -morphologien gefordert sind, wie es in mikrofluidischen Ansätzen demonstriert wird. Während Herausforderungen wie Sauerstoffinhibierung und Materialbiokompatibilität weiterhin adressiert werden müssen, eröffnen kontinuierliche Fortschritte in der Materialentwicklung und Prozesstechnik neue Möglichkeiten für innovative Anwendungen in verschiedensten Bereichen.

# 2.4 Grenzflächenpolymerisation

Die Mikroverkapselung von Härtern mittels Grenzflächenpolymerisation ist eine weitere etablierte Methode, um reaktive Komponenten in Klebstoffformulierungen zu separieren und ihre Freisetzung gezielt zu steuern. Dies ermöglicht die Entwicklung von einkomponentigen (1K)-Klebstoffen, die erst bei Bedarf (z. B. durch Wärme, Druck oder chemische Trigger) aushärten, oder von selbstheilenden Klebstoffsystemen. [27]

Bei der Grenzflächenpolymerisation reagieren zwei oder mehr Monomere an der Phasengrenze einer Emulsion (typischerweise Öl-in-Wasser oder Wasser-in-Öl). Der Härter wird in einer Phase gelöst (z. B. der Ölphase), während ein komplementäres Monomer oder Präpolymer in der anderen Phase vorliegt. An der Grenzfläche bildet sich dann eine dünne, feste Polymerschale um die Härtertröpfchen (vgl. Abbildung 8).

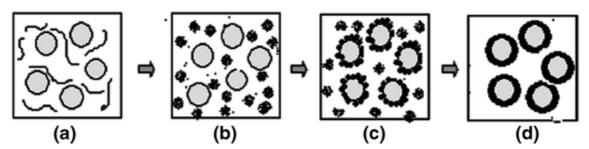


Abbildung 8: Schema der Grenzflächenpolymerisation [28].

Häufig verkapselte Härter sind Isocyanate (für polyurethan- oder polyharnstoffbasierte Klebstoffe), Amine (für Epoxid- oder Polyurethansysteme) und teilweise auch spezifische Katalysatoren oder Beschleuniger. Die Wahl des Härters bestimmt maßgeblich die Chemie der Schalenbildung.

Die gängigsten Schalenmaterialien, die durch Grenzflächenpolymerisation gebildet werden, sind Polyharnstoffe (aus Isocyanaten und Aminen), Polyurethane (aus Isocyanaten und Polyolen), Polyamide (aus Säurechloriden und Aminen) und seltener Poly(harnstoff-formaldehyd) oder Melamin-Formaldehyd-Harze (letztere oft in Kombination mit In-situ-Polymerisation). Polyharnstoff- und Polyurethanschalen sind aufgrund ihrer Robustheit und guten Barriereeigenschaften besonders verbreitet für die Verkapselung von Isocyanaten. [29, 30]

#### 2.5 Haftklebebänder

Transferklebebänder finden aufgrund ihrer Verarbeitungsmöglichkeiten in sehr vielen Bereichen der Automobilindustrie, Elektronik, Gebäudetechnik oder Weiser Ware Anwendung. Ausschlaggebend bei Transferklebebändern ist der Aufbau des Klebebandes. Anders als bei handelsüblich erhältlichen doppelseitigen Klebebändern oder Klebestreifen, wo eine Trägerschicht aus beispielsweise Schaumpolymer, Folie oder Textil beidseitig mit Klebstoff bestrichen ist, handelt es sich bei dem Transferklebeband um einen trägerfreien Klebstofffilm, wie in Abbildung 9 zu sehen ist. [31]



Abbildung 9: Unterschied Transferklebeband, Doppelseitiges Klebeband [31]

Je nach Anforderung an die zu fügenden Oberflächen spielt die Klebstoffschichtdicke eine wichtige Rolle. Insbesondere bei stark strukturierten oder unebenen Substraten [32] können Transferklebebänder ohne Träger Vorteile gegenüber doppelseitigen Klebebändern mit Trägermaterial bieten. Da bei doppelseitigen Klebebändern ein Teil der Gesamtdicke durch den Träger eingenommen wird, steht in der Regel weniger Klebstoffvolumen zur Verfügung, um Oberflächenrauigkeiten auszugleichen. Transferklebebänder hingegen bestehen ausschließlich aus einer Klebstoffschicht, die sich besser an Oberflächenunregelmäßigkeiten anpassen kann. Dies ermöglicht eine vollflächige Benetzung und reduziert das Risiko von Fehlstellen oder unzureichender Adhäsion.

Für strukturelle Anwendungen, bei denen mechanische Festigkeit und Formstabilität im Vordergrund stehen, bieten doppelseitige Klebebänder mit Träger jedoch entscheidende Vorteile. Der Träger übernimmt dabei nicht nur eine stützende Funktion, sondern kann auch zur gezielten Lastverteilung und zur Verbesserung der dimensionsstabilen Verarbeitung beitragen.

# 3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Zur Erreichung des übergeordneten Ziels – der Entwicklung drucksensitiv vernetzender Haftklebstoffe auf Basis mikroverkapselter Komponenten – wurde ein systematischer Lösungsweg entlang von thematisch gegliederten Arbeitspaketen verfolgt. Das Projekt fokussierte sich insbesondere auf die Identifikation geeigneter reaktiver Substanzen, deren prozesssichere Verkapselung sowie die Integration und Bewertung innerhalb haftklebriger Matrixsysteme. Im Projektverlauf zeigte sich, dass insbesondere die Entwicklung robuster Verkapselungstechnologien und die damit verbundenen Materialscreenings erheblich aufwändiger waren als ursprünglich angenommen. Dementsprechend lag ein deutlicher Schwerpunkt auf diesen Arbeiten, während nachgelagerte Applikations- und Prüfversuche exemplarisch durchgeführt wurden.

# 4 Durchgeführte Arbeiten

# 4.1 Auswahl der Ausgangsmaterialien

# 4.1.1 Auswahl des Klebstoffsystems

Zu Beginn des Projektes wurde eine Literatur- und Marktrecherche durchgeführt, um geeignete Materialien für die geplanten Versuche zu identifizieren. Anhand von Berichten aus wissenschaftlicher Literatur [33–35] sowie den Empfehlungen der Industriepartner aus dem projektbegleitenden Ausschuss (pbA), wurden acrylatbasierte Systeme in den Fokus der Untersuchungen gesetzt. Mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurden zwei acrylatbasierte Systeme (Klebstoff 1 und Klebstoff 2) ausgewählt. Im Gegensatz zu Klebstoff 1 ist Klebstoff 2 mit einem Harz modifiziert. Dadurch ist dieser Klebstoff auf niederenergetischen Oberflächen wie beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen spezialisiert. Als Vernetzer Komponenten wurde Polyaziridin (PAZ) sowie zwei unterschiedliche Isocyante ausgewählt.

Nach ausführlicher Recherche und Vorversuchen hat sich gezeigt, dass PAZ nicht über Komplexe Koazervation oder Emulsionspolymerisation verkapselt werden kann. Aus diesem Grund wurde nach Abstimmung mit dem Projektausschuss zwei Isocyanate, Lupramat M20s und Desmodur VKS20F, ausgewählt. Gemäß einschlägiger Literatur können so Mikrokapseln mit Größen zwischen 40 µm und 200 µm hergestellt werden. [36, 37] Andere Systeme, wie Epoxidsysteme, Polyurethansysteme und Polyurea, wurden nach Diskussion mit dem pbA nicht im Versuchsprogramm definiert.

#### 4.1.2 Auswahl von Kapselmaterialien

Für die Mikroverkapselung der Vernetzer wurde eine Literaturrecherche hinsichtlich geeigneter und kommerziell verfügbarer Materialien durchgeführt. Geeignete Produkte sind Natrium Alginat (in unterschiedlichen Molekulargewichen), Gummi Arabicum sowie Wachse. Diese wurden beschafft und hinsichtlich deren Eignung zur Verkapselung der Vernetzer untersucht. (vergleiche Abschnitt 4.5). Da sich nach ausgiebigen Versuchen in einem fortgeschrittenen Projektverlauf gezeigt hat, dass diese drei Kapselmaterialien im Hinblick auf die angestrebte Anwendung in Haftklebmassen erhebliche Schwächen aufweisen (Diffusionsbeständigkeit gegenüber Polyaziridin-Vernetzern sowie notwendigen Lösemitteln), wurden zwei weitere UV-härtende acrylatbasierte Polymere ausgewählt: NILcure (Joanneum) und LAB 290-1 (GSB Wahl GmbH). Dies hat den geplanten Rechercheaufwand erheblich erhöht, da anstelle von ursprünglich 2 geplanten Materialien nun 6 Materialien und unterschiedliche Badmaterialien untersucht werden mussten.

# 4.1.3 Auswahl Trägermaterial und Liner

Für die Herstellung des Klebeverbundes wurde als Trägermaterial aus dem pbA eine 50 µm dicke PET-Folie bereitgestellt. Die Folie war einseitig mit einem

Haftvermittler (Primer) beschickt, um eine verbesserte Adhäsion zur Haftklebmasse sicherzustellen. Als Liner diente eine antiadhäsive Trennfolie zur Abdeckung der Haftklebmasse vor dem Applizieren auf das Zielsubstrat.

# 4.2 Formulierung von Klebsystemen und Mikroverkapselung

# 4.2.1 Formulierung eines Referenzsystems

Die festgelegten Referenzsysteme wurden nach Herstellervorgaben gemischt und verarbeitet. Zur Charakterisierung der Referenzformulierungen wurden 30 g Harz eingewogen und Härter und Beschleuniger entsprechend zugegeben. In einem geschlossenen Becher wurden die Komponenten mittels einer dualasymmetrischen Zentrifuge (Speedmixer) bei 2.000 min<sup>-1</sup> für 60 Sekunden gemischt und dispergiert. Die genaue Zusammensetzung der beiden Klebstoffe ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Klebstoffe.

Klebstoff 1				
	Part	Name	Mischung [%]	
Komponente 1	а	Acrylat 1	86,96	
	b	Isopropanol	13,04	
Komponente 2	а	Aluminiumacetylacetonat	97,66	
	b	Ethylacetat	2,34	
Komponente 3	а	Polyazeridin	2,5	
	b	Isopropanol	97,5	
Komponente 4	а	Komponente 1	96,5	
	b	Komponente 2	3,5	
Komponente 5	а	Komponente 4	98,54	
	b	Komponente 3	1,46	

Theoretischer Feststoffgehalt 37,34%

Klebstoff 2			
	Part	Name	Mischung [%]
Komponente 1	а	Acrylat 2	61,79
	b	Harz	16,99
	С	Ethylacetat	21,21

Komponente 2	а	Polyazeridin	4,16
	b	Isopropanol	95,84
Komponente 3	а	Komponente 1	98,05
	b	Komponente 2	1,95

Theoretischer Feststoffgehalt 50%

Die so hergestellten Klebstoffe wurden mittels dynamischer Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie (DSC) auf ihre thermischen Eigenschaften und mittels dielektrischer Analyse (DEA) auf ihr Aushärteverhalten hin untersucht. Diese Ergebnisse wurden mit den Klebstoffen mit Mikrokapseln verglichen, um den Einfluss des Kapselmaterials auf die thermischen Eigenschaften und das Aushärteverhalten zu untersuchen und zur vergleichen.

# 4.2.2 Herstellung unterschiedlicher Härter-, Beschleuniger- und Initiator-Kern-Schale-Partikel mittels Sprühverkapselung

# 4.2.2.1 Herstellung von Alginat-Mikrokapseln

Zur Herstellung von Alginat-Kapseln mittels Sprühverkapselung wurde der Encapsulator B 390 (Büchi) verwendet. Zuerst werden Alginat-Lösung, Bad- und Kernmaterial hergestellt. Na-Alginat niedriger Viskosität (Büchi) wird in Wasser zu einer Konzentration von 1,5 % gelöst (empfohlen für Kapseln von 200-300 µm Durchmesser) und ca. 24 h gemischt. Höhere Konzentrationen erschweren die Kapselbildung. Bad- und Kernmaterial wurden analog hergestellt.

Der Abstand Düsenspitze-Badoberfläche beträgt optimal bis zu 10 cm (größerer Abstand führt zu Lufteinschluss), die Badschale ist mindestens 2 cm gefüllt.

Es stehen für die Innendüsen (ID) Durchmesser von 80, 120, 150, 200, 300, 450, 750 oder 1000 μm zur Verfügung; die Außendüsen (AD) sind mit Durchmessern von 200, 300, 400, 500, 600, 700 oder 900 μm einsetzbar. Im Folgenden werden aus diesen Kombinationen exemplarisch Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Abschließend werden Druck, Frequenz und Hochspannung auf die gewünschten Prozessparameter eingestellt.

Die Lösungen werden durch Druckluft durch die Ventilöffnungen gepresst. Ein aktivierter Vibrationsgeber erzeugt einen Tropfenabriss im Flüssigkeitsstrang, der über Ventile stabilisiert wird. Nach Strahljustierung und Entfernen des Uhrglases fallen Kapsel-Kern-Komplexe in das Härterbad, wo die Hülle zum Hydrogel reagiert und den Kern einschließt.

Zur Charakterisierung werden die Kapseln separiert und im Umluftofen bei 60 °C für mindestens zwei Stunden getrocknet. Es wurde ebenfalls die Gefriertrocknung in Betracht gezogen, was sich allerdings nachteilig auf die Kapselform bzw. die resultierende Oberfläche auswirken kann. [38] Die Kapseln verlieren durch die Behandlung ihre zirkuläre Form.

# 4.2.2.2 Lösen des Polyaziridins

Obwohl der Hersteller die Verwendung einer Lösung von Polyaziridin in Isopropanol empfiehlt, wird im Rahmen dieser Untersuchung primär die Realisierbarkeit einer lösungsmittelfreien Verkapselung evaluiert. Dieser Ansatz zielt darauf ab, potenzielle Reaktionen zwischen Lösungsmittel und Kapselhülle zu eliminieren sowie den Volumenanteil der Mikrokapseln im Klebstoffsystem zu minimieren. Sollte eine lösungsmittelfreie Verkapselung nicht erfolgreich sein, ist die Identifizierung eines alternativen, kompatiblen Lösungsmittels erforderlich.

In einem ersten Schritt erfolgt die Verkapselung der reinen Lösungsmittel. Ein Misslingen dieses Verfahrensschritts indiziert die Inkompatibilität des betreffenden Lösungsmittels für die nachfolgende Polyaziridin-Verkapselung. Eine grundlegende Voraussetzung für die erfolgreiche Verkapselung von Polyaziridin ist dessen vollständige und homogene Lösung im gewählten Medium ohne Auftreten von Phasentrennung, um einen kontinuierlichen Materialtransport und eine effektive Umschließung des Wirkstoffs zu gewährleisten.

Als Testmedien werden Isopropanol (gemäß Herstellerempfehlung), deionisiertes Wasser (VE-Wasser) sowie Sonnenblumenöl [39] herangezogen. Von besonderer Bedeutung für das Projekt "PressureCure" ist die erfolgreiche Verkapselung von Polyaziridin in einem öligen Medium, da hierdurch die Ausbildung einer effektiven Diffusionsbarriere erwartet wird. Dieser Aspekt besitzt eine höhere Priorität als eine potenzielle, geringfügige Beeinträchtigung der finalen Klebstoffeigenschaften. Die Identifizierung und Erprobung optimierter Lösungsmittelsysteme können in einer nachfolgenden Phase erfolgen.

Unabhängig davon wird der Einfluss des jeweiligen Lösungsmittels auf das Gesamtklebstoffsystem untersucht, um unerwünschte Wechselwirkungen oder Reaktionen zwischen Lösungsmittel und den Komponenten der Klebstoffmatrix auszuschließen.

Zur initialen visuellen Beurteilung des Verkapselungserfolgs werden dem Kernmaterial Farbpigmente (Methylenblau) zugesetzt. Ein persistierender Farberhalt innerhalb der Kapseln indiziert eine erfolgreiche Immobilisierung des Kernmaterials, während eine Entfärbung oder eine Farbverteilung im umgebenden Medium auf Diffusionsprozesse und somit auf eine unzureichende Kapselintegrität hindeutet.

#### 4.2.2.3 Einsetzbare Alginate

Alginate können in unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Die Eigenschaften dieser Gruppen beeinflussen maßgeblich die Eigenschaften der bei der Sprühverkapselung hergestellten Kapseln. Bereits in der Beschaffung der Alginate werden in erster Linie die Viskosität des Alginats variiert. So werden

Natriumsalze der Alginsäure mit sehr niedriger (20 mPas) bis hoher Viskosität (2000 mPas) angeboten. Aufgrund der Vielzahl an Produkten und Lieferanten wird die Einsatzfähigkeit verschiedener Alginate mit spezifischen Eigenschaften auf die Anwendbarkeit in diesem Projekt untersucht. In den technischen Datenblättern ist meist eine Angabe zu der Viskosität des Alginats in einer 1-prozentigen Lösung in Wasser bei 20 oder 25 °C angegeben. Die Viskositäten der Lösung in mPas reichen dabei vom unterem zweistelligen und einstelligen bis in den mittleren dreistelligen Bereich. Um die bei den Versuchen eingesetzte Alginatlösung hinsichtlich der Viskosität zu untersuchen, wurden unterschiedliche Alginate bestellt, eine 1,5-prozentige Lösung hergestellt und damit die Verkapselung durchgeführt. Kernmaterial der Wahl ist hierbei ein mit Pigment eingefärbtes Sonnenblumenöl. Untersucht wird vor allem die Möglichkeit, mit den Parametern des Encapsulators eine stabile Tropfenkette zu erzeugen. Desweitern werden die hergestellten Kapseln hinsichtlich ihrer Form untersucht, und ob diese nach der Trocknung das zu verkapselnde Kernmaterial weiterhin dauerhaft umschließen.

#### 4.2.2.4 Einfluss des Badmaterials auf die benötigte Brechkraft

Das Badmaterial beeinflusst die Eigenschaften des Alginats, was für die Verkapselung relevant ist: Der Kapselkern ist nur ein Teil des Volumens und ein hoher Anteil an Hüllenmaterial (Alginat) könnte die Klebstoffqualität mindern. Die Anpassung der Brechkraft über das Härterbad ermöglicht eine Optimierung der Hülleigenschaften (Härte und Steifigkeit) und minimiert residuales Alginat im Klebstoffsystem. Ziel der Versuche ist daher, die Chemie des Härterbades sowie deren Einfluss auf die Brechkraft bei ansonsten konstanten Variablen zu optimieren. Ein weiterer Vorteil könnte eine verbesserte Diffusionsbarriere des Alginats durch Synergieeffekte kombinierter Kationen im Badmaterial sein.

Hierfür werden Verkapselungsversuche mit Badmaterial einer 0,2 M FeCl<sub>3</sub>-Lösung durchgeführt sowie mit Kombinationen von CaCl<sub>2</sub> und FeCl<sub>3</sub>. Grundlage für die FeCl<sub>3</sub>-Konzentrationen ist Referenz [18], welche synergetische Effekte von 5 mM CaCl<sub>2</sub> und 0 bis 1 mM FeCl<sub>3</sub> für Folien beschreibt. Da Kapseln höhere Konzentrationen benötigen, werden die Lösungen angepasst: Eine empfohlene CaCl<sub>2</sub>-Konzentration von 200 mM (als 20-fache Erhöhung der 5 mM aus [18] für Folien interpretiert) wird mit 0 bis 20 mM FeCl<sub>3</sub> (ebenfalls 20-fach erhöht) kombiniert. Die FeCl<sub>3</sub>-Zugabe erfolgt in vier Schritten (5, 10, 15 und 20 mM). Weitere Prozessparameter, wie die Düsenkonfiguration 120-300, bleiben konstant.

#### 4.2.2.5 Chitosan

Zur Optimierung der Hülleneigenschaften werden der 0,2 molaren CaCl<sub>2</sub>-Lösung 0,05 % (w) Chitosan zugegeben. Da Chitosan sich nicht in neutralen Milieus löst, wird mit konzentrierter Essigsäure ein pH-Wert von 2,8 (ca. 1 % Säurekonzentration, per Indikatorpapier geprüft) für die Lösung angestrebt. Diese Vorgehensweise entspricht grundsätzlich der Verkapselung ohne Chitosan.

#### 4.2.2.6 Herstellung von Wachskapseln

Um die Auswahl des Hüllenmaterials für die Verkapselung des Polyaziridins zu erweitern, werden neben den Alginatkapseln auch Wachskapseln hergestellt. Die genauen Herstellungsparameter sind in 5.2.2 beschreiben. Grundsätzlich beruht diese Verkapselung auf demselben Prinzip wie die Verkapselung mittels Alginat. Sie wird auch mit dem Encapsulator durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die bei der Sprühverkapselung erzeugte Hülle-Kern-Konfiguration nicht wie beim Alginat in ein Härtebad fällt, sondern in ein Wasserbad, welches das Wachs erstarren lässt und somit den Kern einschließen soll. Hierfür wird das Wachs EUREX T 1501 W eingesetzt und im Vorfeld auf seine Schmelztemperatur untersucht. Oberhalb dieser Temperatur kann voraussichtlich ein Pumpen des flüssigen Wachses im Encapsulator erfolgen. Allerdinges ist zu berücksichtigen, dass die Viskosität der Wachsschmelze großen Einfluss auf die Fließfähigkeit innerhalb der Kanäle und der Düseneinheit des B 390 besitzt. Je höher die Temperatur der Wachsschmelze, desto niedriger die Viskosität und der Fließwiderstand im System. Somit wäre eine möglichst hohe Temperatur für die Verkapselung von Vorteil, da die Schmelze schnell durch die nicht beheizbaren Schläuche und die Apparatur fließt. Allerdings muss darauf geachtet werden, ob das Kühlbecken durch seine Temperatur in der Lage ist, die heruntertropfenden Kapseln erstarren zu lassen, bevor es durch Aufprall oder Phasenseparierung zu einer Auflösung der Kern-Hülle-Konfiguration kommt.

# 4.2.2.7 Herstellung von UV-härtenden Mikrokapseln

Für die experimentelle Umsetzung der Mikroverkapselung von UV-härtenden Materialien werden spezifische Materialien und Prozessparameter definiert und systematisch variiert. Der UV-Strahler hatte einen Abstand von 10 cm zum Tropfenstrahl. Die Wellenlänge beträgt 395 nm mit einer Leistung 3500 mW/cm². Die genauen Herstellungsparameter sind in Abschnitt 5.2.2.3 aufgeführt. Als Wandmaterial kommen zwei niedrig viskose, UV-härtende Acrylate (GSB Wahl GmbH, NILcure, Joanneum Universität Graz) zum Einsatz, dessen Eigenschaften eine schnelle Aushärtung und Formgebung der Kapselhülle unter UV-Bestrahlung ermöglichen. Das Acrylat der Fa. NILcure soll eine noch schnellere Aushärtung zeigen als das Acrylat von GSB Wahl. Als Kernmaterial wurden PAZ und das Isocyanat Lupranat M 20 S getestet. Zur Untersuchung des Einflusses auf die Partikelgröße werden verschiedene Sprühparameter variiert. Dazu gehören unterschiedliche Konfigurationen der Innen- und Außendüse, da diese die initiale Tröpfchengröße maßgeblich bestimmen. Des Weiteren wird der Verkapselungsprozess sowohl unter normaler Luftatmosphäre als auch unter inerter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um den Einfluss des umgebenden Mediums zu untersuchen. Weiterhin wird die Konzentration des Photoinitiators im Hüllenmaterial variiert, da diese die Kinetik der UV-Härtung und somit potenziell die finale Kapselmorphologie und -stabilität beeinflussen. Durch die systematische

Untersuchung dieser Parameter soll ein vertieftes Prozessverständnis entwickelt und die gezielte Herstellung von Mikrokapseln im gewünschten Größenbereich ermöglicht werden. Dies hat ebenfalls den Aufwand bei der Sprühverkapselung erheblich erhöht.

# 4.2.3 Herstellung unterschiedlicher Härter-, Beschleuniger- und Initiator-Kern-Schale-Partikel mittels komplexer Koazervation und Grenzflächenpolymerisation

Es stellte sich im Projekt heraus, dass die ausgewählten Härter nicht mittels der im Projekt geplanten Koazervation verkapselt werden können. Als Lösungsansatz auf Basis weiterer Recherchen hat sich die Grenzflächenpolymerisation als alternatives geeignetes Mittel herausgestellt.

Angesichts der Herausforderungen mit den bisherigen sprühbasierten Verfahren Mikrokapseln im gewünschten unteren Mikrometerbereich (< 500  $\mu$ m) herzustellen, wurde ein alternativer Ansatz mittels nasschemischer Verkapselung durch Grenzflächenpolymerisation verfolgt. Dieses Verfahren ist dafür bekannt, potenziell kleinere Partikelgrößen zu ermöglichen. Im Rahmen dieser Methodik wurden als wesentliche Komponenten der Emulgator Tween 40 zur Stabilisierung der Emulsion, 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer und Triethylentetramin als Nachvernetzer eingesetzt. Es wird angenommen, dass Isocyanat als reaktive Komponente in der organischen Phase mit dem Kettenverlängerer und dem Nachvernetzer an der Grenzfläche zur wässrigen Phase reagiert und so die Kapselhülle ausbildet.

# 4.3 Charakterisierung der Mikrokapseln

# 4.3.1 Bestimmung der Kapselgröße

Zur Untersuchung der Einflüsse der Prozessparameter auf die resultierende Kapselgröße bzw. Kapselgrößenverteilung werden valide Größendaten der Kapseln benötigt. Zur Messtechnischen Erfassung wurde die Stereomikroskopie (Morphologi G3, Malvern Panalytical GmbH) sowie eine anschließende digitale Bildauswertung eingesetzt. Die Kapseln werden in die Sample-Disperse-Unit (SDU) gegeben und per Druckluft (Software-gesteuert) appliziert. Das Gerät scannt und analysiert Partikel automatisch, wobei die Software die Pixelintensität zur Identifizierung nutzt.

Nach der Analyse werden die Partikel gefiltert, was besonders bei öligen Substanzen notwendig ist. Eine fehlerhafte Verkapselung kann zu Öl im Härterbad führen, was trotz Separierung zu Kapselagglomeraten führt. Eine mechanische Trennung dieser Aggregate nach der Trocknung kann die Kapseln beschädigen. Daher werden Partikel nach Größe (passend zur Düsengeometrie, um Tropfen auszuschließen) und Zirkularität (um Fasern und stäbchenförmige Agglomerate auszuschließen) gefiltert. Teilweise musste eine manuelle Korrektur vorgenommen werden. Bei zu geringer Kapselanzahl für die SDU wird ein herkömmliches Stereomikroskop zur manuellen Messung und statistischen Analyse genutzt.

In der ersten Betrachtung werden Düsendurchmesser mit ähnlichen Verhältnissen verwendet: 80-200, 120-300 und 150-400. Daraus resultieren die berechnete Düsenverhältnisse 0,400; 0,400 und 0,375. Weiterführend wird der Einfluss einer Variation einzelner Düsen bzw. des Innendurchmessers (ID) auf die Kapselgröße untersucht.

# 4.3.2 Messung der Schalendicke

Um den Einfluss der Düsengeometrie auf die Schalendicke zu untersuchen, werden Kapseln in Harz (Epoxyd-System SR 8100 / SD 8824) eingebettet.

Nach Aushärtung wird die Probe mit dem Saphir 350 geschliffen (Körnungen P 240, P 600, P 1200, je 2 Minuten) und mikroskopisch vermessen. Ziel ist die Ermittlung des Düseneinflusses auf die Schalendicke. Verwendet wird eine Außendüse mit 300 µm kombiniert mit Innendüsen der Durchmesser 80, 120, 150 und 200 µm (variiert den Kernmaterialanteil). Zusätzlich wird die Kombination 150-400 µm untersucht. Analysiert wird die relative Schalendicke: Pro Fraktion werden drei Kapseln an fünf Positionen vermessen. Der Kapseldurchmesser wird aus dem Flächeninhalt berechnet, um den Einfluss nicht-sphärischer Formen zu minimieren und das Ergebnis nicht zu verfälschen.

#### 4.3.3 Messung der benötigten Brechkraft

Für das Projekt ist die Brechkraft, also die Normalkraft zum Brechen einer einzelnen Kapsel, von hohem Interesse, da sie Produktion und Anwendung der Haftklebmasse maßgeblich beeinflusst. Hierfür wurde ein Druckversuch für Einzelkapseln mittels Rheometer MCR 302 (Anton Paar Germany GmbH) entwickelt. Dabei beträgt der Spalt zwischen Rotor und Stator 1 mm und der Rotor bewegt sich mit 50 µm/s auf den Stator zu, wodurch die Kapsel zusammengedrückt wird. Die Software zeichnet die Normalkraft über den Spaltabstand auf. Das Platzen der Kapsel bei ausreichendem Druck, bei dem das Kernmaterial entweicht, ist durch einen Peak im Normalkraftverlauf und akustisch erkennbar.

Zur Analyse werden nur Messergebnisse mit eindeutiger, schlagartiger Abnahme der Normalkraft gewertet, um fehlerhafte Kapseln auszuschließen. Ziel ist die Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter wie die Größe, Badmaterial und Schichtdicke auf die Brechkraft.

Diese Methode ermöglicht zusätzlich die Bestimmung der Kapselgröße (vgl. Abbildung 10). Die Messkurve wird von rechts nach links beurteilt: Sobald Messwerte signifikant von der Nullkraft abweichen, wird die Kapsel berührt, und der Spaltabstand gibt die Kapselgröße an. Mit abnehmendem Abstand wird die Kapsel komprimiert, bis die schlagartig reduzierte Normalkraft das Brechen und somit die Brechkraft anzeigt. Der Bereich nach dem Kapselbruch ist für die Untersuchung irrelevant.

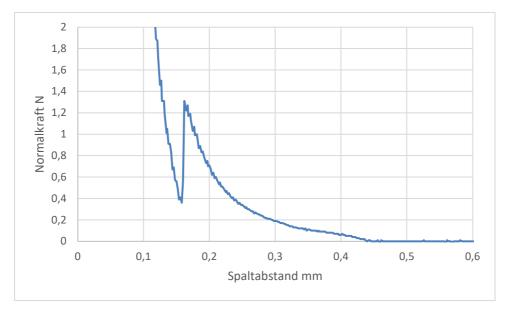


Abbildung 10: Beispielhafte Abbildung der Messkurve zur Brechkraftmessung.

Das Zielprodukt, ein Haftklebstoffsystem mit drucksensitiv nachvernetzenden Kapseln, soll bei ca. 15 bis 75 N/cm² die Reaktion starten. Es wird angenommen, dass diese Kraft auch zum Brechen der Kapseln notwendig ist. Bei bekannter Bruchkraft der Einzelkapseln lässt sich die benötigte Kapselanzahl in der Haftklebebandmasse pro Quadratzentimeter berechnen.

# 4.4 Einarbeitung der Mikrokapseln in das Klebsystem

Im Zuge der Entwicklung und Optimierung von Klebstoffsystemen wurde die Einarbeitung von Alginat-Mikrokapseln in Acrylat-Matrices mittels verschiedener Laborverfahren untersucht, um deren Einfluss auf die Kapselintegrität zu bewerten. Die initiale Methode umfasste das manuelle Einrühren der Kapseln mit einem Spatel. Dieses Vorgehen erwies sich als besonders schonend, da keine Zerstörung der Mikrokapseln beobachtet werden konnte und ihre strukturelle Integrität vollständig erhalten blieb.

Darüber hinaus wurden zwei weitere, potenziell intensivere Einarbeitungstechniken evaluiert: der Einsatz eines Dissolvers und die Verwendung einer dualasymmetrischen Zentrifuge. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten deutliche Unterschiede bezüglich der Kapselstabilität. Die Einarbeitung mittels Dissolver führte zu einer signifikanten Zerstörung eines Großteils der Kapseln, weshalb diese Methode für die untersuchten Mikrokapseln als ungeeignet eingestuft wird. Bei der Nutzung der dualasymmetrischen Zentrifuge wurde ebenfalls eine partielle Zerstörung der Alginat Kapseln festgestellt, wenn auch in geringerem Ausmaß als beim Dissolver-Verfahren. Bei den UV härtenden Kapseln kam es zu keiner Zerstörung bei der dualasymmetrischen Zentrifuge.

# 4.5 Charakterisierung von modifizierten Klebsystemen

# 4.5.1 Charakterisierung des nachvernetzten Klebstoffs

Zur Bewertung der Wirksamkeit des entwickelten Systems ist ein zentrales Ziel die Charakterisierung der durch Fügedruck ausgelösten Nachvernetzung. Im Fokus steht dabei die Freisetzung und Reaktivität der verkapselten Vernetzerkomponente PAZ, die im letzten Verfahrensschritt eingebracht wird.

Da der eingesetzte Acrylatklebstoff auch über Lufttrocknung (Lösemittelverdunstung) aushärten kann, ist es erforderlich, Messmethoden zu etablieren, die spezifisch die durch PAZ induzierte Nachvernetzung erfassen – und nicht ausschließlich den Einfluss aerober Trocknungsprozesse widerspiegeln.

Klassische Prüfmethoden aus der Haftklebetechnik, etwa auf Basis rein adhäsiver Kenngrößen, stoßen hier an ihre Grenzen: Die im System enthaltenen Mikrokapseln dispergieren nur begrenzt und entfalten ihre Wirkung primär innerhalb der Matrix, weniger an der Oberfläche. Der Vernetzer steigert vorrangig die Kohäsion des Klebstoffs durch Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks und nur untergeordnet die Adhäsion an der Grenzfläche zum Substrat.

Daher wurde im Projekt gezielt nach alternativen Verfahren gesucht, um die Kohäsionssteigerung durch PAZ-Freisetzung nach mechanischer Aktivierung zu erfassen. Ziel war es, ein Messsystem zu entwickeln, das:

- die Wirkung der druckinduzierten Kapselöffnung nachweist,
- die dadurch ausgelöste Vernetzungsreaktion zeitlich differenziert erfasst,
- und den funktionellen Beitrag des verkapselten PAZ vom aeroben Trocknungseffekt klar abgrenzt.

Nur mit einem solchen spezifischen Analyseansatz lässt sich der Mehrwert der Mikrokapsel-Technologie valide beurteilen.

#### Dynamische Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie (DSC)

Das DSC-Gerät DSC204 F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) wurde zur Untersuchung des Aushärtungsverlaufs (unausgehärtete Klebstoffe) und zur Bestimmung der vollständigen Aushärtung (bereits ausgehärtete Batches) eingesetzt. Das Messprogramm begann mit einer Isothermen bei 20 °C für 24 Stunden, gefolgt von einer dynamischen Aufheizung zwischen -20 °C und 250 °C (Heizrate 10 K/min, Stickstoffdurchfluss 20 ml/min). Jeweils ca. 10 mg Probenmaterial wurden in Aluminiumtiegel mit gelochtem Deckel eingewogen. Die DSC-Untersuchung diente der Charakterisierung des Aushärtungsverlaufs beider unausgehärteter Klebstoffsysteme.

#### Dielektrische Analyse (DEA)

Die DEA 288 Epsilon (Fa. Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) misst die Ionenviskosität einer Probe, wobei sich bei steigender Viskosität die Beweglichkeit der Ionen im oszillierenden elektrischen Feld verringert. Zur Messung wird ein mit Klebstoff bedeckter Messstreifen in einem Aluminiumschälchen fixiert. Um den Einfluss des PAZ zu ermitteln, wurden zwei Messungen gleichzeitig und aufgrund

des geruchsintensiven Klebstoffs abgeschirmt durchgeführt. Da diese Methode nicht zum erwünschten Ergebnis führte, d. h. nicht ausreichend sensitiv war, wurden daraufhin weitere Messmethoden erprobt. Dies führte zu einem zeitlichen Mehraufwand in der Projektdurchführung.

#### Rheologie

Kovalente Bindungen, die durch Nachvernetzung des Klebstoffs entstehen, beeinflussen dessen rheologische Kennwerte, insbesondere Speichermodul G' und Verlustmodul G". Sie beschreiben das viskoelastische Verhalten des Materials. Der Schnittpunkt von G' und G" ist dabei charakteristisch und wird als Gelpunkt bezeichnet. Ein Effekt des PAZ auf das Acrylharz würde die Lage dieses Schnittpunkts im Vergleich zum reinen Harz verändern. Untersuchungen mittels oszillatorischer Messungen am Rheometer Platte-Platte (MCR 302, Fa. Anton Paar Germany GmbH) konnte jedoch ebenfalls keinen Einfluss des Härters identifizieren.

# Kopfzugversuche

Die Haftfestigkeit eines Klebstoffs wird nach DIN EN ISO 4624 mit einem De-Felsko PosiTestAT ermittelt. Hierbei wird ein polierter Metallstempel (50 mm Durchmesser) mit dem Klebstoff auf ein Kunststoffsubstrat geklebt und für 20 Stunden ausgehärtet. Anschließend löst ein pneumatischer Mechanismus den Stempel vom Substrat, wobei der pneumatische Druck im System über die Zeit aufgezeichnet wird. Da die Differenz zwischen den Messungen sich allerdings im Anwendungsfalls als nicht ausreichend sensitiv gezeigt hat, musste eine alternative Messmethode in Betracht gezogen werden.

#### Haftzugmessung mit dem Rheometer

Das Adhäsionsverhalten des Materials kann ebenfalls über ein Rheometer bestimmt werden, welches eine höhere Auflösung als die Stempel-Haftzugfestigkeitsmessung an einer Universalprüfmaschine aufweist und zudem eine exakte Spaltpositionierung ermöglicht. Da das Rheometer auf 40 N maximale Normalkraft ausgelegt ist, kann der Spaltabstand so gewählt werden, dass geringere Belastungen auftreten und die durch das PAZ-Zugabe induzierte Kohäsionserhöhung im Vordergrund steht. Bei der Durchführung wird das Klebstoffsystem auf den Stator des Rheometers aufgetragen und die Einweggeometrie auf einen 1 mm Spalt positioniert (vollständiger Kontakt). Nach Trimmen von Überschussmaterial wird diese Position 20 Stunden gehalten, bevor eine Zugmessung mit 20 µm/s gestartet wird, wobei die Normalkraft über dem Spaltabstand aufgetragen wird. Diese Messmethode erwies sich als zielführend, um definiert eine nachgehärtete Probe von einer Referenzprobe zu unterscheiden. Darüber hinaus ist eine zusätzliche analytische Messung vorteilhaft, um das PAZ im potenziellen Kapselkern nachzuweisen und so auch projektunabhängig die Sprühverkapselung von PAZ zu verifizieren. Hierfür wurde die FTIR-Messung herangezogen.

#### FTIR-Messungen

Zur analytischen Identifizierung wird darüber hinaus die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) mit dem Vertex 70 von Bruker mit Diamantkristall angewendet. Ziel ist es, das charakteristische Infrarot (IR)-Absorptionsspektrum des Kernmaterials zu definieren und es anschließend im Kernmaterial der Kapseln zu identifizieren. Hierfür wird nach einer Hintergrundmessung die Substanz auf das Gerät mit Absolute Totalreflexion (ATR)-Einheit gegeben und analysiert. Zuerst wird reines Kernmaterial gemessen. Nach Reinigung des Messplatzes mit Aceton wird eine Kapsel auf der ATR-Einheit positioniert und durch Druck gebrochen. Der freigelegte, austretende Kern fließt auf den ATR-Kristall für die Messung. Stimmt das Spektrum des reinen Kernmaterials mit dem der ausgetretenen Substanz überein, ist die erfolgreiche Verkapselung nachgewiesen.

#### 4.5.2 Aushärtung des Klebstoffsystems inklusive Mikrokapseln

Ist die Methode zur Verifizierung der PAZ-Freisetzung gefunden, kann eine Formulierung aus den Klebstoffkomponenten 1, 2 und Mikrokapseln untersucht werden. Hierfür werden Komponenten 1 und 2 in einem Becher mit dem Speedmixer™ DAC 150 SP (Hauschild) für 60 s bei 3500 U/min vermischt. Anschließend werden Kapseln zugegeben, wobei auf eine möglichst homogene Dispergierung für eine isotrope Kernmaterialfreisetzung in die Klebstoffmatrix geachtet wird. Danach werden Kapseln in der Harzmatrix je nach Versuchsablauf gezielt mittels Spatel zerdrückt (entspricht dem Produkteinsatz) oder es wird als Referenzmessung untersucht, ob das Kernmaterial auch ohne mechanischen Druck durch die Kapselhülle diffundiert und nachvernetzt.

# 4.6 Beschichtungsversuche und Herstellung von Klebebändern

Für die Beschichtungsversuche wurde das Klebstoffsystem 2 (vgl. Tabelle 1) verwendet. Dieses System besteht aus zwei Einzelkomponenten, die im vorgesehenen Massenverhältnis exakt eingewogen und zunächst in einer dualasymmetrischen Zentrifuge homogenisiert wurden. Um einem vorzeitigen Lösemittelverlust durch Abdampfen vorzubeugen, erfolgte die finale Vermischung der Komponenten unmittelbar vor dem Beschichtungsprozess in einem zweiten Zentrifugen Schritt.

Zur Herstellung der gefüllten Varianten wurden Mikrokapseln eingearbeitet, die im Rahmen des Projekts mittels UV-unterstützter Mikroverkapselung hergestellt worden waren. Die Kapseln enthielten im Kern reines PAZ, umhüllt von einem UV-härtenden Acrylatmaterial (Hersteller: Fa. GSB Wahl GmbH). Die Partikelgrößen lagen im Bereich von etwa 700 µm bis 1,4 mm. Ziel war es, Formulierungen mit 5, 10 und 20 Gew.-% Füllstoffgehalt (bezogen auf die getrocknete Klebstoffmasse) herzustellen.

Die Kapseln wurden zunächst manuell mit einem Spatel möglichst schonend in das unreaktive Klebstoffpräparat eingemischt, um mechanische Schädigungen durch Schereintrag zu vermeiden. Aufgrund der hohen Viskosität des Systems war eine homogene Dispergierung auf diesem Weg jedoch kaum möglich. Daher

wurde erneut die dualasymmetrische Zentrifuge eingesetzt. Eine anschließende visuelle Analyse zeigte keine offenkundigen Hinweise auf signifikante Kapselzerstörung infolge des Mischprozesses.

Der Auftrag der Haftklebstoffmasse erfolgte mithilfe eines Rakels mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit (5 mm/s) auf eine Linerfolie. Bedingt durch die großen Partikeldurchmesser der Kapseln musste eine Nassschichtdicke von 1,0 bis 1,5 mm eingestellt werden, um eine möglichst vollständige Einbettung der Kapseln in die Klebstoffmatrix sicherzustellen. Die Trocknung erfolgte gemäß den Vorgaben des pbA für 15 Minuten bei 105 °C in einem Umluftofen, um das enthaltene Lösemittel zu entfernen und gleichzeitig die Netzwerkbildung im Acrylatsystem anzustoßen. Abschließend war vorgesehen, die getrocknete Klebstoffmasse mit einer genormten Andruckwalze auf eine geprimerte PET-Trägerfolie zu kaschieren, um hierauf aufbauend Klebversuche durchzuführen. Es zeigten sich aufgrund der hohen notwendigen Schichtdicken allerdings erhebliche Probleme während des Abdampfens des Lösemittels sowie der Netzwerkbildung, sodass die geplanten Versuche nicht wie vorgesehen durchgeführt werden konnten (vgl. Abschnitt 5.6).

# 5 Diskussion der Ergebnisse

# 5.1 Auswahl der Ausgangsmaterialien

# 5.1.1 Auswahl des Kapselmaterials

Da PAZ im Referenzsystem in Isopropanol vorgelöst wird, wurden die beiden Verkapselungsmaterialen auf ihre Löslichkeit in Isopropanol untersucht. Sowohl Gummi Arabicum als auch Alginat sind nicht in Isopropanol löslich. Somit kann die PAZ-Isopropanol Lösung mit beiden Materialien verwendet werden. Da erste Versuche gezeigt haben, dass die Lösung durch die Kapselwand diffundiert, wurden die weiteren Versuche mit reinem PAZ bzw. mit Isocyanaten durchgeführt. Auch ohne Isopropanol kam es teilweise zur Diffusion durch das Kapselmaterial. Deswegen wurden zwei weitere UV-härtende acylatbasierte Polymere ausgewählt: NILcure (Joanneum) und LAB 290-1 (GSB Wahl GmbH). Auswahlkriterien waren eine Viskosität <100m Pas bei Temperaturen unter 60 °C, um möglichst kleine Kapseln mittels Sprühverkapselung herstellen zu können und sehr schnell Aushärtegeschwindigkeit, da die Kapseln während des Fluges vollständig ausgehärtet sein müssen. Somit wurden anstelle von den im Antrag geplanten zwei Kapselmaterialien insgesamt sechs unterschiedliche Kapselmaterialen getestet (Wachs, drei verschiedene Alginate sowie zwei UV-Polymere).

# 5.2 Formulierung von Klebsystemen und Mikroverkapselung

# 5.2.1 Formulierung eines Referenzsystems

# Dynamische Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie (DSC)

Das DSC-Gerät DSC204 F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) wurde zur Untersuchung des Aushärtungsverlaufs (unausgehärtete Klebstoffe) und zur

Bestimmung der vollständigen Aushärtung (bereits ausgehärtete Batches) eingesetzt. Die DSC-Untersuchung diente der Charakterisierung des Aushärtungsverlaufs beider unausgehärteter Klebstoffsysteme. Abbildung 11 zeigt deren Kurvenverlauf nach der 20 °C/24 h-Isotherme.

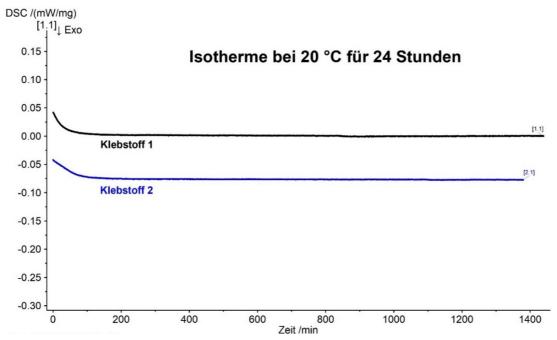


Abbildung 11: DSC-Thermogramme der unausgehärteten Acrylat-Klebstoffsysteme bei einer Isothermen von 20 °C für 24 Stunden.

Bei beiden Klebstoffsystemen war während der isothermen Härtung keine exotherme Reaktion erkennbar (siehe Abbildung 11). Als Haftklebstoffe ist ihr Härteranteil so berechnet, dass keine vollständige Vernetzung stattfindet. Nach der Isothermen wurden die Systeme einem dynamischen Temperaturprogramm unterzogen: Abkühlung auf -20 °C, dann Erwärmung mit 10 K/min bis auf 250 °C. Dieser Zyklus wurde zweimal durchgeführt. Abbildung 12 zeigt den Kurvenverlauf für Klebstoffsystem 1, Abbildung 13 jenen für Klebstoffsystem 2.

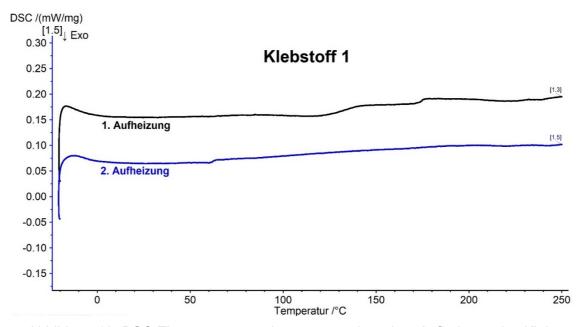


Abbildung 12: DSC-Thermogramme der ersten und zweiten Aufheizung des Klebstoffsystems 1 von -20 °C bis 250 °C nach der Isothermen.

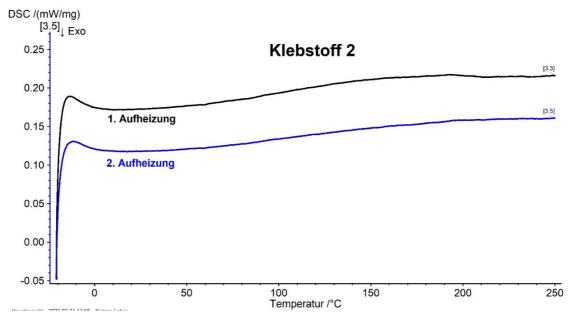


Abbildung 13: DSC-Thermogramme der ersten und zweiten Aufheizung des Klebstoffsystems 2 von -20 °C bis 250 °C nach der Isothermen.

Die erste Aufheizkurve jedes Klebstoffsystems zeigt keinen exothermen Peak; endotherme Peaks können auf Strukturveränderungen (z. B. Abdampfen von restlichem Lösemittel,) zurückgeführt werden. Da der erste Heizzyklus die thermomechanische Vorgeschichte überschreibt, wird die zweite Aufheizkurve zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (Tg) herangezogen, die durch eine stufenförmige Zunahme der spezifischen Wärmekapazität (oder als Peak in der ersten Ableitung) gekennzeichnet ist. Für Klebstoffsystem 1 ist kein Peak aus der ersten Ableitung erkennbar; eine endotherme Stufe bei ca. 60 °C ist nicht dem Tg zuzuordnen. Bei Klebstoffsystem 2 (siehe Abbildung 13) sind in keiner der beiden Aufheizkurven Phasenübergänge ersichtlich.

# Dielektrische Analyse (DEA)

Zusätzlich wurden die nicht ausgehärteten Proben mittels Dielektrischer Analyse (DEA 288 Epsilon, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) im Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 kHz untersucht. Die Proben härteten dabei bei Raumtemperatur aus. Für die Messung wurden ca. 5-10 g Probenmaterial in Aluminiumschälchen mit am Boden aufgeklebten DEA-Sensoren eingewogen. Abbildung 14 stellt die DEA-Analyse beider Klebstoffsysteme dar.

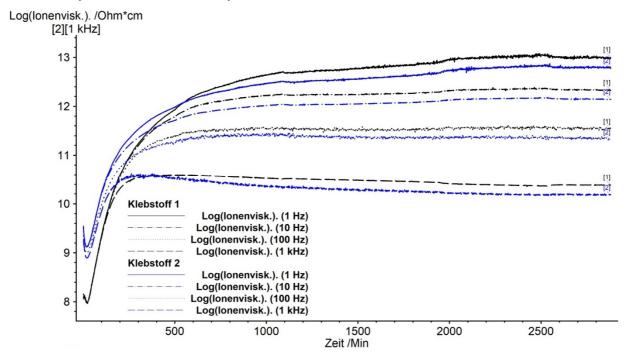


Abbildung 14: DEA-Analyse der untersuchten Klebstoffsysteme bei unterschiedlichen Frequenzen.

Die DEA-Analyse zeigt eine zeitliche Zunahme der Ionenviskosität durch Systemvernetzung. Im Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 kHz sind Ionen die Hauptladungsträger; auch Dipole richten sich aus, wobei die Antwortsignale von ihrer Beweglichkeit abhängen. Mit fortschreitender Reaktion steigt die Viskosität und die Ladungsträgermobilität sinkt. Das Aushärteplateau wird bei hohen Frequenzen früher erreicht (Ionen passen sich schneller an), bei niedrigen später. Nach ca. 20 Stunden war die Ionenviskosität beider Systeme stabil, was auf eine vollständige Reaktion hindeutet.

# 5.2.2 Herstellung unterschiedlicher Härter-, Beschleuniger- und Initiator-Kern-Schale-Partikel mittels Sprühverkapselung

### 5.2.2.1 Wachskapseln

Zur Immobilisierung des Kernmaterials mittels Wachsschmelze wurde vorab eine thermische Analyse des Wachses durchgeführt, um den Temperaturbereich für vollständiges Aufschmelzen einzuschätzen. Ermittelt wurden ein Onset von 41,8 °C, ein Peak von 54,0 °C und ein Offset von 60,4 °C. Daraus wurde geschlossen, dass ca. 70 °C für ein vollständiges Aufschmelzen und eine

Herabsetzung der Viskosität ausreichen. Diese Temperatur wurde auch an der Düseneinheit eingestellt. Die Wachsflakes wurden in einer Flasche im Ölbad auf der Heizplatte verflüssigt. Ein Versuch, die Schmelze durch eine Einzeldüse zu pumpen, scheiterte, da das Wachs im Schlauch erstarrte. Als Maßnahme wurde die Ölbadtemperatur auf 130 °C erhöht, was ein Einfrieren im Schlauch verhinderte, die Viskosität senkte und so eine Partikelproduktion ermöglichte. Durch Wechsel der Düseneinheit wurde anschließend die Produktion von Kapseln mit Kernmaterial ermöglicht (Ergebnisse in Abbildung 15).

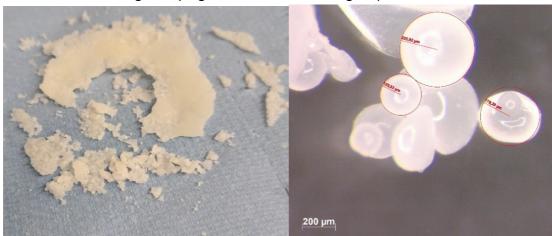


Abbildung 15: Agglomerierte Wachspartikel ohne sichtbar verkapselten Kern.

Es entstehen große Agglomerate oder kernlose Partikel, und die Schmelze erstarrt in den Kanälen, was einen stabilen Produktionsablauf verhindert (Temperierung wäre ggf. notwendig). Wegen dieser Ergebnisse und einer sehr aufwändigen Reinigung wird die Wachsschmelze nicht weiterverfolgt und der Fokus auf Alginatkapseln und UV-härtende Kapseln gelegt.

### 5.2.2.2 Alginatkapseln

### 5.2.2.2.1 Screening geeigneter Lösemittel

Laut Hersteller wird PAZ zur Klebstoffaushärtung in Isopropanol gelöst. Versuche, Isopropanol mit Alginat zu verkapseln, führten zu einer Gelbildung, vermutlich durch ionische Alginat-Gelierung durch Lösemittelzusätze. Auch mit Ethanol trat eine Gelierung auf. Alkoholische Lösemittel scheinen mit Alginat zu gelieren, was Düsen bei Kontakt von alkoholischem Kern- und alginatbasiertem Hüllenmaterial verstopft. Ein Test zur Verkapselung von Methylenblau-gefärbtem Wasser (PAZ-Lösung) zeigte Farbverlust der Kapseln an das Bad nach ca. 60 Minuten (vgl. Abbildung 16). Die Verkapselung scheiterte aufgrund Wasserdiffusion durch die Alginathülle. VE-Wasser ist daher nicht verkapselbar, da Kern- und Hüllenmaterial vermutlich wässrig sind.

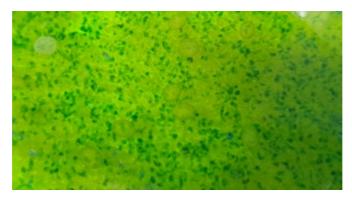


Abbildung 16: Eingefärbtes Härterbad mit Kapseln.

Ein vielversprechender Zwischenschritt bestand deshalb darin, aufgrund seines amphiphilen Charakters das Lösen von PAZ in Sonnenblumenöl vorzunehmen. Vorversuche bestätigten das Lösen ohne Phasenseparierung. Reines, gefärbtes Sonnenblumenöl wurde erfolgreich in Alginat verkapselt. Die Farbe im Kern blieb im Bad und nach Trocknung stabil. Eine vollständige Verkapselung des eingespeisten Kernmaterials gelang jedoch nicht, ersichtlich am blauen Ölfilm auf dem Härterbad (vgl. Abbildung 17).



Abbildung 17: Härterbad mit abgefilterten Kapseln mit gefärbten Öl-Kern und Ölfilm.

Dennoch wurden Kapseln erhalten, welche im Kern eingefärbtes Sonnenblumenöl enthalten. Auch beim händischen Zerdrücken einer getrockneten Kapsel kann die austretende, ölige Kernsubstanz visuell und haptisch identifiziert werden. Aufgrund dieser Erkenntnis wird festgelegt, dass das PAZ zunächst in Sonnenblumenöl gelöst wird. Die zusätzliche Färbung der Lösung ist möglich, jedoch nicht mehr notwendig. Abbildung 18 zeigt die durchscheinenden Alginatkapseln, mit verkapselten weißlichem Kernmaterial, welches eine Lösung von 10 % PAZ in Öl ohne Farbpigment ist.



Abbildung 18: Alginatkapseln mit PAZ-haltigem Kern im Härterbad.

Neben der Einsatzmöglichkeit des Öls als Lösemittel für das PAZ muss dessen Verträglichkeit mit den weiteren Komponenten des Klebstoffsystems sichergestellt werden. Dies erfolgt über dieselbe Methode (Haftzugmessung mittels Rheometer), wie der Nachweis der Aktivität des PAZ im Klebstoff.

Aufgrund der erfolgreichen Verkapselung des PAZ in Alginat beziehen sich die nachfolgenden Abschnitte auf die Charakterisierung und somit Optimierung des Prozesses der Sprühverkapselung mit besagtem Hüllenmaterial für den projektbezogenen Einsatz.

### 5.2.2.2.2 Einsetzbare Alginate

Für die kontinuierliche Kapselproduktion wurden diverse niedrigviskose Alginate beschafft und mit dem Original-Alginat von Büchi (beigelegt zum B 390) verglichen. Die neu beschafften Alginate zeigten jedoch abweichende prozesstechnische Eigenschaften, beispielsweise bei der händischen Kapselseparierung auf Zellstoff und dem Ausschuss an Kapseln ohne Kern nach der Trocknung.

Dies erschwert eine exakte Reproduzierbarkeit selbst unter scheinbar identischen Ausgangsmaterialien und macht die spezifische Alginat-Charge bzw. Bezugsquelle zu einer weiteren wichtigen Variablen für die Einstellung und Optimierung des Verkapselungsprozesses. Hintergrund dieser Unterschiede könnten Faktoren wie Charge, biologischer Ursprung, Verarbeitung oder Zusätze des Alginats sein, welche die Gelierung beeinflussen. Dies war ein weiterer Grund auf UV-härtende Acrylatkapseln umzusteigen.

# 5.2.2.3 UV-härtende Acrylatkapseln

Die initialen experimentellen Untersuchungen zur Mikrokapselherstellung mittels Sprühverfahren wurden unter atmosphärischen Bedingungen, d. h. in Anwesenheit von Luftsauerstoff, durchgeführt. Bereits bei den ersten Versuchen zeigten sich jedoch Probleme bei der Aushärtung der Kapseln: Es konnte keine vollständige Polymerisation des Hüllenmaterials beobachtet werden. Stattdessen kam es

zur Bildung von unerwünschten Fäden und zur Aggregation von Material zu Klumpen im Auffangbad (vgl. Abbildung 19). In einem ersten Schritt zur Optimierung des Prozesses wurde die Konzentration des Photoinitiators von 5 Gew.-% auf 10 Gew.-% erhöht. Diese Maßnahme führte zwar zu einer leichten Verbesserung des Aushärtungsverhaltens, eine vollständige und homogene Aushärtung der Kapseln konnte jedoch weiterhin nicht erzielt werden. Zudem wurde eine Tendenz der unvollständig ausgehärteten Kapseln zur Adhäsion untereinander festgestellt. Diese Ergebnisse legten nahe, dass Umgebungsfaktoren die Polymerisationsreaktion negativ beeinflussen. Es wurde daher die Hypothese aufgestellt, dass der Sauerstoff aus der Luft als Inhibitor für die radikalische Polymerisation des Acrylats fungiert, indem er mit den reaktiven Radikalen reagiert und die Kettenreaktion unterbricht. Folglich wurde die Entscheidung getroffen, die weiteren Versuche unter einer inerten Stickstoffatmosphäre durchzuführen, um den Einfluss des Sauerstoffs auszuschließen.

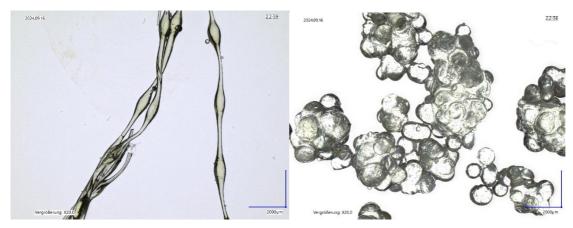


Abbildung 19: Sprühverkapselung an UV-härtenden Acrylatsystemen unter Umgebungsluft.

In dieser Versuchsreihe wurde PAZ als Kernmaterial verwendet, und die Verkapselung erfolgte mittels Düsen mit Durchmessern von 200 µm und 300 µm bei einer Anregungsfrequenz von 1.500 Hz. Die unter diesen Bedingungen durchgeführten Experimente führten zur Bildung von kugelförmigen Partikeln. Allerdings zeigten diese eine breite Größenverteilung mit Durchmessern, die mehrheitlich zwischen 400 µm und 700 µm lagen (vgl. Abbildung 20). Ein wesentliches Problem bestand darin, dass viele dieser Kugeln keine Hohlräume aufwiesen oder nur teilweise gefüllt waren, und es wurde festgestellt, dass kaum Kernmaterial erfolgreich verkapselt wurde. Angesichts dieser Ergebnisse, insbesondere der nicht zufriedenstellenden Verkapselungseffizienz und der von der Zielgröße abweichenden Partikeldimensionen, wurde als Konsequenz eine Anpassung der Düsengrößen als nächste experimentelle Maßnahme festgelegt.

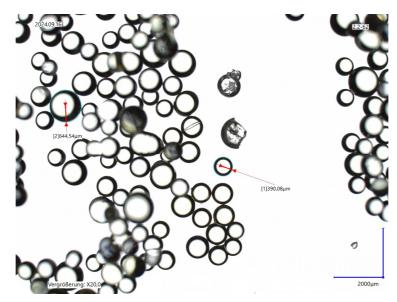


Abbildung 20: Sprühverkapselung an UV-härtenden Acrylatsystemen unter Stickstoffatmosphäre.

Basierend auf den Ergebnissen hinsichtlich Partikelgröße und Verkapselungseffizienz unter Stickstoffatmosphäre mit den initial gewählten Düsen, wurde eine systematische Anpassung der Düsengrößen vorgenommen. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte als genereller Trend beobachtet werden, dass mit zunehmendem Außendurchmesser der Düse tendenziell größere Kapseln resultierten. Durch die Variation verschiedener Innen- und Außendurchmesser wurde eine Düsenkombination, bestehend aus einem Innendurchmesser von 450 µm und einem Außendurchmesser von 700 µm, als die vorteilhafteste für den Prozess identifiziert. Mit dieser Konfiguration war es möglich, Mikrokapseln in einem Größenbereich zwischen 500 µm und 1.000 µm herzustellen (vgl. Abbildung 21). Diese Kapseln hatten größere Hohlräume im Vergleich zu vorherigen Versuchen. Allerdings ist nicht zu erkennen, ob die Kapseln mit Material gefüllt sind oder nicht. Obgleich die Partikelgröße mit dieser optimierten Düsenkonfiguration noch oberhalb des ursprünglich angestrebten Bereichs lag, stellte die verbesserte Kontrolle über die Kapselbildung und -füllung einen signifikanten Fortschritt dar.

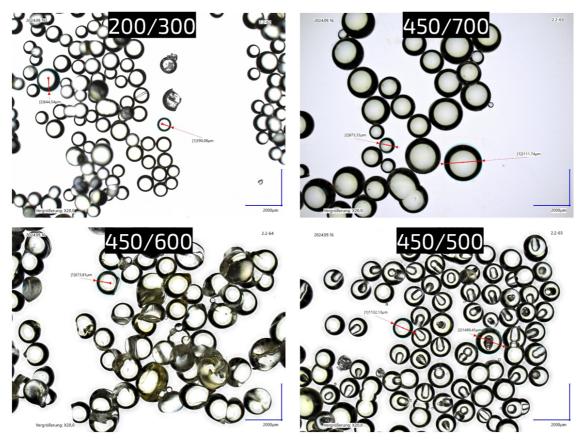


Abbildung 21: Sprühverkapselung an UV-härtenden Acrylatsystemen unter Stickstoffatmosphäre unter Variation der Düsendurchmesser.

Um die erfolgreiche Verkapselung des Kernmaterials mit der optimierten Düsenkombination (450 µm Innen- und 500 µm Außendurchmesser) zu verifizieren und die Verteilung des Kerns innerhalb der Kapseln besser beurteilen zu können, wurde das Kernmaterial wiederum eingefärbt. Die Experimente bestätigten, dass das Kernmaterial unter diesen Bedingungen tatsächlich verkapselt wurde (vgl. Abbildung 22). Es zeigte sich jedoch, dass mit dem bestehenden System und den verwendeten Materialien die Herstellung von Kapseln mit einem Durchmesser unterhalb von 800 µm nicht realisierbar war. Auch eine Erhöhung der Frequenz bei der Tropfenerzeugung, ein Parameter, der potenziell die Tröpfchenund somit die Kapselgröße beeinflussen kann, führte zu keiner Reduktion der Partikelgröße.

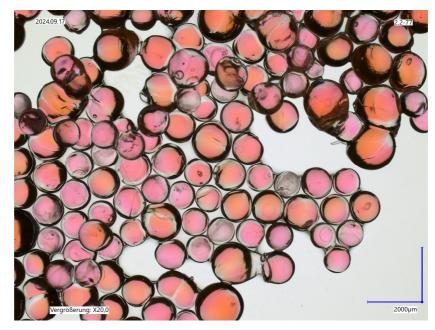


Abbildung 22: UV-gestützte Sprühverkapselungsversuche mit eingefärbtem Kernmaterial.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass andere Faktoren, wie beispielsweise die Viskosität der eingesetzten Materialien, einen limitierenden Einfluss auf die erzielbare Mindestgröße der Mikrokapseln haben. In Anbetracht der initialen Hypothese, dass niedrigere Viskositäten die Bildung kleinerer Kapseln begünstigen, wurde daher die strategische Entscheidung getroffen, das Kernmaterial zu wechseln. Weitere Versuche wurden mit reinem Isocyanat als Kernmaterial durchgeführt, da dieses eine geringere Viskosität aufweist als die bisher verwendete PAZ. Die Versuche zeigten, dass das Isocyanat als Kernmaterial erfolgreich verkapselt werden konnte (vgl. Abbildung 23). Jedoch stellte sich heraus, dass auch mit diesem Ansatz keine Kapselgrößen unterhalb von 800 µm realisierbar waren. Selbst eine Erhöhung der Tropffrequenz oder weitere Veränderungen und Anpassungen der Düsenkonfigurationen, welche zuvor zur Optimierung der Kapselbildung beigetragen hatten, zeigten keinen signifikanten Einfluss auf eine Reduktion der minimal erreichbaren Kapselgröße. Diese Beobachtung legt nahe, dass neben der Viskosität des Kernmaterials und den geometrischen Parametern der Düsen weitere Faktoren das System dominieren und die Herstellung kleinerer Mikrokapseln im angestrebten Zielbereich von 200 bis 500 µm unter den gewählten Prozessbedingungen verhindern.

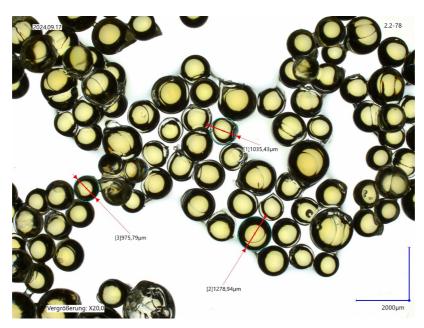


Abbildung 23: Hergestellte Isocyanat Kapseln.

Über die prozesstechnischen Herausforderungen bei der Herstellung der Mikrokapseln hinaus wurde auch die Langzeitstabilität der verkapselten Kernmaterialien untersucht. Hierbei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden primär untersuchten Kernsystemen. Bei Mikrokapseln mit einem Kern aus PAZ konnte festgestellt werden, dass der Kern auch nach einer Lagerdauer von drei Monaten teilweise noch in flüssiger Form vorlag. Dies deutet auf eine gewisse Stabilität des verkapselten flüssigen Zustands über einen längeren Zeitraum hin. Im Gegensatz dazu stand das Verhalten von Kapseln, deren Kern aus Isocyanat bestand. Bei diesen wurde beobachtet, dass der Kern bereits nach fünf Tagen nicht mehr flüssig war (vgl. Abbildung 24). Diese Beobachtung impliziert, dass das reine Isocyanat im verkapselten Zustand entweder reagierte, diffundierte oder anderweitig seine flüssige Phase verlor, was auf eine geringere Langzeitstabilität des flüssigen Kerns bei Verwendung von reinem Isocyanat unter den gegebenen Bedingungen hindeutet.



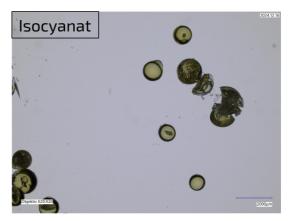


Abbildung 24: Zerbrochene Polyaziridinkapseln (links) und Isocyanatkapseln (rechts).

# 5.2.3 Herstellung unterschiedlicher Härter-, Beschleuniger- und Initiator-Kern-Schale-Partikel mittels komplexer Koazervation

Die durchgeführten Experimente zur nasschemischen Verkapselung zeigten vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Partikelgröße. Es konnte demonstriert werden, dass mit diesem Verfahren Mikrokapseln mit Durchmessern in einem Bereich zwischen 50 µm und 200 µm reproduzierbar hergestellt werden können. Damit rückt die Realisierung von Mikrokapseln im ursprünglich angestrebten Größenbereich oder sogar darunter in greifbare Nähe, was die Limitierungen der vorherigen Methoden überwindet.

Obwohl mit dem Verfahren der nasschemischen Verkapselung von Isocyanaten durch Grenzflächenpolymerisation erfolgreich Mikrokapseln im gewünschten Größenbereich von 50 µm bis 200 µm hergestellt werden konnten, zeigten die Untersuchungen zur Langzeitstabilität und zum Freisetzungsverhalten der Kapseln weiteren Optimierungsbedarf auf. Nach fünf Tagen war der Kern bereits nicht mehr flüssig (vgl. Abbildung 25). Möglicherweise kam es zur Reaktion mit Wasser durch Diffusion von Luftfeuchtigkeit. Die Diffusionsdichtigkeit ist somit nicht gegeben. Weitere Versuche mit unterschiedlichen Triethylentetramin-Konzentrationen brachte ebenfalls keinen Erfolg.

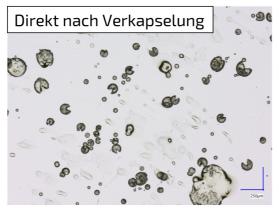




Abbildung 25: Mittels Grenzflächenpolymerisation hergestellte Mikrokapseln direkt (links) und fünf Tage nach Verkapselung (rechts).

Somit scheint diese Variante wenig vielversprechend. Alternativ könnten in Folgeprojekten eine Mikroverkapselung von UV-härtenden Polymeren in Microfluidicsystemen zum Einsatz kommen. Hierdurch können laut Literatur Kapseln im gewünschten Größenbereich hergestellt werden [40].

## 5.3 Charakterisierung der Mikrokapseln

## 5.3.1 Einfluss der Düsengeometrie und Frequenz auf die Kapselgröße

Für den Einsatz in Haftklebebändern ist gemäß Projektzielen die Kapselgröße bzw. der Kapseldurchmesser relevant. Die Messung fand mit dem Partikelmesssystem Morphologi G3 (Malvern Panalytical GmbH) statt. Verkapselt wird Sonnenblumenöl mit 10-% PAZ, wobei Außendurchmesser (AD), Innendurchmesser (ID) der Düse sowie die Frequenz variiert werden. Die Zahl in Klammern hinter

Düsengeometrien ist die laufende Versuchsnummer. Erste Untersuchungen mit ähnlichen Düsenverhältnissen (vgl. Tabelle 2) zeigten eine direkte Korrelation: größere AD/ID-Verhältnisse führen zu größeren Kapseln. Kleinste Düsendurchmesser ergeben kleinste Kapseln mit den engsten und symmetrischsten Verteilungen (Kapseln 33 zeigten eine gute Nähe von Median zu Mittelwert). Steigende Düsendurchmesser führen zu einer deutlich breiteren Größenverteilung.

Tabelle 2: Effekt der Düsengeometrie mit ähnlichem Verhältnis auf den
Kapseldurchmesser.

Düsengeometrie	80-200 (33)	120-300 (32)	150-400 (31)
Kapselgröße MW [µm]	331,6	450,5	820,7
Median [µm]	331,4	420,4	806,2
Standardabweichung [µm]	58,3	99,8	169,4

Die alleinige Variation des ID (vgl. Tabelle 3) zeigte, dass ein größerer ID meist zu größeren Kapseln führt. Eine Ausnahme bildet Versuch 44 (Düse 200-300), der wegen sehr geringer Ausbeute und zusammenhängender Kapseln mikroskopisch analysiert werden musste. Der Medianwert der Größenverteilung korreliert nicht klar mit dem ID-Durchmesser (oft mehr kleinere Kapseln, außer bei Versuch 34). Versuch 32 wies die geringste Standardabweichung auf. Das Ergebnis von Versuch 44 ist aufgrund der sehr ähnlichen Düsendurchmesser und der manuellen Auswertung (subjektiver Einfluss, geringere Statistik) nicht aussagekräftig.

Tabelle 3: Effekt der ID bei gleicher AD auf den Kapseldurchmesser.

Düsengeometrie	80-300 (35)	120-300 (32)	150-300 (34)	200-300 (44)
Kapselgröße MW [µm]	449,4	450,5	561,1	238,3
Median [µm]	439,5	420,4	574,3	-
Standardabweichung [µm]	110,3	99,8	137,7	-

Allgemein entspricht der Kapseldurchmesser etwa dem 1,5- bis 2-fachen des AD; ein größerer ID führt ebenfalls zu einer geringen Zunahme. Je ähnlicher AD und ID sind, desto schwieriger wird die Kapselproduktion. Die Kapselgröße lässt sich somit über die Düsendurchmesser anpassen. Für das Projekt PressureCure werden Kapseln zwischen 200 und 500 µm Durchmesser angestrebt; Kapseln aus

den Versuchen 32, 33 und 35 liegen in diesem Bereich. Ein AD von 300 µm wird wegen stabilen Tropfenabrisses und guter Separierbarkeit bevorzugt. Die Variation der Vibrationsfrequenz (100 bis 1500 Hz) zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die mittlere Kapselgröße (vgl. Abbildung 26). Die Größe der Mikrokapseln wird somit primär durch die eingesetzten Düsen beeinflusst.

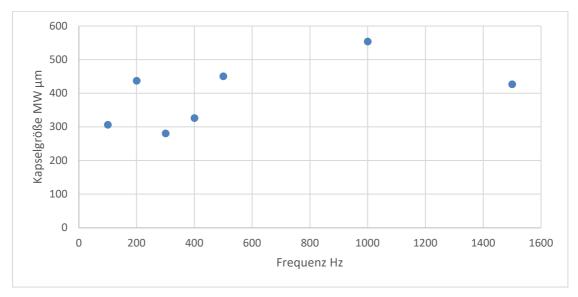


Abbildung 26: Effekt der Frequenz auf die Kapselgröße.

#### 5.3.2 Hüllenanteil

Ziel der Untersuchung ist der Zusammenhang zwischen Düsengeometrie und Kapselhüllendicke. Hierfür wurden Kapseln unterschiedlicher Geometrien hergestellt und analysiert. Beispielhaft wird ein Stereomikroskop-Bild eines im Harz eingebetteten Kapsel-Schliffs mit Messwerten zu Schalendicke, Größe und Hüllenanteil gezeigt (vgl. Abbildung 27). Zuerst wurde eine Kapsel im Querschnitt gesucht, deren Größe per Freiformfunktion der Mikroskop-Software bestimmt und anschließend der ideale Kreisdurchmesser berechnet wurde.

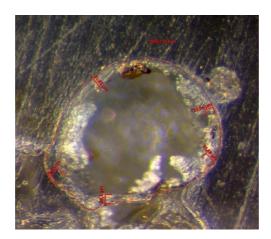


Abbildung 27: Beispielhafte Darstellung der Vermessung der Wandstärke einer Kapsel.

Danach wurden die Hüllendicken per Software bestimmt und zum Kapseldurchmesser in Relation gesetzt. Neben Kapseln mit möglichst geringem Durchmesser (und damit möglichst nahe an der Zielanwendung) wurden auch größere untersucht, um breitere Erkenntnisse zu gewinnen und die statistische Grundlage zu vergrößern. Da sich die Experimente auf einzelne Kapseln fokussieren, können deren Durchmesser von den Mittelwerten abweichen. Der Hüllenanteil wird als Anteil der doppelten mittleren Wandstärke am Gesamtdurchmesser berechnet.

In Abbildung 28 werden die ermittelten Hüllenanteile der Alginat-Kapseln, welche mit unterschiedlicher Düsenkonfiguration hergestellt wurden, in Relation zu dem Düsenverhältnis gesetzt, um den Einfluss beurteilen zu können.

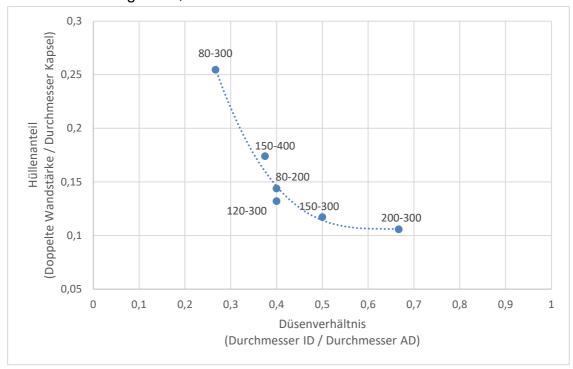


Abbildung 28: Effekt des Düsenverhältnisses auf den Hüllenanteil der Alginatkapseln.

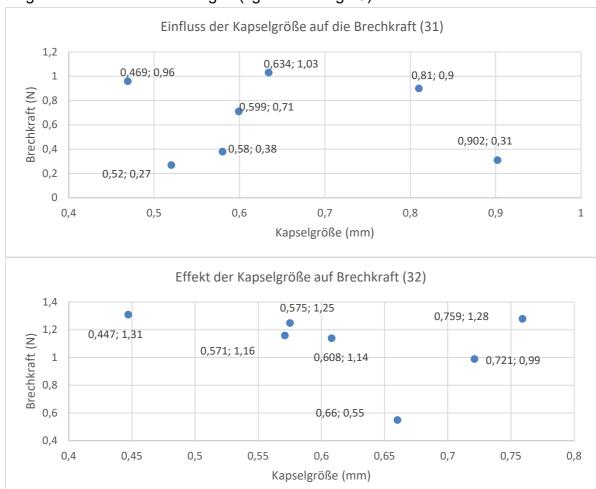
Das Diagramm zeigt einen deutlich erkennbaren Zusammenhang: Ein zunehmendes Angleichen der Düsendurchmesser (höheres Düsenverhältnis) reduziert den Hüllenanteil der Alginatkapseln. Dies ermöglicht, das Volumen des

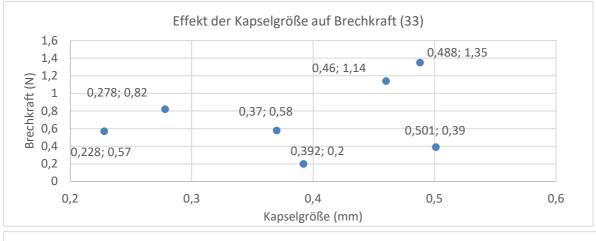
verkapselten Kernmaterials per Düsendurchmesser anzupassen – vorteilhaft, um bei Immobilisierungen das Kernvolumen zu erhöhen, ohne die Kapselgröße stark zu ändern. Es wurde festgestellt, dass ein eindimensionaler Hüllenanteil von etwa 0,10 bei den betrachteten Düsenverhältnissen eine Untergrenze zu sein scheint. Geringere Hüllendicken führen vermutlich zu Instabilität der Alginathülle, was die Immobilisierung des Kernmaterials verhindert und zu Prozessversagen (z. B. Kollabieren der Hülle oder Versagen in nachfolgenden Schritten) führen kann.

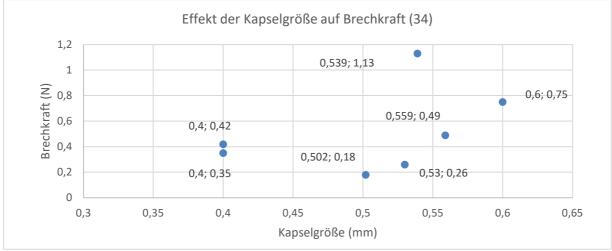
Für die im Projekt ausgewählte Düsenkombination 120-300 ergibt sich ein eindimensionaler Hüllenanteil von circa 0,14. Dies entspricht einem volumetrischen Hüllenanteil von etwa 0,36 für diese Kapseln.

#### 5.3.3 Brechkraft

Um die benötigte Brechkraft der Kapseln zu ermitteln, wurden die Kapseln einem Druckversuch mittels Rheometer unterzogen. In den nachstehenden Abbildungen sind die Brechkräfte der Kapseln auf die jeweiligen Kapselgrößen aufgetragen. Auf diese Weise kann der Einfluss der Kapselgröße, unter Berücksichtigung der Düsenkombination auf die Brechkraft beurteilt werden. Es wird festgestellt, dass es bei keinen der gemessenen Kapseln eine Korrelation zwischen der Kapselgröße und der Brechkraft gibt (vgl. Abbildung 29).







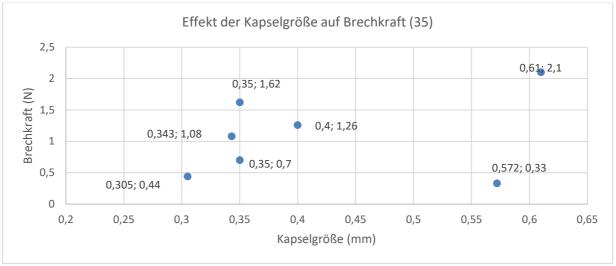


Abbildung 29: Gemessene Brechkräfte ausgewählter Polyaziridin/Alginat-Kapseln in Abhängigkeit verschiedener Kapselgrößen (vgl. Tabelle 4) Dargestellt sind fünf verschiedene Versuchspunkte, die sich durch unterschiedliche Prozessparameter kennzeichnen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Mittelwerte und Standardabweichung der Brechkräfte der Kapseln aufgelistet. Um einen Rückschluss auf die zu wählende Düsenkonfiguration zu erlangen ist diese angegeben.

Kapsel	150-400 (31)	120-300 (32)	80-200 (33)	150-300 (34)	80-300 (35)
Hüllenanteil	0,174	0,144	0,132	0,117	0,255
MW Brechkraft [N]	0,650	1,097	0,721	0,511	1,076
Standardabweichung [N]	0,326	0,264	0,409	0,201	0,605

Tabelle 4: Statistische Kennwerte der ermittelten Brechkräfte

Es ist kein Zusammenhang zwischen Düsenkombination (ID-Variation oder ähnliche Düsenverhältnisse) und mittlerer Brechkraft ersichtlich. Konfigurationen 32 und 35 ergeben Kapseln mit der höchsten mittleren Brechkraft; 32 und 34 die geringste Standardabweichung bei diesem Wert.

Stark variierende Brechkräfte, selbst bei ähnlichen Kapselgrößen, sind durch die uneinheitliche, oft nicht konzentrische Kernposition bedingt, da die Sprühverkapselung keine perfekte Symmetrie garantiert (vgl. hierzu Abbildung 30). Die Kapsel bricht an ihrer drucklabilsten Stelle und somit auch bei geringen Kräften, da Druck durch den flüssigen Kern isostatisch auf alle Hüllenbereiche (inklusive Schwachstellen) übertragen wird. Mittlere Hüllendicken (unabhängig von der Kapselgröße) korrelieren ebenfalls nicht mit den Brechkräften. Tendenziell zeigen nur Kapseln mit einer mittleren Hüllendicke zwischen 25 und 35 µm (hergestellt mit den Düsenkombinationen 120-300 und 150-300) die höchsten Brechkräfte.

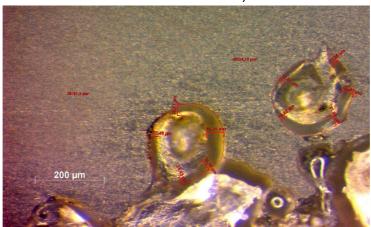


Abbildung 30: Kapseln im Schliffbild, Kern nicht konzentrisch lokalisiert

Lediglich bei der Analyse des Effekts des Hüllenanteils auf die Standardabweichung der Brechkräfte kann eine Tendenz festgestellt werden. So führt ein geringer Hüllenanteil, also eine sich der AD annähernde ID tendenziell zu einer geringeren Standardabweichung und somit zu einer schmaleren Verteilung.

Kapseln der Düsenkombination 200-300 sind wegen geringer Ausbeute und problematischer Brechkraftmessung nicht vergleichbar. Generell muss der Herstellungsprozess für eine engere Verteilung der Brechkraft detailliert überwacht

und optimiert werden (z. B. Trocknung beeinflusst Kernposition und Brechkraft). Die Komplexität der analysierten Kapseln erschwert eine genaue Prognose, welche Parameter die Brechkraft sicher beeinflussen.

Dennoch ist die Kombination 120-300 für das Projekt PressureCure geeignet (Brechkraft durchschnittlich ca. 1 N, Kapselgröße ca. 450 µm). Ausgehend von der Brechkraft einer Einzelkapsel (ca. 1 N) kann die nötige Kapselanzahl pro Fläche für die angestrebte Flächenkraft von 15 bis 75 N/cm² bestimmt werden. Bei hoher Belastung (z. B. 75 N/cm²) wären Kapseln 32 (höhere Brechkraft, ca. 1 N) vorteilhaft, um mit weniger Kapseln (ca. 75 Kapseln à 1 N) die Last zu erreichen. Bei geringer Belastung (15 N/cm²) wären Kapseln 34 (unter Vernachlässigung der Größenvorgaben) besser geeignet als wenige Kapseln 32 (15 Kapseln à 1 N), um eine gleichmäßige Nachvernetzung sicherzustellen.

## 5.3.4 Erhöhung der Brechkraft durch FeCl<sub>3</sub>

Unterschiedliche Badmaterialen waren anfänglich nicht im Antrag geplant, wurde allerdings als Möglichkeit zur Verbesserung der Diffusionsbeständigkeit und Brechgraft herangezogen. Es ist bekannt, dass die mechanischen Eigenschaften von Alginat durch das Badmaterial beeinflusst werden. Literaturquellen [16, 18] deuten an, dass eine FeCl<sub>3</sub>-Lösung die Kapsel-Festigkeit durch verstärkte Alginat-Verzweigung erhöht. Ein reines FeCl<sub>3</sub>-Bad wurde initial geprüft. Tests zeigten jedoch keine erfolgreiche Verkapselung: Es entstanden nur dünne, spröde Kapseln, die spontan aufbrachen oder nicht kapselförmige Partikel (vgl. Abbildung 31 und Abbildung 32). Beim Zerdrücken dieser Partikel wurde zudem kein Kernmaterial festgestellt.

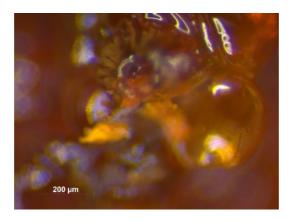


Abbildung 31: Spröde aufgebrochene Kapsel nach Immobilisierung im FeCl<sub>3</sub>-Bad.

Daher wurde ein kombiniertes Ionenbad fokussiert: Zuerst 200 mM CaCl<sub>2</sub> mit 5 mM FeCl<sub>3</sub>. Dies führte zu unförmigen Kapseln ohne Kern, vermutlich durch verzögerte Gelierung, wodurch Öl vor der vollständigen Hüllenbildung entwich.

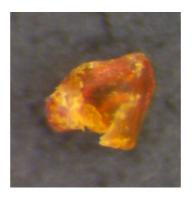


Abbildung 32: Zusammengefallene Kapsel nach Immobilisierung im FeCl<sub>3</sub>-Bad.

Statt die FeCl<sub>3</sub>-Konzentration zu erhöhen (geplant bis 20 mM), wurde sie, orientiert an Fe-freien Kapseln, testweise auf 1 mM reduziert. Diese minimale Zugabe ermöglichte kapselförmige Hüllen. Bei der Brechkraftanalyse konnte jedoch kein eindeutiger Bruch erzwungen werden; die Kapseln verformten sich plastisch, ohne messbaren Brechwert (vgl. Abbildung 33).

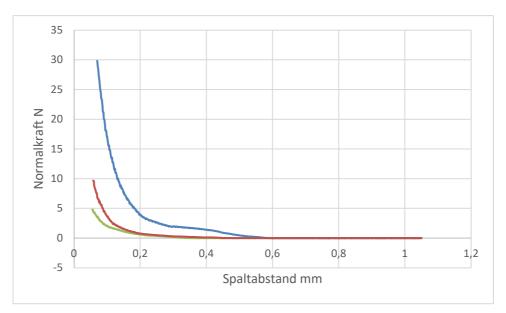


Abbildung 33: Brechkraft von Mikrokapseln nach Aushärtung in einem kombinierten lonenbad.

Trotz der beschriebenen Einschränkungen gelang die Verkapselung mit 1 mM FeCl<sub>3</sub> grundsätzlich: Beim händischen Zerdrücken der Kapseln trat eine ölige Flüssigkeit aus, was zeigt, dass der Einschluss des Materials funktioniert hat. Für andere Anwendungen, bei denen das mechanische Freisetzen der Substanz im Vordergrund steht, kann dieses Ergebnis daher durchaus relevant sein.

Da bei diesem Verhalten weder ein abrupter Bruch noch ein definierter Austritt des Kerns zu beobachten war – zudem fehlte ein akustisches Signal beim Aufbrechen – erwies sich der Einsatz von FeCl<sub>3</sub> als ungeeignet für das Projekt und wurde daher nicht weiterverfolgt.

## 5.3.5 Einfluss des Chitosans auf die Diffusionseigenschaften

Zur Optimierung der Diffusionseigenschaften wurde dem Badmaterial Chitosan zugegeben, wobei der pH-Wert mittels Essigsäure angepasst wurde, um das Chitosan zu lösen. Eine erfolgreiche Verkapselung scheiterte jedoch: Die flüssigen Kapselformationen zerbrachen beim Kontakt mit dem modifizierten Bad, die Alginathülle löste sich auf, und es bildeten sich Alginat-Komplexe, was die Extraktion einzelner Kapseln verhinderte.

Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse konnten mit den verfügbaren Methoden und Materialien nicht reproduziert werden. Mögliche Gründe sind diverse Faktoren wie die Alginatzusammensetzung, Prozessparameter oder eine Reaktion des PAZ-haltigen Kernmaterials mit Chitosan/Essigsäure bei eventuell verzögerter Schalenbildung. Somit erscheint eine Optimierung der Brechkraft und Diffusionsbarriere der Kapseln über Zugaben zum Badmaterial nicht zielführend.

#### 5.3.6 Nachweis des vernetzten Klebstoffs

Um die Aushärtung des Acrylklebstoffs (und somit die PAZ-Freisetzung aus den Kapseln) beurteilen zu können, wurden verschiedene Messsysteme getestet. Messungen der Ionenviskosität zeigten jedoch keinen signifikanten Unterschied zwischen Proben mit und ohne Härtung durch PAZ-Zugabe. Ähnliche Kurvenverläufe deuten darauf hin, dass die Vernetzung primär durch Lösemittelverdunstung erfolgt und eine mögliche PAZ-Aktivität überlagert (vgl. Abbildung 34).

# **Dielektrische Analyse**

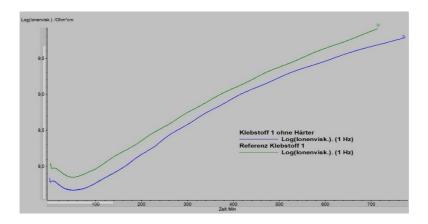


Abbildung 34: Ionenviskosität des Klebstoffs mit und ohne PAZ-Zugabe.

Die haptische Beurteilung bestätigte ebenfalls eine Vernetzung beider Proben. Aufgrund dieser Beobachtung wurden Versuche mit dem Rheometer durchgeführt, um über rheologische Kennwerte den Einfluss des PAZ nachzuweisen.

### Rheologie

Bei der Untersuchung mit dem Rheometer wurden Speicher- und Schubmodul untersucht und deren Schnittpunkt ermittelt. Wie in Abbildung 35 zu erkennen,

Anton Paar RheoCompass

Anton Paar RheoCompass

Anton Paar RheoCompass

Anton Paar RheoCompass

Depto Emergingation \$1,00ms, term Sout, 0.14z, 10% Def\_20\*C

Depto Emergingation \$1,00ms, term Sout, 0.14z, 10% Def\_20\*C

Depto Emergingation \$1,00ms, term Spat, 0.14z, 10% Def\_20\*C

kann nahezu kein Unterschied in dem Schnittpunkt der Probe mit beziehungsweise ohne PAZ-Zugabe festgestellt werden.

Abbildung 35: Rheologischer Schnittpunkt vom G' und G" des Klebstoffsystems.

Zeit t in min

Demnach bewirkt das PAZ keinen auf diese Weise messbaren Effekt auf das Klebstoffsystem. Da jedoch haptisch erkennbar die Haftung bzw. der Tack beeinflusst wird, werden Haftzugmessungen herangezogen.

### Haftzugmessung

Bei der Analyse der Messergebnisse, welche mit dem Haftzugmessgerät durchgeführt wurden, konnte kein erkennbarer Unterschied zwischen den Werten festgestellt werden (vgl. Tabelle 5). Grund hierfür ist vermutlich die geringe Auflösung des Messgeräts, mit welchem die benötigte Zugkraft ermittelt wurde. Eine höhere Auflösung könnte durch einen Zugversuch mit dem Rheometer erreicht werden.

Probe	Haftzugfestigkeit (MPa)
Mit PAZ 1	2,46±0,05
Mit PAZ 2	2,47±0,04
Ohne PAZ 1	2,47±0,06
Ohne PAZ 2	2,43±0,05

Tabelle 5: Ergebnisse der Haftzugmessungen.

# Haftzugmessung mit dem Rheometer

Haftzugmessungen mit dem Rheometer liefern besonders präzise Ergebnisse, da das Gerät sehr empfindlich reagiert. Neben der Haftkraft selbst können dabei auch der Abstand zwischen den Proben (Spalt) und die dafür notwendige Normalkraft genau erfasst werden. Das ermöglicht eine detailliertere Bewertung der Klebstoffeigenschaften.

Die Rheometer-Messkurven (siehe Abbildung 36) verdeutlichen den Einfluss des PAZ-Zusatzes: Ohne PAZ-Zugabe steigt die Zugkraft nur bis zu einem Spalt von etwa 1,125 mm an (Ausgangsspalt: 1,000 mm). Mit PAZ hingegen nimmt die Kraft kontinuierlich zu – ein Hinweis auf die Ausbildung eines stärker vernetzten, kohäsiveren, elastomerartigen Netzwerks durch die PAZ-Zugabe. Auch nach 20 Stunden zeigt sich dieser Effekt deutlich: Während ohne PAZ keine messbare Restzugkraft mehr vorhanden ist, liegt diese mit PAZ-Zusatz bei ca. 0,47 N. Die in den Kurven sichtbaren stufenartigen Absätze bei etwa 0,3 mm, 1,0 mm und 1,5 mm Spalt lassen auf das sukzessive Versagen einzelner Klebstofffäden schließen. Die Ausbildung solcher Fäden ist bei einem Spalt von etwa 30 mm auch visuell erkennbar (vgl. Abbildung 37).

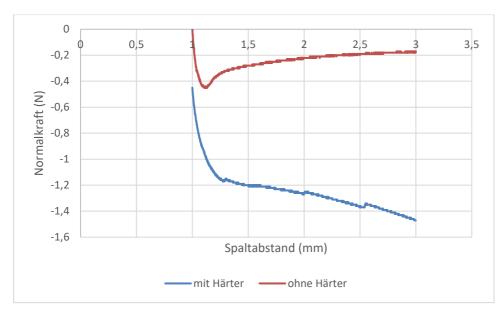


Abbildung 36: Haftzugmessungen des Klebstoffes mit und ohne PAZ-Zugabe nach einer vorherigen 20h Lagerung bei Raumtemperatur.

Die PAZ-Aktivität bestätigt auch die Haftzugenergie (erkennbar an der Fläche unter der Kurve): -0,123 mJ (Referenz ohne PAZ) gegenüber -12,39 mJ (mit PAZ). Die Werte, basierend auf 2.000 Messpunkten und einer Berechnung über idealisierte Trapeze, sind zwar Näherungswerte, aber für Vergleiche ausreichend. Diese Berechnungsmethode gilt für alle diesbezüglichen Energiemessungen. Im Gegensatz dazu bleibt der Acrylatklebstoff ohne PAZ (beziehungsweise ohne Komponente 3) unter anaeroben Bedingungen fließfähig, was Herstellerangaben und Beobachtungen an versiegelten Proben bestätigen.

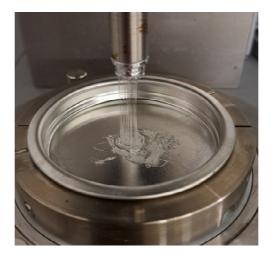


Abbildung 37: Resultat der Zugmessung des vernetzten Klebstoffs mit deutlichen Klebstofffäden.

Somit wurde eine geeignete Rheometer-Messprozedur identifiziert und entwickelt, um den PAZ-Einfluss im Klebstoff messbar zu machen, auch wenn dieser über Kapseln eingetragen wird.

# 5.3.7 Analytischer Nachweis des Härters in den Kapseln

Mittels FTIR-Analyse wird die Präsenz von PAZ im Kernmaterial getrockneter Kapseln geprüft. Dazu wird das Spektrum des aus dem Kern ausgetretenen Vernetzers mit dem des ursprünglichen, reinen Kernmaterials verglichen. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 38 Spektren von reinem PAZ, Sonnenblumenöl und einer Kombination daraus.

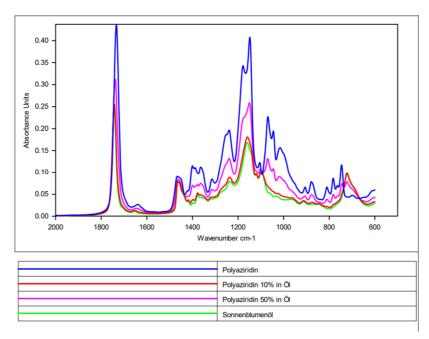


Abbildung 38: IR-Spektren des Sonnenblumenöls mit Zugabe des PAZ.

Die Zugabe von 10 % oder 50 % PAZ zu Sonnenblumenöl verschiebt dessen FTIR-Spektrum deutlich erkennbar vom reinen Öl hin zu dem des reinen PAZ, was den Kapselkerninhalt identifizierbar macht. Für eine valide Aussage zur erfolgreichen Verkapselung ist eine FTIR-Messung allein jedoch nicht ausreichend, da der spektrale Unterschied, speziell bei nur 10 % PAZ im Öl oft zu gering ist. Die direkte Anwendung der Kapseln im Klebstoffsystem ist somit eine zuverlässigere Beurteilungsmethode.

## 5.4 Einarbeitung der Mikrokapseln in das Klebsystem

Im Zuge der Optimierung von Klebstoffsystemen wurde der Einfluss verschiedener Einarbeitungsmethoden von Alginat-Mikrokapseln in Acrylat-Matrices auf deren Stabilität untersucht. Das manuelle Einrühren mit einem Spatel erwies sich als die schonendste Technik, da hierbei die strukturelle Integrität der Kapseln vollständig erhalten blieb. Im Gegensatz dazu führte der Einsatz eines Dissolvers zur Zerstörung eines Großteils der Kapseln, weshalb dieses Verfahren als ungeeignet eingestuft wurde. Die Verwendung einer dualasymmetrischen Zentrifuge verursachte ebenfalls eine teilweise Beschädigung der Alginat-Kapseln, jedoch war die Zerstörung geringer als beim Dissolver. Eine Ausnahme bildeten UVhärtende Kapseln, die diesen Prozess unbeschadet überstanden.

# 5.5 Charakterisierung von Klebsystemen

### Nachvernetzung des Klebstoffsystems durch Kapseln

Die Haftzugfestigkeit mittels Rheometer wurde genutzt, um die Nachvernetzung durch PAZ aus drucksensitiven Kapseln zu untersuchen. Dafür wurden die Kapseln durch Einrühren in die Matrix zerdrückt, um den Kern freizusetzen, und die entstandene Klebstoffdispersion rheologisch analysiert. Ziele waren der Nachweis der PAZ-Aktivität und eine quantitative, energetische Einordnung der PAZ-basierten Haftung.

Wegen Fadenbildung und Systemverdickung durch die Kapseln wurde die Spaltposition am Messende von 3 mm auf 7 mm erhöht und die Referenzmessungen wurden mit diesen angepassten Parametern wiederholt. Abbildung 39 zeigt die unterschiedlichen Messkurven des Klebstoffsystems: nach Herstellerrezeptur (ohne Komponente 3), mit einer 1-prozentigen direkten Beimischung des Kernmaterials (ohne Kapseln), mit intakten Kapseln sowie mit zerdrückten Kapseln.

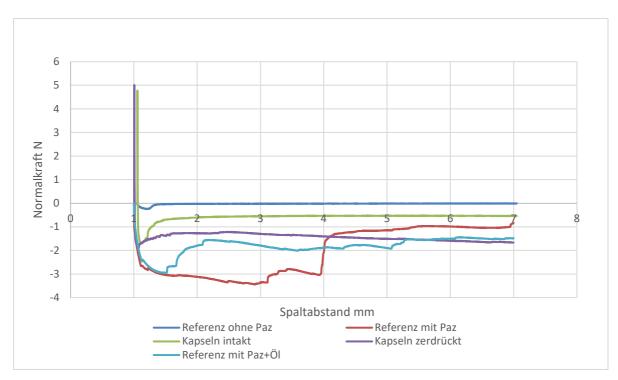


Abbildung 39: Messkurven Nachvernetzung mit Kapseln und Referenz.

Um den Einfluss des Öls (aus dem Kapselkern) auf die PAZ-Funktion quantitativ zu verifizieren, wurde die Kurve mit direkter Kernmaterialzugabe verglichen. Öl reduziert zwar die maximale Zugkraft im Versuch, lässt aber im Vergleich zur Referenz ohne PAZ eine Vernetzung zu, erkennbar am negativen Ausgangswert der Zugkraft. Die anfängliche, vernetzungsbasierte Zugkraft wird durch das Öl um 45 % reduziert (vgl. Tabelle 6). Vergleicht man die Haftenergien, reduziert die Zugabe des Öls diese zwar, erzielt aber dennoch eine deutliche 87-fache Erhöhung gegenüber der Messung ohne PAZ, was eine Nachvernetzung trotz Öl im Kernmaterial bestätigt.

Tabelle 6: Tabellarische Auflistung der Messdaten der Haftzugmessungen.

Messung	Ausgangs- wert (N)	Minimum (N)	Haftenergie (mJ)
Reverenz ohne PAZ	0	-0,24	-0,12
Reverenz mit PAZ	-1,00	-3,44	-12,39
Referenz mit Kern (PAZ + ÖI)	-0,55	-2,95	-10,86
Kapselzugabe intakt	4,70	-1,70	-3,51
Kapselzugabe zerdrückt	4,96	-1,90	-8,60

Messkurven, bei denen das Kernmaterial mittels Kapselzugabe erfolgte, zeigen Folgendes: Durch die Kapseln in der Matrix entsteht eine hohe positive

Normalkraft (Druckkraft) am Messanfang, was bei Referenzen ohne Kapseln nicht der Fall ist, da die Kapseln dem Fließen entgegenwirken. Sobald die Messung beginnt und sich der Rotor vom Stator entfernt, stellt sich Zugkraft ein. Bei zerdrückten Kapseln ist nach anfänglicher Abschwächung (bis etwa 1,5 mm Spaltdifferenz) eine kontinuierliche Zunahme der Zugkraft bis zum Messende festzustellen. Ähnlich der Referenzmessung mit PAZ (abgesehen von Sprüngen durch Probeneinschnürung) kann dieser Anstieg weder bei der Referenz ohne PAZ noch bei der Messung mit intakten Kapseln, jedoch bei direkter Kernmaterialzugabe beobachtet werden. Dies belegt die Nachvernetzung durch den verkapselten PAZ-haltigen Kern.

Die Aktivität des PAZ in zerdrückten Kapseln bestätigt sich auch bei den Haftenergien: eine 2,4-fache Erhöhung im Vergleich zu intakten Kapseln. Eine vollständige Nachvernetzung gemäß Herstellerrezeptur ist zwar nicht festzustellen, dennoch erreicht die Klebung durch zerdrückte Kapseln verglichen mit dem Referenzsystem etwa 69 % der Haftenergie und 57 % der maximalen Zugkraft im Messbereich.

Bei intakten Kapseln ähnelt der Kurvenverlauf dem ohne PAZ, jedoch mit einer konstanten Zugkrafterhöhung von 0,5 N gegenüber der Referenz ohne PAZ. Dies könnte auf eine Teilchenverfestigung durch die Alginatkapseln hindeuten, bedarf aber weiterer Untersuchungen.

Anhand von Kurvenverlauf, Energien und Zugkräften ist festzustellen, dass die Hülle über 20 h eine Diffusion des Kernmaterials in die Klebstoffmatrix verhindert. Das Zerdrücken der Kapseln führt indes nachweislich zur Nachvernetzung des Klebstoffs, was auch haptisch bei der Beurteilung des übrigen Materials mit zerstörten Kapseln bestätigt wurde (Probenmaterial mit intakten Kapseln zeigte keinen vernetzten Eindruck).

## 5.6 Beschichtungsversuche und Herstellung von Klebebändern

Während der Rakelauftrag zunächst ein visuell homogenes Auftragsbild lieferte (vgl. Abbildung 40 links), zeigten sich nach der Trocknung signifikante strukturelle Defekte. Insbesondere kam es zu ausgeprägter Blasenbildung innerhalb der Klebstoffschicht, was zu einer stark zerklüfteten, porösen Struktur führte (vgl. Abbildung 40 rechts). Diese Inhomogenität machte die Haftklebstoffmasse für den vorgesehenen Einsatzzweck unbrauchbar.



Abbildung 40: Links: Nassauftrag der Haftklebmasse. Rechts: Schichtstruktur nach Trocknung.

Selbst nach Variation der Trocknungsparameter – insbesondere bei reduzierter Ofentemperatur zur Verzögerung des Abdampfprozesses – zeigte sich keine signifikante Verbesserung des Schichtbildes. Als Hauptursache für die Defekte ist das ungünstige Verhältnis zwischen Schichtdicke und Lösemittelgehalt zu sehen. Kommerzielle acrylatbasierte Haftklebstoffsysteme sind in der Regel auf Nassschichtdicken von etwa 400 µm (entsprechend ca. 200 µm Trockenschichtdicke) optimiert. Bei den hier notwendigen Schichtdicken von bis zu 1,5 mm übersteigt die erforderliche Trocknungsstrecke das für diese Materialien vorgesehene Maß um den Faktor 3 bis 4.

Physikalisch betrachtet führt dieser Anstieg der Schichtdicke zu mehreren Effekten:

- Diffusionslimitierung des Lösemittels: Das in der Tiefe der Schicht enthaltene Lösemittel kann aufgrund der langen Diffusionswege nur langsam an die Oberfläche gelangen. Gleichzeitig bildet sich an der Oberfläche eine viskose oder bereits angelierte Schicht, die als Diffusionsbarriere wirkt.
- Dampfdruckaufbau im Inneren: Beim Erwärmen steigt der Dampfdruck des verbleibenden Lösemittels im Schichtinneren an. Da die Diffusion behindert ist, kommt es zur Bildung von Dampfblasen, die die Matrix aufsprengen und zu Poren, Rissen und Zerklüftungen führen.
- Vernetzungsinduzierte Strukturversteifung: Die beginnende chemische Vernetzung des Acrylatsystems während der Trocknung verstärkt zusätzlich die Barrierewirkung und verhindert eine Umstrukturierung der Matrix – selbst bei nachträglicher Temperaturreduktion.

Darüber hinaus zeigte sich ein weiterer verarbeitungsbedingter Nachteil durch die verwendeten Mikrokapseln. Trotz des Einsatzes der Zentrifuge gelang es nicht, alle Agglomerate vollständig aufzubrechen bzw. die Kapseln zu vereinzeln. Beim Rakelauftrag führten diese Agglomerate lokal zu Streifenbildungen und Störungen im Schichtverlauf, was die Homogenität der Klebstoffverteilung bereits im Nasszustand deutlich reduzierte. Da keine geeignete Strategie gefunden wurde,

diese Streifenbildung zu eliminieren und gleichzeitig die Kapselintegrität zu wahren, verschärfte sich dieses Problem mit zunehmendem Füllgrad.

Infolge der beschriebenen Effekte konnten die beschichteten Linerfolien nicht wie geplant mit dem Trägermaterial kaschiert werden. Auch weiterführende Kleboder mechanisch-technologische Prüfungen sowie Untersuchungen zur Verarbeitungsstabilität und Lagerdauer konnten aufgrund der mangelnden Schichtqualität nicht durchgeführt werden.

### 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes wurden über Sprühverkapselung drucksensitive Mikrokapseln hergestellt, welche im Kern Polyazeridin (PAZ) beinhalten. Diese Kapseln wurden in einen Acrylklebstoff eingearbeitet und mechanisch beansprucht, sodass das PAZ aus dem Kern freigesetzt wird, welches den umliegenden Klebstoff nachvernetzt hat. Für diese Untersuchung wurden verschiedene Parameter variiert und Methoden angewendet, die nachfolgend zusammengefasst werden.

Da bei den Verkapselungsversuchen eine Vielzahl von Herausforderungen auftraten wurden anstelle von den geplanten zwei Kapselmaterialien insgesamt sechs unterschiedliche Kapselmaterialen (Wachs, drei verschiedene Alginate sowie zwei UV-Polymere) sowie unterschiedliche Badmaterialien getestet, was einen erheblichen Mehraufwand sowohl bei den Versuchen als auch bei der Recherche ergab.

Für die Verkapselung wurde zunächst versucht, das PAZ in petrochemisches Wachs zu verkapseln. Diese Herangehensweise hat sich allerdings bereits bei der anfänglichen Produktion als nicht praktikabel herausgestellt, da das flüssige Wachs nicht in der Lage war ein Kernmaterial zu verkapseln. Zudem ist die Wachsschmelze bereits in den Kanälen der Apparatur erstarrt.

Das alternative Kapselmaterial Natrium-Alginat hat sich als geeignet herausgestellt, um einen PAZ-haltigen Kern zu verkapseln. Allerdings war es hierfür notwendig, ein Lösemittel zu identifizieren, welches in der Lage ist, PAZ zu lösen und das Gemisch nicht durch eine potenzielle Alginathülle diffundieren zu lassen. Herkömmliches Sonnenblumenöl hat sich dabei durch seine hydrophoben Eigenschaften als mögliches Lösemittel herausgestellt. Folglich konnten Alginatkapseln hergestellt werden, die einen Kern mit 10-prozentigen PAZ in Öl beinhalten. Diese wurden nach der Herstellung im Umluftofen getrocknet, sodass die Feuchtigkeit aus der Alginathülle entweichen kann.

Für die Charakterisierung der Kapseln wurden deren Größe, der Hüllenanteil sowie ihre Brechkraft in Abhängigkeit zu den Versuchsparametern bestimmt. Somit konnten die optimalen Vorkehrungen und Einstellungen herausgefunden werden, welche für die beabsichtigte Anwendung infrage kommen.

Bei den Untersuchungen des Einflusses der Düsengeometrien auf die Größe der Kapseln wurde festgestellt, dass die Kapselgröße in etwa dem 1,5 bis 2-fachen Durchmesser der Außendüse (AD) entspricht. Des Weiteren kann die Größe der Kapseln teilweise durch die Innendüse (ID) angepasst werden. Hierbei führt eine größere ID zu tendenziell größeren Kapseln.

Neben der Düsengeometrie wurde die Frequenz variiert und der Einfluss auf die Kapselgröße untersucht. Hierbei konnte keine Korrelation festgestellt werden.

Ein weiterer Faktor, welcher die Performance der Kapseln definiert, ist der Hüllenanteil. Dieser kann durch die Auswahl der Düsengeometrie und somit des Düsenanteils verändert werden. Wenn sich die ID der AD in ihrem Durchmesser

annähert, so führt dies zu einem größeren Kernanteil, wodurch mehr PAZ zugegeben werden kann.

Die Brechkraft, mit welcher die Kapseln zerdrückt werden, stellt ebenso eine ausschlaggebende Eigenschaft für die Anwendung in Haftklebebändern dar. Es konnte hierzu festgestellt werden, dass sich eine mittlere Brechkraft von etwa 1 N einstellt. Dieser Wert konnte weder durch eine Anpassung der Düsenkombination und somit des Hüllenanteils, noch durch den Fokus auf kleinere oder größere Kapseln signifikant verändert werden. Daher wurde die Streuung der Brechkraft näher betrachtet, wobei sich herausgestellt hat, dass eine Kapselproduktion mit der Düsenkombination 120(ID)-300(AD) optimale, stabile Kapseln mit entsprechenden Größen erzeugt, welche eine geringe Standardabweichung aufweisen.

Neben den Einstellungen, die an dem Verkapselungsgerät vorgenommen werden können, wurde untersucht, ob sich die Eigenschaften der Kapseln hinsichtlich Dichtheit und Brechkraft durch eine Anreicherung des Badmaterials beeinflussen lassen. Dieses wird zur chemisch reaktiven Aushärtung der Alginathülle benötigt und kann über eine Zugabe von Fe-Kationen neben den üblichen Ca-Kationen zu einer stärker vernetzten Hülle führen. Bei der ausschließlichen Zugabe von Fe-Kationen zu dem Bad konnte keine Verkapselung des Kernmaterials, sondern lediglich die Produktion reiner Partikel erreicht werden. Auch eine Kombination aus beiden Kationen war nicht zielführend, da sich eine elastische Hülle gebildet hat, welche nicht definierbar gebrochen werden konnte.

Zusätzlich wurde versucht, die Hülle über das weitere Polysacharid Chitosan zu stabilisieren. Hierbei konnte allerdings keine Kapselproduktion durchgeführt werden, da es bereits im Badmaterial zu einem Auflösen der Alginathülle und Eintrüben des Bades durch die Bestandteile gekommen ist.

Um einen potenziellen Einsatz der Alginatkapseln beurteilen zu können, wurde eine Zugkraftmessung einer ausgehärteten Probe mit dem Rheometer durchgeführt. Da messbar gemacht werden konnte, dass der Klebstoff durch eine Zugabe des reinen PAZ reagiert, kann ebenso beurteilt werden, ob dies auch durch die Kapseln erfolgen kann. Bei der Untersuchung wurde festgestellt, dass die Kapseln, welche in den Klebstoff eingearbeitet und mechanisch zerdrückt werden, in der Lage sind, die nachvernetzende Reaktion einzuleiten. Folglich ist bestätigt, dass der anvisierte Mechanismus der Nachvernetzung durch gekapselte Klebstoffkomponenten funktioniert und das System erfolgreich eingesetzt werden könnte.

Da allerdings keine Alternative zu Öl als Lösemittel für PAZ gefunden werden konnte und auch nicht sichergestellt werden kann, dass PAZ nicht aus den Kapseln nach längerer Lagerung diffundiert, wurden weitere alternative Hüllenmaterialein recherchiert. Hier ist die Auswahl auf zwei UV-härtende Polymere gefallen. Der Vorteil hier ist, dass reines PAZ verkapselt werden kann, wodurch weniger Kapseln im Klebstoffsystem eingesetzt werden müssen, was voraussichtlich die Klebeigenschaften weniger beeinflusst. Außerdem gibt es eine Vielzahl an

Acrylaten, wodurch die Hülleneigenschaften zielgerichtet eingestellt werden können.

Hier konnte gezeigt werden das sowohl PAZ als auch Isocyanate verkapselt werden können. Die Variation der Prozessparameter hatte jedoch keinen Einfluss auf die Kapselgröße. Es konnten keine Kapseln mit Durchmessern unter 800 µm hergestellt werden.

Über die prozesstechnischen Herausforderungen bei der Herstellung der Mikrokapseln hinaus wurde auch die Langzeitstabilität der verkapselten Kernmaterialien untersucht. Hierbei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden primär untersuchten Kernsystemen. Bei Mikrokapseln mit einem Kern aus PAZ konnte festgestellt werden, dass der Kern auch nach einer Lagerdauer von drei Monaten teilweise noch in flüssiger Form vorlag. Dies deutet auf eine gewisse Stabilität des verkapselten flüssigen Zustands über einen längeren Zeitraum hin. Im Gegensatz dazu stand das Verhalten von Kapseln, deren Kern aus Isocyanat bestand. Bei diesen wurde beobachtet, dass der Kern bereits nach fünf Tagen nicht mehr flüssig vorlag.

Die nasschemische Verkapselung mittels Grenzflächenpolymerisation ermöglichte zwar die reproduzierbare Herstellung von Mikrokapseln in der angestrebten Größe von 50  $\mu$ m bis 200  $\mu$ m. Allerdings zeigten die hergestellten Kapseln Mängel bei der Langzeitstabilität, da der Kern bereits nach fünf Tagen nicht mehr flüssig vorlag, was auf eine unzureichende Diffusionsdichtigkeit hindeutet. Da weitere Versuche mit Triethylentetramin als Nachvernetzer ebenfalls erfolglos blieben, scheint diese Methode wenig vielversprechend.

Im Rahmen des Projekts wurden Beschichtungsversuche mit einem acrylatbasierten Haftklebstoffsystem durchgeführt, sowohl in ungefüllter Referenzform als auch unter Einarbeitung von PAZ-haltigen Mikrokapseln. Die Herstellung erfolgte im Labormaßstab mittels dualasymmetrischer Zentrifugentechnologie, wobei die Mikrokapseln in Zielkonzentrationen von 5, 10 und 20 Gew.-% in das Klebstoffsystem eingearbeitet wurden.

Der Schichtauftrag erfolgte mit einem Rakel auf Linerfolien, gefolgt von einer definierten Trocknung im Umluftofen. Aufgrund der großen Kapseldurchmesser (>700 µm) und der erforderlichen hohen Nassschichtdicken (bis 1,5 mm) kam es jedoch zu signifikanter Blasenbildung und Strukturzerstörung innerhalb der Klebstoffschicht. Die als Standard für dünnschichtige Anwendungen konzipierten Klebstoffformulierungen erwiesen sich bei diesem Schichtaufbau als physikalisch ungeeignet, da das enthaltene Lösemittel unter den gegebenen Bedingungen nicht gleichmäßig entweichen konnte.

Zusätzlich zeigte sich, dass trotz Homogenisierung noch Mikrokapsel-Agglomerate verblieben, die beim Rakelauftrag Streifenbildung verursachten. Aufgrund dieser Einschränkungen konnten die beschichteten Systeme nicht wie geplant weiterverarbeitet oder hinsichtlich ihrer Klebeigenschaften geprüft werden.

Zukünftige Forschungsarbeiten müssen daher die Miniaturisierung der Kapseln fokussieren. Hierfür wird die Mikroverkapselung von UV-härtenden Polymeren in

Mikrofluidiksystemen als vielversprechend angesehen. Auch bei der zu erwartenden Performance hinsichtlich Diffusionsbeständigkeit und definierten Bruchkräften könnten die UV-härtenden Polymere Vorteile aufweisen.

#### 7 Literaturverzeichnis

[1] Mikroverkapselte Klebstoffe sichern Schraubenverbindung. In: konstruktionspraxis (2009-08-24)

- [2] Kleben | GESI Ihr Spezialist für Gewindesicherung. URL http://www.gewindesichern.de/kleben. Aktualisierungsdatum: 2025-05-27 Überprüfungsdatum 2025-05-27
- [3] LOCTITE® 243. URL https://www.henkel-adhesives.com/de/de/produkt/threadlo-ckers/loctite\_2430.html. Aktualisierungsdatum: 2025-05-27 Überprüfungsdatum 2025-05-27
- [4] PRECOTE®: precote® omniTECHNIK Mikroverkapselungs GmbH. URL https://www.precote.com/. Aktualisierungsdatum: 2025-05-27 Überprüfungsdatum 2025-05-27
- [5] WHITE, S. R.; SOTTOS, N. R.; GEUBELLE, P. H.; MOORE, J. S.; KESSLER, M. R.; SRIRAM, S. R.; BROWN, E. N.; VISWANATHAN, S.: *Autonomic healing of polymer composites*. In: *Nature* 409 (2001), Nr. 6822, S. 794–797
- [6] XUE, Caihong; LI, Wengui; LI, Jianchun; TAM, Vivian W. Y.; YE, Guang: *A review study on encapsulation-based self-healing for cementitious materials*. In: *Structural Concrete* 20 (2019), Nr. 1, S. 198–212
- [7] CAI, Yixin; ZHANG, Yingying; QU, Qingli; XIONG, Ranhua; TANG, Hu; HUANG, Chaobo: Encapsulated Microstructures of Beneficial Functional Lipids and Their Applications in Foods and Biomedicines. In: Journal of agricultural and food chemistry 70 (2022), Nr. 27, S. 8165–8187
- [8] DUBEY, Rama; SHAMI, T. C.; RAO, K. Bhasker U.: *Microencapsulation Technology and Applications*. In: *Defence Science Journal* 59 (2009), Nr. 1, S. 82–95. URL https://www.indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:dsj&volume=59&issue=1&article=012
- [9] Fraunhofer-Institut für Br/Angewandte Polymerforschung IAP: *Mikroverkapselung und Polysaccharidchemie Fraunhofer IAP*. URL https://www.iap.fraunhofer.de/de/Forschungsbereiche/Synthese-und-Polymertechnik/Polysaccharidchemie-und-Mikroverkapselung.html. Aktualisierungsdatum: 2025-06-24 Überprüfungsdatum 2025-06-24
- [10] Fraunhofer-Institut für Br/Angewandte Polymerforschung IAP: *Umwelt-freundliche Mikrokapseln aus Biopolymeren Fraunhofer IAP*. URL https://www.iap.fraunhofer.de/de/Pressemitteilungen/2023/umweltfreundliche-mikrokapseln.html. Aktualisierungsdatum: 2025-06-24 Überprüfungsdatum 2025-06-24
- [11] ZUIDAM, N. J.; NEDOVIC, Viktor: Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing. New York, NY: Springer New York, 2010

[12] SWARBRICK, James: Encyclopedia of Pharmaceutical Technology (Volume IV): CRC Press, 2006

- [13] EZHILARASI, P. N.; KARTHIK, P.; CHHANWAL, N.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C.: Nanoencapsulation Techniques for Food Bioactive Components: A Review. In: Food and Bioprocess Technology 6 (2013), Nr. 3, S. 628–647
- [14] KNIFFELIX: Exkurs: Die Hydrogelbildung Beispiel Gelierung von Alginat (Eierschachtelmechanismus) Kniffelix. URL https://www3.tuhh.de/kniffelix/begibdich-auf-spurensuche/projektuebersicht/aerogel-mission/exkurs-die-hydrogelbildung-beispiel-gelierung-von-alginat-eierschachtelmechanismus/. Aktualisierungsdatum: 2023-01-31 Überprüfungsdatum 2025-06-24
- [15] TROLLFACTORY.DE: *Alles über Alginat*. URL https://trollfactory.de/wissen-und-diy-ideen/ratgeber/alles-ueber-alginat/. Aktualisierungsdatum: 2025-06-03 Über-prüfungsdatum 2025-06-03
- [16] MASSANA ROQUERO, Daniel; OTHMAN, Ali; MELMAN, Artem; KATZ, Evgeny: *Iron(iii)-cross-linked alginate hydrogels: a critical review.* In: *Materials Advances* 3 (2022), Nr. 4, S. 1849–1873
- [17] (B\374RO-T\344GLICH): (Microsoft Word Sonderheft\_Makromo-lek\374le\_190705.doc). URL https://www.tu-braunschweig.de/index.php?eID=dumpFile&t=f&f=90858&to-ken=082016fa57d8d67436ecbfd67aa4676446f13780 Überprüfungsdatum 2025-06-03
- [18] XIN, Yongjia; BLIGH, Mark W.; KINSELA, Andrew S.; WAITE, T. David: Effect of iron on membrane fouling by alginate in the absence and presence of calcium. In: Journal of Membrane Science 497 (2016), S. 289–299. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738815301861
- [19] Wang, L.; Khor, E.; Lim, L. Y.: *Chitosan-alginate-CaCl(2) system for membrane coat application*. In: *Journal of pharmaceutical sciences* 90 (2001), Nr. 8, S. 1134–1142
- [20] DECKER, C.; LORINCZOVA, I.: UV-Radiation curing of waterborne acrylate coatings. In: Journal of Coatings Technology and Research 1 (2004), Nr. 4, S. 247–256
- [21] S. TAKAHARA; TAKATSUGU ENDO; C. H. PARK; N. TARUMOTO; T. YAMAOKA: Basics and Applications of Photopolymerization Reactions, vol. 3, 2010
- [22] Anseth, K. S.; Shastri, V. R.; Langer, R.: *Photopolymerizable degradable pol-yanhydrides with osteocompatibility*. In: *Nature biotechnology* 17 (1999), Nr. 2, S. 156–159
- [23] WANG, Chaoyang; YE, Shiqu; SUN, Qilong; HE, Chengyi; YE, Weihua; LIU, Xinxing; TONG, Zhen: *Microcapsules for controlled release fabricated via layer-by-layer self-assembly of polyelectrolytes*. In: *Journal of Experimental Nanoscience* 3 (2008), Nr. 2, S. 133–145

[24] KIM, Shin-Hyun; KIM, Jin Woong; CHO, Jun-Cheol; WEITZ, David A.: *Double-emulsion drops with ultra-thin shells for capsule templates*. In: *Lab on a Chip* 11 (2011), Nr. 18, S. 3162–3166. URL https://pubs.rsc.org/en/content/articlel-anding/2011/lc/c1lc20434c

- [25] YANG, Peng; GAO, Xu; WANG, Sai; SU, Jun-Feng; WANG, Li-Qing: Novel water-proof bituminous coating using self-healing microcapsules containing ultraviolet light curing agent. In: Construction and Building Materials 329 (2022), S. 127189. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061822008698
- [26] HOYLE, Charles E.; BOWMAN, Christopher N.: *Thiol-ene click chemistry*. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 49 (2010), Nr. 9, S. 1540–1573
- [27] BLAISZIK, B. J.; KRAMER, S.L.B.; OLUGEBEFOLA, S. C.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R.: Self-Healing Polymers and Composites. In: Annual Review of Materials Research 40 (2010), Nr. 1, S. 179–211
- [28] SALEH, Khashayar; GUIGON, Pierre: Chapter 7 Coating and encapsulation processes in powder technology, Bd. 11. In: SALMAN, A. D.; HOUNSLOW, M. J.; SE-VILLE, J.P.K. (Hrsg.): *Handbook of Powder Technology: Granulation*: Elsevier Science B.V, 2007, S. 323–375
- [29] Brown, E. N.; Sottos, N. R.; White, S. R.: Fracture testing of a self-healing polymer composite. In: Experimental Mechanics 42 (2002), Nr. 4, S. 372–379
- [30] RULE, Joseph D.; SOTTOS, Nancy R.; WHITE, Scott R.: *Effect of microcapsule size* on the performance of self-healing polymers. In: *Polymer* 48 (2007), Nr. 12, S. 3520–3529
- [31] CHRISTIAN: Was ist der Unterschied zwischen Transferklebeband und Klebeband mit Träger? URL https://www.sks-gmbh.com/news/3m-news/was-ist-der-unter-schied-zwischen-transferklebeband-und-klebeband-mit-traeger.html. Aktualisierungsdatum: 2025-05-27 Überprüfungsdatum 2025-05-27
- [32] CHRISTIAN: Was ist der Unterschied zwischen Transferklebeband und Klebeband mit Träger? URL https://www.sks-gmbh.com/news/3m-news/was-ist-der-unter-schied-zwischen-transferklebeband-und-klebeband-mit-traeger.html. Aktualisierungsdatum: 2023-12-19 Überprüfungsdatum 2023-12-19
- [33] GEHMAN, David R.: Acrylic Adhesives. In: *Handbook of Adhesives*: Springer, Boston, MA, 1990, S. 437–450
- [34] ARONOVICH, D. A.; BOINOVICH, L. B.: Structural Acrylic Adhesives: A Critical Review. In: MITTAL, K. L. (Hrsg.): *Progress in Adhesion and Adhesives*: Wiley, 2021, S. 651–708
- [35] *Haftklebstoffe*. In: *Henkel* (2019-08-29)
- [36] LUBIS, Muhammad Adly Rahandi; PARK, Byung-Dae; LEE, Sang-Min: Microen-capsulation of polymeric isocyanate for the modification of urea-formaldehyde

- resins. In: International Journal of Adhesion and Adhesives 100 (2020), S. 102599. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143749620300610
- [37] ATTAEI, Mahboobeh; LOUREIRO, Mónica V.; DO VALE, Mário; CONDEÇO, José A. D.; PINHO, Isabel; BORDADO, João C.; MARQUES, Ana C.: Isophorone Diisocyanate (IPDI) Microencapsulation for Mono-Component Adhesives: Effect of the Active H and NCO Sources. In: Polymers 10 (2018), Nr. 8
- [38] AMINE, Khalie Mahamad; CHAMPAGNE, Claude P.; SALMIERI, Stéphane; BRITTEN, Michel; ST-GELAIS, Daniel; FUSTIER, Patrick; LACROIX, Monique: Effect of palmitoylated alginate microencapsulation on viability of Bifidobacterium longum during freeze-drying. In: LWT Food Science and Technology 56 (2014), Nr. 1, S. 111–117. URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643813004064
- [39] AZAD, Abul Kalam; AL-MAHMOOD, Sinan Mohammed Abdullah; CHATTERJEE, Bappaditya; WAN SULAIMAN, Wan Mohd Azizi; ELSAYED, Tarek Mohamed; DOOLAANEA, Abd Almonem: Encapsulation of Black Seed Oil in Alginate Beads as a pH-Sensitive Carrier for Intestine-Targeted Drug Delivery: In Vitro, In Vivo and Ex Vivo Study. In: Pharmaceutics 12 (2020), Nr. 3
- [40] FLUIGENT SMART MICROFLUIDICS: *Microfluidic platform for UV-crosslinked mi-crocapsule production*. URL https://www.fluigent.com/research/instruments/packages/uv-crosslinked-microcapsule-production-platform/. Aktualisierungsdatum: 2024-04-02 Überprüfungsdatum 2025-06-04