

**Untersuchung der scher-induzierten
Faltenbildung viskoelastischer
Biopolymer-Membranen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Chemie

der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Rainer Kahner

Dortmund 2010

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen Oktober 2006 und Februar 2010 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. Jan Kierfeld

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Forschungsgruppe anzufertigen, für die interessante Themenstellung und Betreuung, seine Unterstützung, Begeisterungsfähigkeit, die vielen guten Kontakte und nicht zuletzt für seine wertvollen Anregungen, die die Durchführung dieser Dissertation ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. Jan Kierfeld danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens und vor allem für die produktive Zusammenarbeit und seine hilfreichen Anregungen.

Herrn Dr. Reiner Große und Herrn Dr. Patrick Degen danke ich für ihre vielseitigen anregenden Diskussionen.

Herrn Holger Konopka von der Mechanik-Werkstatt gilt mein besonderer Dank für die zahlreichen Anregungen und die gelungenen Umsetzungen beim Aufbau der Apparaturen. Herrn Sascha Kersting und Herrn Ralf Maserski von der Elektronik-Werkstatt danke ich für ihre Anregungen und Umsetzungen bei Bau der Apparatur. Herrn Jens Beneken, Frau Christine Wehbrink, Frau Christel Becker und Frau Britta Aurich danke ich für ihre Unterstützung bei den im Alltag anfallenden Arbeiten.

Frau Güner Samli, Herrn Benedikt Waerder, Frau Kathrin Rodermund und Herrn Christian Strötges gilt mein herzlichster Dank für die gemeinsame Bearbeitung einiger Aspekte dieser Arbeit.

Für die konstruktive Kritik bei der Durchsicht dieser Dissertation bin ich Frau Melek Cebi, Herr Heiko Dückert, Frau Jana Fruth, Herrn Stephan Handschuh, Frau Ivanka Koleva, Frau Evelin Kubatta, Herr Dr. Michael Maas, Herrn Jakob Wiczorek, Herrn 陈昭 (*Chen, Zhao*) und meiner Frau Kathrin zu Dank verpflichtet.

1 Abstract

1.1 Deutsch

In unserem täglichen Leben haben sich dünne Filme in Form von *Membranen* als ein wichtiger und häufig vorkommender Bestandteil bewährt. Als Schlüsselkomponente zum Verständnis der Eigenschaften solcher Membranen sind neben der Kenntnis deren chemischer Eigenschaften vor allem die der mechanischen Eigenschaften wie die der Faltenbildung von entscheidendem Interesse. In der vorliegenden Arbeit werden, ausgehend von einem Vergleich des unterschiedlichen Verständnisses des Begriffs der *Membran als dünner Film* und der daraus resultierenden Schwerpunktsetzung, verschiedene Membranen aus Biopolymeren hergestellt. Mit diesen Membranen wird an einer eigens dazu entwickelten Apparatur die Faltenbildung in Abhängigkeit der Scherdeformation untersucht und im Rahmen bestehender Theorien diskutiert.

Bei neuen, an der Phasengrenze mittels Calcium vernetzten Alginate-Membranen zeigt sich, dass das bekannte Egg-Box-Modell der Vernetzung gut untermauert werden kann beziehungsweise stattdessen auch die Bildung eines schwächeren Netzwerks über ein Gemini-Tensid möglich ist. Aufgrund ihres hohen viskosen Anteils eignen sich diese Membranen aber nur eingeschränkt für eine Untersuchung der Faltenbildung, so dass Terephthalsäuredichlorid vernetztes Casein untersucht wird. Die Auswertung dessen bestätigt die von Wong [1] aufgestellte Theorie der Abhängigkeit der Anzahl der Falten zur vierten Wurzel der Deformation. Als Ursache für festgestellten Abweichungen zur Theorie werden verschiedene für die Modell-Membran typische Eigenschaften verantwortlich gemacht: Die leichte Rauheit im Ruhezustand und die damit verbundene nötige Glättung vor der Faltenbildung erklärt die Reduzierung der in die Gleichung einzusetzenden Deformation. Die Abweichung eines von der Geometrie und der Querkontraktionszahl abhängenden Vorfaktors von den gemessenen Werten wird zu einem hohen Anteil auf die Diskrepanz zwischen einer für ideal-elastische Systeme aufgestellten Theorie zum Vergleich mit Messungen an viskoelastischen Proben zurückgeführt und diskutiert.

1.2 English

For our everyday life thin films in the form of *membranes* are established as an important and often used element. Except knowledge of the chemical properties of such membranes mainly the mechanical properties like the appearance of wrinkling are key-components in understanding the membrane properties. In this work biopolymers are used to make membranes, basing on a comparison of different understandings of the context *membrane as a thin film*, which results in different main focuses. The wrinkling behavior of these membranes is analyzed with an apparatus, which was developed for this purpose.

Experiments with new calcium cross-linked interfacial alginate-membranes confirm the well known Egg-Box-model. Alternatively alginate reacts with Gemini-surfactant to a weaker network. Due to their distinctive viscous fraction these membrane show only a hard detectable wrinkling behavior. Instead of this membranes composed of Terephthalic acid dichloride cross-linked casein were studied. The analysis confirms Wongs [1] dependence of wrinkle number to the fourth root of deformation. Reasons for observed discrepancies are divergent properties for the model-membrane: Smoothing of the slight roughness of undeformed membranes leads to a reduction of the deformation in the equation. The difference between experimental data and a on geometric parameters and POISSON's ratio depending prefactor is mainly caused by using viscoelastic samples to verify theories for ideal-elastic materials.

[1] **WY Wong, S Pellegrino** *Journal of Mechanics of Materials and Structures*. 2006, Bd. 1, 1, S. 3-26

Inhaltsverzeichnis

1	Abstract	4
1.1	Deutsch.....	4
1.2	English.....	4
2	Einleitung.....	7
3	Theorie.....	10
3.1	Chemische Systeme.....	10
3.1.1	<i>n</i> -Oktadecyltrichlorsilan	10
3.1.2	Alginat.....	10
3.1.3	Tenside	12
3.1.4	Phasenverhalten.....	12
3.1.5	β -Casein	14
3.2	Rheologie.....	15
3.2.1	Zwei-Platten-Modelle	16
3.2.2	NEWTON'sches Gesetz	17
3.2.3	HOOKE'sches Gesetz	18
3.2.4	Viskoelastisches Verhalten – Grundlegende Konzepte.....	19
3.2.5	Makroskopische rheologische Unterscheidungen	25
3.3	Rheologische Messtechnik	26
3.3.1	Das Oszillationsrheometer	26
3.3.2	Radien- und Winkelabhängiges Deformationsverhalten	31
3.3.3	Die Viskosität: Polymere.....	35
3.3.4	Prinzipien der Viskositätsmessungen	37
3.4	Membranen.....	39
3.4.1	Allgemeine Einführung	39
3.4.2	Gefaltete Membranen.....	39
3.4.3	Theorie zur Falten Auswertung	52
3.4.4	Probleme von Kapselmembran-Bildung am Beispiels des Alginats	54
4	Experimentelles.....	56
4.1	Chemische Systeme.....	56
4.1.1	Eingesetzte Chemikalien.....	56
4.1.2	Vorbereitung der Reaktionslösungen.....	56
4.2	Messtechnik	57
4.2.1	Durchführung der zweidimensionalen rheologischen Messungen.....	57
4.2.2	Messung der Membrandicke.....	58

4.2.3	Oberflächenspannung	59
4.2.4	Viskositätsmessungen	59
4.2.5	Die neu entwickelte Apparatur: <i>2D-COUETTE-Folding-Cell</i>	59
5	Ergebnisse und Auswertung	69
5.1	<i>n</i> -Oktadecyltrichlorsilan	69
5.2	Alginate	69
5.2.1	Charakterisierung der eingesetzten Alginate	69
5.2.2	Membrandicke	70
5.2.3	Rheologische Beschreibung der Eigenschaften	70
5.2.4	Bildungsmechanismen der Membranen	71
5.2.5	Faltenbildungsverhalten	73
5.3	Terephthalsäuredichlorid-vernetztes β -Casein	77
5.3.1	Membrandicke	77
5.3.2	Rheologie	78
5.3.3	Faltenbildungsverhalten	80
6	Zusammenfassung und Ausblick	106
6.1	Die neue Apparatur	106
6.1.1	Möglichkeiten und mögliche Verbesserungen der <i>2D-COUETTE-Folding-Cell</i>	106
6.1.2	Verbesserungsvorschläge zur Auszählung der Faltenanzahl	107
6.1.3	Überlegungen zum Modell der kreisringförmigen Membran	107
6.1.4	Die Ergebnisse zur Auswertung der Faltenbildung	108
6.2	Die chemischen Systeme	108
6.2.1	<i>n</i> -Oktadecyltrichlorsilan	108
6.2.2	Alginat-Systeme	108
6.2.3	Casein-Membran	109
7	Literaturverzeichnis	110
8	Verzeichnis der Variablen und Abkürzungen	117
8.1	Auf griechischen Buchstaben basierend	117
8.2	Auf kleinen lateinischen Buchstaben basierend	118
8.3	Auf großen lateinischen Buchstaben basierend oder diesen Ähnliche	119
9	Anhang	120

2 Einleitung

Sowohl in der Natur als auch in der Technik haben sich dünne Filme in Form von **Membranen** bewährt. Dabei handelt es sich um vielseitig vorkommende und angewendete Trennschichten, die in ihrer Dicke (im Vergleich zu ihren zwei anderen Raumdimensionen) extrem dünn sind. Die besonderen Eigenschaften solcher Membranen zeigen sich zum einen an Beispielen in der Natur. Dazu können gesehen werden:

- Die biologische Zellmembran bildet überhaupt erst die Abgrenzung der Zelle. Zum Stoffwechsel der Zelle muss die Membran dabei die Edukte hinein- und die Produkte hinaus lassen können [2].
- Das Zwerchfell sorgt durch seine Bewegung für einen leichten Unter- beziehungsweise Überdruck in der Lunge, der das Atmen der Säugetiere ermöglicht. Für diese Funktion ist es wichtig, dass das Zwerchfell seinen Arbeitsbereich weitgehend abdichtet.
- Im weiteren Sinne kann auch die menschliche Haut als Membran gesehen werden. Sie umhüllt den Körper, muss dabei aber beweglich sein und zum Beispiel durch Schwitzen die Körpertemperatur regulieren können [2]. Aufgrund der dabei zu bedeckenden Fläche sollte die Membran möglichst dünn sein, um so Ressourcen in Form von zu benötigtem Material und der zu bewegenden Masse zu sparen.

Zum anderen veranschaulichen die technischen Anwendungen von Membranen in folgenden näher erläuterten Beispielen deren besondere Eigenschaften:

- In Schutzanzügen soll der Träger effektiv gegen das Eindringen von Gift geschützt (*getrennt*) sein, soll sich aber, um seine Tätigkeiten ausführen zu können, dabei uneingeschränkt bewegen können. Ähnlich sieht es auch bei Anzügen aus, die gegen Druckdifferenzen schützen, wie es zum Beispiel beim Raumanzug der Fall ist: Neben der Beweglichkeit und der Trennwirkung müssen die hierbei verwendeten Membranen auch in der Lage sein, unbeschadet die mechanischen Belastungen auszuhalten, die die Druckdifferenz und die Bewegung verursachen.
- Trennprozesse wie die Chlor-Alkalie-Elektrolyse werden mittels Nafion®-Membranen^a durchgeführt. Dabei ist neben einer gewissen mechanischen Stabilität vor allem auch eine selektive Ionendurchlässigkeit gefragt, um so die einzelnen Stoffe voneinander zu trennen [3]. Auch moderne Meerwasserentsalzungsanlagen und gängige Dialyseverfahren für Patienten mit Nierenproblemen arbeiten nach diesem Prinzip.
- Durch Membranen (*Folien*) lassen sich große Flächen bei geringem Gewicht abdecken, so wie es zum Beispiel bei Sonnensegeln von Satelliten angewandt wird. Auch bei Luftschiffen spielt die Gewichtsersparnis eine entscheidende Rolle, so dass die das Auftriebsgas zurückhaltenden Membranen leicht und dadurch dünn sein müssen.
- Das Verkapseln von Wirkstoffe wie Medikamente oder Vitaminpräparate liefert als Wandmaterial ebenfalls Membranen. Die Kapseln können in einfacher Weise vom Menschen aufgenommen werden. Durch entsprechende Behandlung setzen sie ihren Wirkstoff unter definierten Bedingungen frei. So ist zum Beispiel eine langsame und gleichmäßige Freigabe über einen langen Zeitraum (Einhalten der Dosierung) oder eine Freisetzung erst am Bestimmungsort (zum Beispiel an oder in einem Tumor) möglich [2].

^a Nafion® ist ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer.

Allen diesen Beispielen ist gemeinsam, dass in der dafür eingesetzten Membran wesentliche Anforderungen miteinander vereint sein müssen: Die (*selektive*) *Trennwirkung*, die *Beweglichkeit* und die Abdeckung einer *großen Fläche mit wenig Material*.

Bei der Nafion®-Membran steht dabei die Trennwirkung in Bezug auf bestimmte Ionen im Vordergrund. Bei den Schutzanzügen und dem Zwerchfell sollen bei gleichzeitig hoher Beweglichkeit zwei Bereiche (gas-) dicht durch die Membran getrennt werden. Die Sonnensegel wiederum haben ihren Schwerpunkt hauptsächlich auf hoher Stabilität bei geringem Gewicht. Zur selektiven Freisetzung der verkapselten Wirkstoffe muss sichergegangen werden, dass die Kapsel-Membran erst unter den geforderten Bedingungen den Wirkstoff freigibt. In der Regel geschieht dies durch Öffnen der Kapsel.

Im Allgemeinen gilt, je dicker die Membran ist, desto besser trennt sie und desto stabiler ist sie, aber auch desto schwerer und unbeweglicher wird sie.

Neben grundlegenden Kenntnissen über die Trenn- und Diffusionseigenschaften ist in diesem Zusammenhang das Verständnis der mechanischen Eigenschaften wie das der Stabilität entscheidend. Ausschlaggebend für dieses Verständnis ist ein Phänomen, welches direkt mit der extrem geringen Dicke in Zusammenhang steht: Membranen können nur Zugbelastungen aufnehmen. Unter (eindimensionaler) Druckbelastung lassen sie sich nicht komprimieren, sondern gehen in einen faltenbildenden Zustand über. Es hat sich dabei herausgestellt, dass diese Faltenbildung ein von verschiedenen physikalischen Parametern, wie geometrie- und materialspezifischen Größen, abhängiges charakteristisches Phänomen sind. Aus diesem Grunde beschäftigt sich die vorliegende Arbeit im Schwerpunkt mit der Entwicklung und Auswertung geeigneter Modellsysteme. Zu deren Untersuchung in Bezug auf die Faltenbildung wird eine neu entwickelte Apparatur vorgestellt und die daraus erhaltenen Ergebnisse ausgewertet.

Die besonderen Fähigkeiten der biologischen Membranen (wie das Schwitzen oder der Transport von Stoffwechselprodukten) wird durch spezielle Poren ermöglicht, die das mechanische Gesamtverständnis weiter verkomplizieren. Eine Berücksichtigung dieser Poren und andere, ähnlicher Details wird im Wesentlichen in den aktuellen Modellen nicht mit beachtet und werden in dieser Arbeit daher nicht behandelt.

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, ist die Entwicklung der zur Membranfaltung vorliegenden Theorien und Ansätze bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt keinesfalls zu einem endgültigen und abschließenden Modell vorangeschritten. Dazu wird im Rahmen der vorgestellten neu entwickelten Analysemethoden auch ein Überblick zu ähnlichen Systemen und darauf aufbauenden Theorien und Auswertungen gegeben. Die Messungen an der neuen Apparatur werden mit durch Terephthalsäuredichlorid vernetztem β -Casein als Modellsystem ausgewertet und zeigen dabei wesentliche Übereinstimmungen zu bestehenden Theorien. Auf die dabei beobachteten Abweichungen wird ausführlich eingegangen.

Ein weiteres, auf Alginat basierendes Modellsystem zeigte sich für Untersuchungen der Faltenbildung als weniger geeignet. Dieses System konnte durch die Reaktionsbedingungen in der ebenen Grenzfläche so gesteuert werden, dass bei einer Übertragung auf die (hier nicht untersuchte) sphärische Kapsel-Grenzfläche eine *Bead*-Bildung – also eine vollständige Gelierung der gesamten Kapsel – auszuschließen ist. Dabei wird neben genaueren Betrachtungen zur Alginat-Vernetzung nach dem Egg-Box-Modell [4] auch eine alternative Vernetzung mit einem Gemini-Tensid festgestellt.

Diese beiden grundlegend verschiedenen Vernetzungsmechanismen werden detailliert miteinander verglichen.

Zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente werden zuerst die für den Zusammenhang und den Überblick nötigen Theorien und Verweise auf weiterführende und/oder vertiefende Literatur vorgestellt. Neben den allgemeineren wissenschaftlichen Disziplinen wie der Rheologie wird dabei auch umfassend auf aktuelle und/oder spezifische Veröffentlichungen eingegangen, die sich im Kontext der neu entwickelten Apparatur als relevant gezeigt haben.

In dem darauf folgenden Oberkapitel wird die Durchführung der experimentellen Methoden beschrieben. Im Weiteren werden in diesem Kapitel alle für die Entwicklung und den Betrieb der neu entwickelten Apparatur wichtigen Punkte detailliert erläutert.

Neben der darauffolgenden ausführlichen Beschreibung der ausgewerteten Ergebnisse werden die Erkenntnisse vertieft betrachtet und im Rahmen weiterer Informationen diskutiert.

Im Abschluss dieser Arbeit findet sich neben der Zusammenfassung der wesentlichen hier gewonnenen Erkenntnisse auch ein Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der neu entwickelten Apparatur. Dabei wird auf sinnvolle Modifikationen der Apparatur und weitere Untersuchungsmöglichkeiten verwiesen.

3 Theorie

Im vorliegenden Kapitel werden zum besseren Verständnis der durchgeführten Experimente die gewählten Polymere, die Rheologie und die Theorien der Faltenbildung vorgestellt.

3.1 Chemische Systeme

Dieses Unterkapitel stellt die Chemie der prinzipiell als Modell-System in Frage kommenden ultradünnen Netzwerke und Membranen vor.

3.1.1 *n*-Oktadecyltrichlorsilan

Als ein gutes Modellsystem für chemische Netzwerke hat sich *n*-Oktadecyltrichlorsilan in bisherigen Arbeiten [5-7] herausgestellt. Da an den genannten Stellen ausführlicher auf die Chemie, Struktur und Eigenschaften der resultierenden zweidimensionalen Netzwerke eingegangen wird, seien hier nur die relevanten Erkenntnisse dazu zusammengefasst.

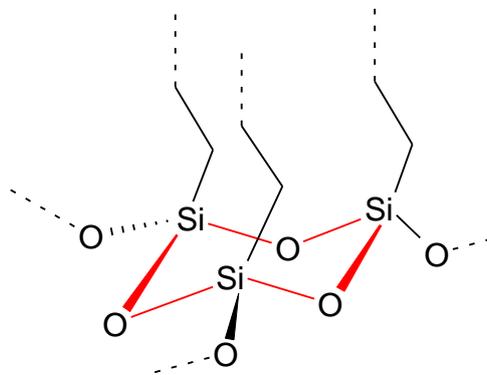


Abbildung 1) Ausschnitt des aus *n*-Oktadecyltrichlorsilan entstehenden Polysiloxannetzwerkes: die Sesselkonformation (rot).

Ausgehend von in *para*-Xylol gelöstem *n*-Oktadecyltrichlorsilan bildet sich an der Grenze zu wässrigen Lösungen unter Abspaltung von Salzsäure ein Polysiloxannetzwerk aus. Aufgrund der räumlichen Koordination der Silizium-Atome entsteht eine Art *zweidimensionales Silikon* mit der in Abbildung 1 gezeigten charakteristischen Sesselstruktur. Aufgrund dieser Eigenschaften ergibt sich beim *n*-Oktadecyltrichlorsilan ein definiertes chemisches Netzwerk mit prinzipiell bekannten Bindungslängen und Bindungswinkeln [8].

3.1.2 Alginat

Bei Alginat handelt es sich um ein gut bekanntes Biopolymer, zu dem unter anderem viele Anwendungen in Lebensmitteln und in pharmazeutischen Produkten existieren. Grundlegende chemische und physikalische Eigenschaften dieses Polysaccharides sind in verschiedenen Lehrbüchern [2, 9-12] zusammengefasst. Üblicherweise wird Alginat aus der Braunalge extrahiert [13]. Es besteht weitgehend aus alternierenden Blöcken von 1-4-verknüpften β -D-Mannuronat (M, Abbildung 2), 1-4-verknüpften α -L-Guluronat (G, Abbildung 3) und daraus gemischten GM-Blöcken [14].

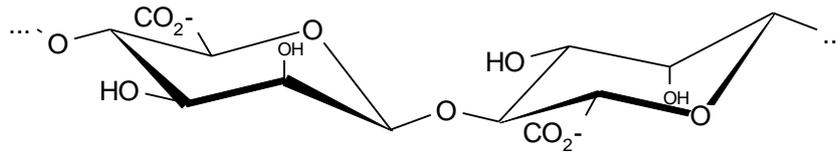


Abbildung 2) Ansicht des Mannuronat-Blocks MM.

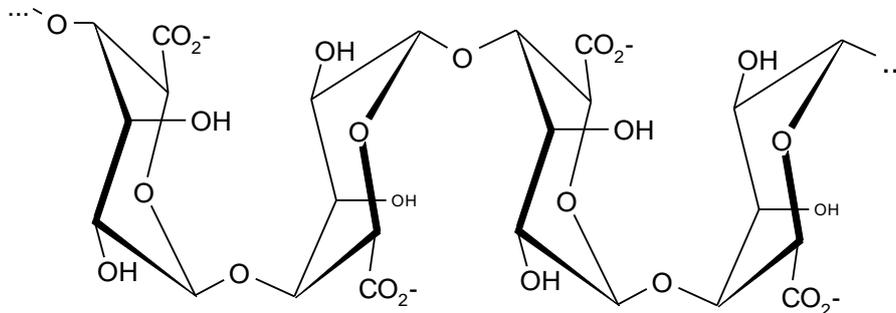


Abbildung 3) Ansicht des Guluronat-Blocks GGGG.

3.1.2.1 Vernetzung mit Calcium

Bekanntermaßen bilden zwei der Guluronat-Einheiten einen Hohlraum, der bivalente Kationen wie zum Beispiel Calcium(II)^b elektrostatisch adsorbieren kann. Rees [4] postulierte diesbezüglich bereits im Jahr 1973 einen Vernetzungsmechanismus über das sogenannte *Egg-Box-Modell* (Abbildung 4).

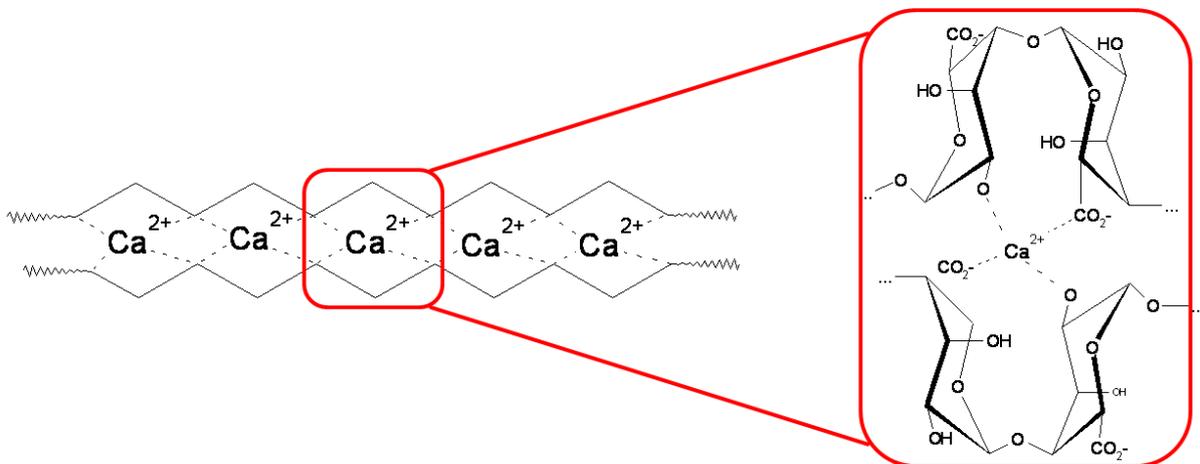


Abbildung 4) Übliche vereinfachte Darstellung des Egg-Box-Modells (links) und Detailsicht des Hohlraums (rechts).

Stokke [15] zeigt, dass Alginat mit einem höheren Guluronat-Anteil bei Reaktion mit Calcium(II) härtere Gele bilden, als dies im Vergleich zu Alginaten mit einem niedrigeren Guluronat-Anteil gemäß des Egg-Box-Modells der Fall ist. Durch Finden eines lokalen Energie-Minimums [16] bestätigen computergestützte Berechnungen das Egg-Box-Modell. Im Weiteren ist aus kalorimetrischen Messungen bekannt, dass Alginat bei Zugabe von Calcium(II) zuerst zu Dimer-Ketten reagieren, die sich bei weiterer Calcium(II)-Zugabe zu oligomeren *Clustern* vergrößern [17]. Die Untersuchungen von Nickerson [18] unterstützen das Egg-Box-Modell, indem sie aus ihren dreidimensionalen

^b Obwohl dieses mit vielen verschiedenen mehrwertigen – auch dreiwertigen – Ionen möglich ist, wird unter anderem aufgrund der biologischen Verträglichkeit und der Stabilität des resultierenden Komplexes bevorzugt Calcium verwendet.

rheologischen Messungen in Kombination mit der Perkolationsstheorie [19, 20] auf einen Cluster-induzierten Vernetzungsmechanismus schließen.

3.1.3 Tenside

Nach dem in Abbildung 5 skizzierten Aufbau besteht ein Tensid aus einem hydrophilen Kopf und einem hydrophoben Alkylketten-Schwanz. Aufgrund dieser Eigenschaften besitzen Tenside ein spezielles grenz- und oberflächenaktives Verhalten. Dies zeigt sich auch in der englischen Bezeichnung *surfactant* als Mischwort aus der Umschreibung *surface active agent*. Tenside sind in der Lage, die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels zu senken, das heißt sie reduzieren die Tendenz des Lösemittels, eine möglichst geringe Oberfläche einzunehmen.

Einen umfassenden Einblick mit vielen weiterführenden Literaturstellen über das Verhalten und die Besonderheiten der Tenside gibt Dörfler mit seinem Lehrbuch [21]. Es sind hier daher nur einige der wesentlichen Konzepte genannt.

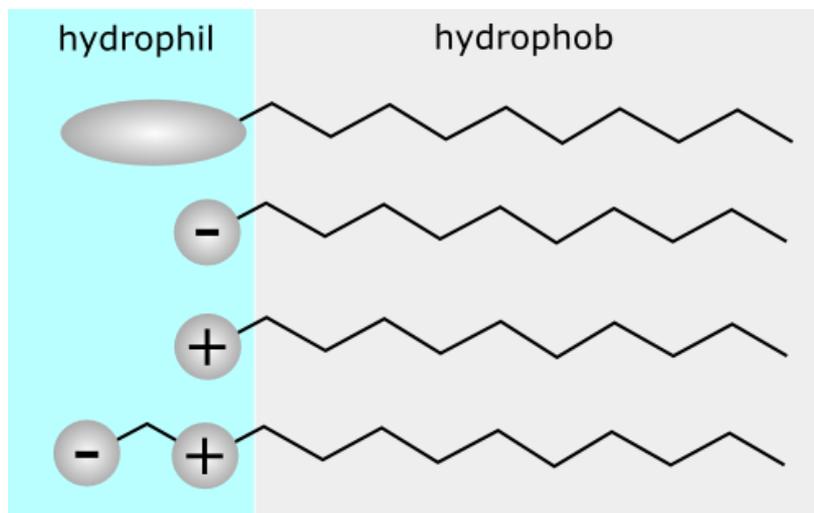


Abbildung 5) Schematischer Aufbau; von oben nach unten nichtionisches, anionisches, kationisches und amphoterer Tensid; Abbildung von [22].

3.1.3.1 Art des Tensids

Je nach Ladung der in Abbildung 5 gezeigten hydrophilen Kopfgruppe lassen sich Tenside unterscheiden in:

- Nichtionische Tenside mit einer ungeladenen Kopfgruppe wie zum Beispiel einer Alkoholgruppe oder Polyethylenglykol als Rest.
- Anionische Tenside haben wie die klassischen Fettsäuren eine negativ geladene Kopfgruppe und werden aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit schon lange durch den Menschen genutzt.
- Die Kopfgruppe der kationischen Tenside hingegen ist positiv geladen, zum Beispiel durch eine quartäre Aminogruppe.
- Amphotere Tenside besitzen sich kompensierende positive und negative Ladungen. So verfügen Betaine zum Beispiel über eine quartäre Aminogruppe und eine Carboxylat-Gruppe.

3.1.4 Phasenverhalten

Tenside sind in der Lage, ab einer bestimmten Mindestkonzentration, der sogenannten *kritischen Mizellenbildungskonzentration (cmc)*, in Lösung dynamische Aggregate zu bilden. Abhängig von der

Temperatur, den eingesetzten Tensiden und deren Konzentrationen existiert ein komplexes Phasenbildungsverhalten mit unterschiedlichen Arten von Mizellen (siehe dazu auch [21]^c oder [23]).

Das Einsetzen dieser Aggregate beeinflusst entscheidend die Löslichkeit eines Tensids und ist von der Temperatur abhängig. Als wichtige Größe dabei hat sich die KRAFFT-Temperatur^d T_K gezeigt, unterhalb derer eine Bildung von Mizellen nicht möglich ist. In Abbildung 6 ist zu erkennen, dass ab der KRAFFT-Temperatur T_K die Tensid-Löslichkeit aufgrund der einsetzenden Mizellenbildung stark zunimmt, während einzelne Tensid-Moleküle nun wesentlich schlechter in Lösung gehen. Eine detaillierte Beschreibung des Phänomens der KRAFFT-Temperatur ist in [24] zu finden.

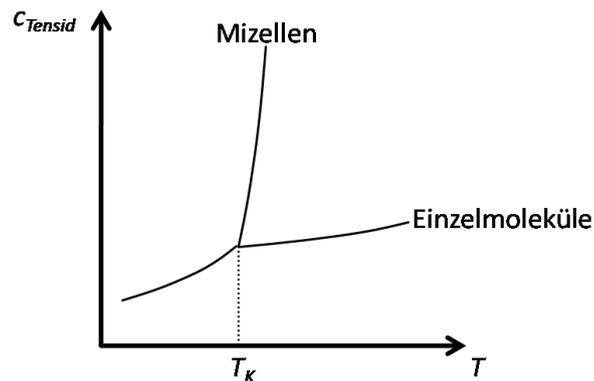


Abbildung 6) Die KRAFFT-Temperatur T_K (auch KRAFFT-Punkt genannt) ist diejenige Temperatur, ab der die Löslichkeit des Tensids durch Mizellenbildung stark ansteigt.

3.1.4.1 Gemini-Tensid

Vereinfacht lassen sich Gemini-Tenside als zwei, über einen *Spacer* an der Kopfgruppe verbrückte, konventionelle Tenside betrachten (Abbildung 7). Die erste Veröffentlichung solcher Tenside geht 1971 auf Bunton [25] zurück, der eine neue Art Tensid für in Mizellen ablaufende Katalyse synthetisierte. Zwischen 1985 und 1986 beschreibt Devenski die Grenzflächenaktivität, die Mizellenbildung und die antibiologische Aktivität einiger Gemini-Tenside [26,27]. Im Vergleich zu den herkömmlichen Tensiden zeigen die Gemini-Tenside niedrigere *kritische Mizellenbildungskonzentrationen*, senken die Oberflächenspannung von Wasser auf niedrigere Werte und zeigen komplexe Aggregationsprozesse [28]. Neben anderen Eigenschaften fasste Zana 2002 auch das interessante Phasenverhalten dieser dimeren Tenside zusammen [23]. Von wasserlöslichen kationischen Gemini-Tensiden ist auch bekannt, dass mit steigender Länge der hydrophoben Ketten auch die KRAFFT-Temperatur steigt [29,30]. Aufgrund ihrer unbekanntenen Eigenschaften ist es von Interesse, die Wechselwirkungen mit Biopolymeren wie Proteinen [31] zu untersuchen: Durch ihre geladene doppelte Kopfgruppe können Gemini-Tenside prinzipiell zwei Polymermoleküle elektrostatisch miteinander verbinden.

Speziell mit dem hier genutzten Gemini-Tensid wird sich in [32] und [33] auseinandergesetzt. So liegt zum Beispiel die die Löslichkeit beeinflussende KRAFFT-Temperatur dieses Tensides in Wasser bei $T_K = 65^\circ\text{C}$.

^c Abb. 9.2 auf S. 338 gibt einen Anhaltspunkt dazu

^d nach F. Krafft benannt

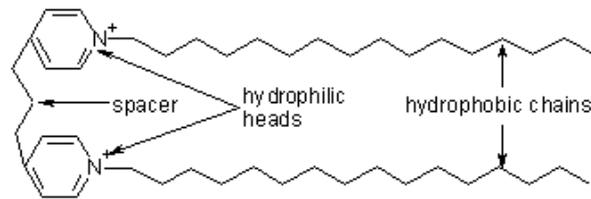


Abbildung 7) Das eingesetzte Gemini-Tensids *Pyridinium, 4,4'-(1,3-propanediyl)bis[1-hexadecyl-,dibromid (9CI)*; Abbildung aus [32]. Die langen Alkylketten bedingen die Löslichkeit des Tensids in Öl.

3.1.4.2 Wechselwirkungen des Alginats mit Tensiden

Die Wechselwirkungen von Alginat mit Tensiden in Mischungen der Volumenphase analysiert Bu [34,35]. Dabei beobachtete er signifikante Wechselwirkungen des negativ geladenen Alginats mit kationischen Tensiden. Fang [17] postulierte diesbezüglich einen Vernetzungsmechanismus des Alginats über gemischte Polymer-Tensid-Mizellen. Über Interaktionen von Alginaten mit Tensiden an der Öl-Wasser-Phasengrenze ist bisher nur wenig bekannt. Lediglich das Grenzflächenverhalten von anderen Polysacchariden wie Dextrin in Kombination mit Tensiden ist untersucht [36].

3.1.5 β -Casein

Von den in Milch vorkommenden Proteinen sind die Caseine mit über 34 g/L die häufigsten und werden daher bereits seit der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts isoliert und untersucht [37]. Von den drei Hauptfraktionen des α -, β - und γ -Casein ist das β -Casein dasjenige mit den stärksten hydrophoben Eigenschaften. Weiter können dabei die genetischen Varianten β -A₁, β -A₂, β -A₃, β -B, β -C und β -E unterschieden werden [38]. Die in Milch als kolloid-disperse Mizellen vorliegenden Caseine weisen dabei eine hohe Stabilität gegenüber Hitze auf. Üblicherweise werden Caseine durch Fällung mit Lab oder Mikrofiltration gewonnen. Jollès [37] gibt für β -Casein Molekulargewichte zwischen 18'000 und 25'000 g/mol und einen isoelektrischen Punkt von 4,9 an. Pion [39] beziffert die molare Masse auf 24'184 bis 24'292 g/mol. Bei 209 bis 210 Aminosäuren ergibt sich dabei die in Tabelle 1 gezeigte Zusammensetzung. Weite Verwendung finden die Caseine in der Lebensmittelindustrie (hauptsächlich bei der Käseherstellung), als Bindemittel in Farben und als Fotolack. Für Casein gab es als Caseinleim schon im alten Ägypten Anwendungen [2].

3.1.5.1 Vernetzung von Casein/Vernetzung mit Terephthalsäuredichlorid

Aufgrund seiner relativ einfachen Bio-Verfügbarkeit ist die Vernetzung von Casein schon seit langem bekannt und wird genutzt. So wird zum Beispiel aus der Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd bereits seit 1897 der halbsynthetische Kunststoff Galalith hergestellt [40], mit dem bis in die 1930er Jahre verschiedene Alltagsgegenstände (Knöpfe, Käämme, Schmuck et cetera) produziert wurden.

Frühe Erwähnungen der Vernetzung von Proteinen mit Terephthalsäuredichlorid sind für 1983 in der Patentliteratur zu finden [41] und dienen der Herstellung von Kapseln. Terephthalsäuredichlorid wird großtechnisch in dem in ballistischen Schutzwesten verwendeten Material *Kevlar* eingesetzt. Ähnlich der bei der *Kevlar*-Herstellung ablaufenden Reaktion verbindet das Säuredichlorid bei der Umsetzung mit dem Protein in der Regel die primären Aminogruppen des Proteins.

Ähnlich der bekannten Proteinvernetzung durch Form- und Glutaraldehyd [42] sind die freien Lysin-Amine für eine Vernetzung durch Terephthalsäuredichlorid am einfachsten zugänglich. Die elf bis

zwölf Lysine im Casein entsprechen nach Tabelle 1 circa 5-6% der Aminosäuren des Proteins. Das Prinzip der Vernetzung ist in Abbildung 8 dargestellt.

Erste Vernetzungen von Milchprotein mit Terephthalsäuredichlorid sind ebenfalls bereits seit 1983 bekannt [43]. Inzwischen sind auch Vernetzungen mit anderen Proteinen wie Ovalbumin [44] beschrieben.

Tabelle 1) Zusammensetzung von β -Casein nach [39].

Aminosäure	Anzahl
Alanin	5
Arginin	4-5
Asparaginsäure	9
Glutaminsäure	39-40
Glycin	5
Histidin	6
Isoleucin	10
Leucin	22
<u>Lysin</u>	<u>11-12</u>
Methionin	6
Phenylalanin	9
Prolin	33-34
Serin	15
Threonin	9
Thryptophan	1
Tyrosin	4
Valin	20
gesamt	209 – 210

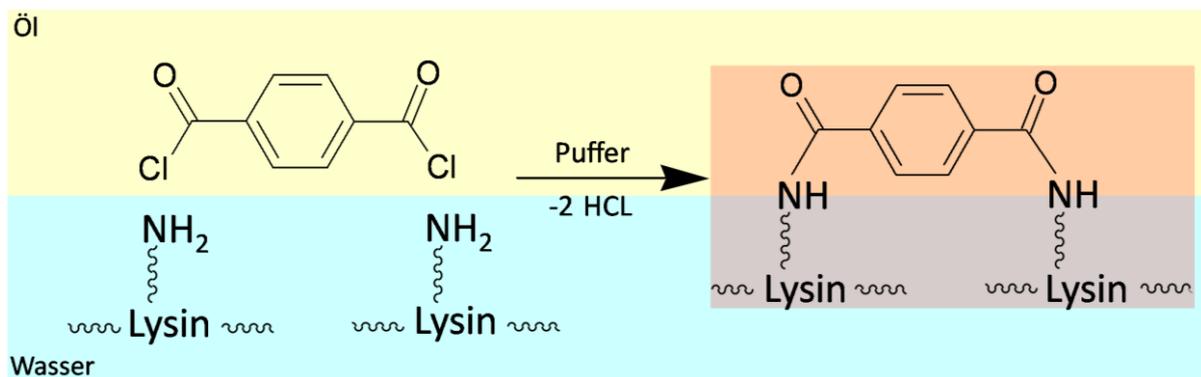


Abbildung 8) Prinzip der Vernetzung des Proteins über die Aminogruppen des Lysins mit Terephthalsäuredichlorid.

3.2 Rheologie

Bei der Rheologie handelt es sich – abgeleitet von Heraklits^e Aussage πάντα ῥεῖ [Alles fließt] – um die Lehre des Fließ- und Verformungsverhaltens von Materie. Eine ausführlichere Zusammenfassung der historischen Entwicklungsschritte dazu ist im Lehrbuch von Thomas Mezger [45]^f zu finden.

^e Heraklit, 520 – 460 v.Chr.

^f Seite 270 ff.

Um die Rheologie besser zu verstehen, hat es sich als nützlich herausgestellt, sich anhand folgend aufgelisteter Phänomene und Beobachtungen einen Überblick über mögliche Eigenschaften zu verschaffen. Auch wenn bei den hier beschriebenen Phänomenen und Modelle nicht unbedingt immer ein direkter Bezug zu den in der Arbeit gewonnen Erkenntnissen offensichtlich sein mag, so dient das Ausführen dieser dem besseren Gesamtverständnis der Rheologie. Die dabei diskutierten Möglichkeiten und Grenzen und führen so zu einem besseren Zugang⁸ zu den hier beschriebenen Erkenntnissen.

3.2.1 Zwei-Platten-Modelle

Als Grundlage zum Verständnis der hier vorgestellten Modelle dient das in Abbildung 9 dargestellte *einfache Zwei-Platten-Modell*. Die in Abbildung 9 gezeigte Scherdeformation des Quaders zeigt die Anwendung dieses Modells. Dabei wird die obere – Fläche A gegenüber der unteren Fläche mit der Kraft F geschert. Geometrisch gesehen wird dabei aus dem Seitenprofil in Form eines Rechtecks ein Parallelogramm.

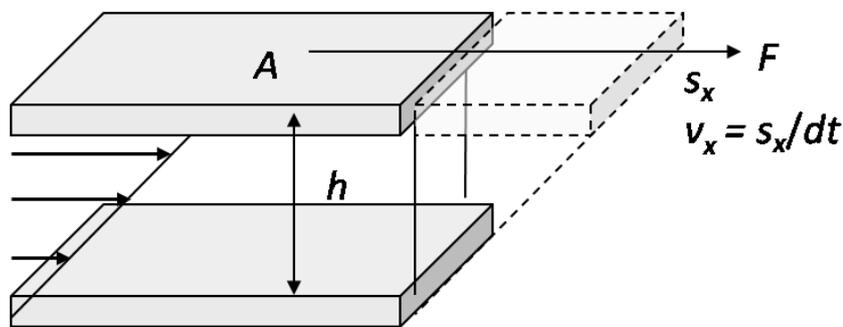


Abbildung 9) Darstellung des einfachen Zwei-Platten-Modells der Scherung nach [45].

Die wichtigsten in Abbildung 9 genannten Definitionen sind folgende:

- a) Die *Schubspannung* σ (je nach Quelle auch als mechanische Spannung τ bezeichnet) ist die Kraft F , die auf eine Fläche A einwirkt. F ist dabei senkrecht zur Flächennormalen. Es gilt:

$$(1) \quad \sigma = \frac{F}{A} \quad \text{mit der Einheit } [\sigma] = \frac{[F]}{[A]} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa}$$

- b) Die *Deformation* γ ist die auf den Plattenabstand h normierte relative Verschiebung s_x der beiden Platten zueinander. Es gilt:

$$(2) \quad \gamma = \frac{s_x}{h} \quad \text{mit der Einheit } [\gamma] = \frac{[s_x]}{[h]} = \frac{\text{m}}{\text{m}} = 1$$

- c) Die *Scherrate* $\dot{\gamma}$ ist die auf den Plattenabstand h normierte relative Geschwindigkeit v_x der beiden Platten zueinander. Als zeitliche Ableitung d/dt der Deformation γ gilt:

$$(3) \quad \dot{\gamma} = \frac{v_x}{h} = \frac{1}{h} \frac{ds_x}{dt} \quad \text{mit der Einheit } [\dot{\gamma}] = \frac{[v_x]}{[h]} = \frac{\text{m/s}}{\text{m}} = \frac{1}{\text{s}}$$

⁸ Über die Betrachtung mit *Tensoren* ist die Rheologie mathematisch besser zugänglich. Aufgrund der dafür nötigen mathematischen Herleitungen wird dies in dieser Arbeit nicht vertieft.

Bei der hier durchgeführten Scherung ergibt sich eine vom Plattenabstand h abhängige Verteilung der relativen Verschiebung s_x . Aufgrund der Normierung auf die Höhe h ist die Deformation γ und die daraus hergeleitete Scherrate $\dot{\gamma}$ dabei konstant^h.

3.2.1.1 Das dynamische Zwei-Platten-Modell

Da oft auch das dynamische Verhalten der Probe von Interesse ist (siehe Kapitel 3.2.5), wird das oben genannte einfache Zwei-Platten-Modell zu dem in Abbildung 10 gezeigten *dynamischen Zwei-Platten-Modell* erweitert. Dazu wird an die (obere) bewegliche Platte ein Oszillator angeschlossen, welcher hier im Modell als rotierende Scheibe dargestellt ist. An diesem Oszillator lassen sich sowohl unterschiedliche Kreisfrequenzen ω als auch unterschiedliche Amplituden $\hat{\gamma}$ einstellen. In Abbildung 10 wird dies durch unterschiedliche Drehgeschwindigkeiten beziehungsweise unterschiedliche Größen der rotierenden Scheibe dargestellt.

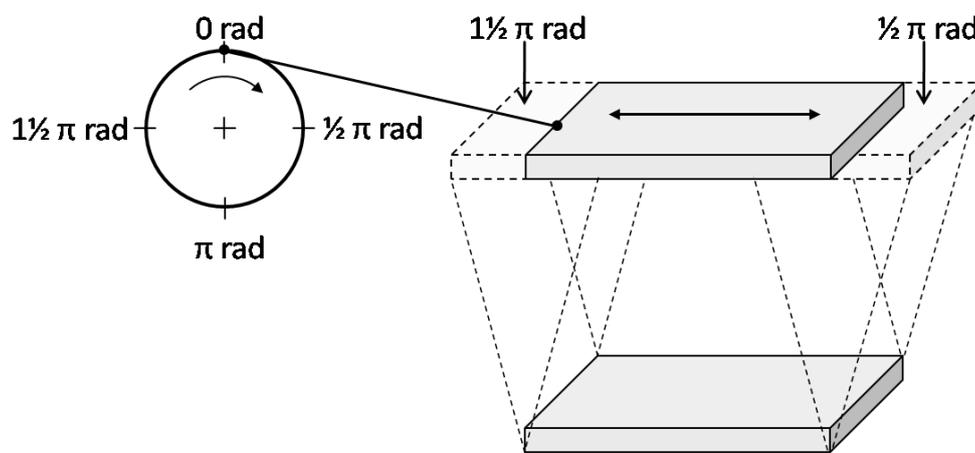


Abbildung 10) Darstellung des dynamischen Zwei-Platten-Modells der Scherung nach [45]; der Rotationswinkel des Oszillators ist aufgrund des üblichen Gebrauchs in der rheologischen Messtechnik in Bogenmaß (rad)ⁱ angegeben; der zugehörige Rotationswinkel des Oszillators ist bei den (rechts und links) ausgelenkten Flächen angegeben.

3.2.2 NEWTON'sches Gesetz

Bei dem nach Isaac Newton^j benannten Sachverhalt handelt es sich um eine ideale Flüssigkeit, bei der die (im Zwei-Platten-Modell definierte) Scherrate $\dot{\gamma}$ über die Viskosität η direkt proportional zur angelegten Schubspannung σ ist. Es gilt diesbezüglich Gleichung (4):

$$(4) \quad \sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Charakteristisch für das Verhalten nach NEWTON ist eine vollständige und dauerhafte Verformung der Probe. Beispiele solcher (*ideal-*) *viskoser* Flüssigkeiten, auf die das NEWTON'sche Gesetz anwendbar ist, sind Wasser und die meisten der bekannten organischen Lösungsmittel.

Im Modell wird das NEWTON'sche Gesetz als Dämpfer dargestellt (Abbildung 11).

^h Anschaulich lässt sich dies mit einem gleichförmig ausgelenkten *Stapel aus Bierdeckeln* beschreiben: Wichtig ist dabei die Bedingung, dass der Stapel *gleichförmig* – also durch ein „anliegendes Lineal“ – ausgelenkt wird.

ⁱ Es gilt: $2\pi \text{ rad} = 360^\circ$

^j Sir Isaac Newton, 1642 – 1727

Über das dynamische Zwei-Platten-Modell ist eine NEWTON'sche Flüssigkeit prinzipiell genauso definiert. Formal ändern sich hierbei die Schubspannung und die Scherrate zu zeitabhängigen Größen und die einfache Viskosität wird durch die *komplexe Viskosität* η^* ersetzt.

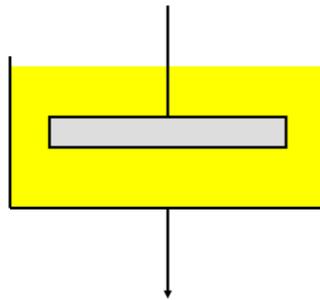


Abbildung 11) Schematisches Modell zum NEWTON'schen Gesetz: der Dämpfer.

3.2.3 HOOKE'sches Gesetz

Neben dem diskutierten (idealen) Verhalten nach NEWTON handelt es sich bei dem Verhalten nach HOOKE^k ebenfalls um ein ideales Verhalten. Das HOOKE'sche Gesetz behandelt den über den Schubmodul G_0 direkt proportionalen Zusammenhang der Schubspannung σ zur Deformation γ . Dabei ist zu beachten, dass diese lineare Gleichung (5) nur im Bereich kleiner Deformationen gilt.

$$(5) \quad \sigma = G_0 \cdot \gamma$$

Wird die Deformation zu groß, tritt eine dauerhafte plastische Verformung ein. Da die mathematischen Beschreibungen dadurch komplizierter werden, wird hier nicht näher darauf eingegangen.

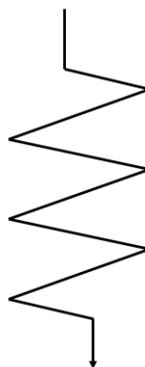


Abbildung 12) Schematisches Modell zum HOOKE'schen Gesetz: die Feder.

Anschaulich entspricht das HOOKE'sche Gesetz einer Feder, mit welcher es letztendlich auch im Modell dargestellt wird (Abbildung 12). Charakteristisch für ein solches (*ideal-*) *elastisches* Verhalten ist eine vollständig reversible und begrenzte Deformation der Probe durch die wirkende Kraft.

^k Sir Robert Hooke, 1635 – 1703

Ein idealisiertes, aber anschauliches Beispiel stellt ein auf dem Boden hüpfender Flummi¹ dar. Weniger anschaulich, dem idealen Verhalten aber näher kommend, ist die auf den Boden fallende Kugel aus (Feder-) Stahl.

Im dynamischen Zwei-Platten-Modell ist das elastische Verhalten prinzipiell genauso definiert. Neben der zeitabhängigen Schubspannung und Deformation gilt hier der *komplexe Schubmodul* G^* .

3.2.4 Viskoelastisches Verhalten – Grundlegende Konzepte

Treten bei einer Probe sowohl viskoses als auch elastisches Verhalten gleichzeitig auf, spricht man von viskoelastischem Verhalten. Durch Einwirkung einer äußeren Kraft wird die Probe teilweise dauerhaft viskos und teilweise elastisch reversibel deformiert. Es lassen sich dazu folgende einfache Modelle benennen:

3.2.4.1 MAXWELL-Modell

Das Modell nach MAXWELL^m beschreibt auf einfache Weise die Eigenschaften viskoelastischer Flüssigkeiten nach der in Abbildung 13 gezeigten Idee, einen Dämpfer und eine Feder in Reihe miteinander zu kombinieren. Bei wirkender Schubspannung erhält nach einer durch die Feder bedingten unmittelbaren, reversiblen Deformation die Probe eine dauerhafte, fließende Verformung: Sobald die der Schubspannung zugrunde liegende Kraft F aufhört zu wirken, relaxiert der elastische Teil der Feder sofort in die Ausgangslage, die viskose Deformation aber bleibt (Abbildung 14).

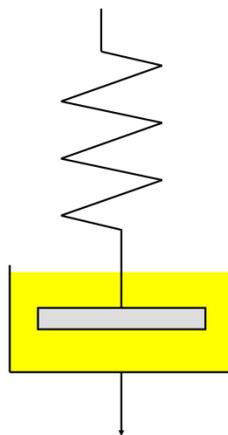


Abbildung 13) Schematisches MAXWELL-Modell: Feder und Dämpfer in Reihe.

Die Gesamtdeformation γ des Systems setzt sich aus den Einzeldeformationen des elastischen und des viskosen Anteils zusammen:

$$(6) \quad \gamma = \gamma_{viskos} + \gamma_{elastisch}$$

Aufgrund Gleichung (3) gilt für die Scherrate

$$(7) \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{viskos} + \dot{\gamma}_{elastisch}$$

Nur die Schubspannung wirkt auf beide Komponenten gleich und ist daher konstant:

¹ Bei einem idealen Verhalten nach HOOKE müsste der Flummi auf seine Ausgangshöhe zurück hüpfen, da aber circa 30% der ursprünglichen Energie über interne Reibungsprozesse dissipieren ist dies nicht der Fall. Damit ist der Flummi ein Beispiel von *viskoelastischem* Verhalten (Kapitel 3.2.4).

^m benannt nach James Clerk Maxwell, 1831 – 1879

$$(8) \quad \sigma = \sigma_{viskos} = \sigma_{elastisc} h$$

Aufgrund der Gleichungen (7) und (8) lässt sich das Verhalten nach MAXWELL vom mathematischen Ansatz mit folgender Differenzialgleichung beschreiben:

$$(9) \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{viskos} + \dot{\gamma}_{elastisc} h = \frac{\tau_{viskos}}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}_{elastisc} h}{G_0} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}}{G_0}$$

Dabei stellt $\dot{\sigma}$ die zeitliche Ableitung der Schubspannung σ dar.

Typischerweise lässt sich ein solches Verhalten bei dem bekannten Spielzeug *Silly Putty* (auch bekannt als *Hüpfende Knete* oder *Hüpf-Knete*) oder einer Stärke-Wasser-Mischung im Massenverhältnis 2:1 veranschaulichen: Eine kurz wirkende Kraft wie beim Werfen auf dem Boden spricht nur die Feder an und resultiert in elastischem Verhalten (*hüpfen*). Die viskosen Eigenschaften machen sich erst bei lang wirkender Kraft wie der Schwerkraft bemerkbar und sorgen bei Ablegen für ein Zerlaufen des Spielzeugs.

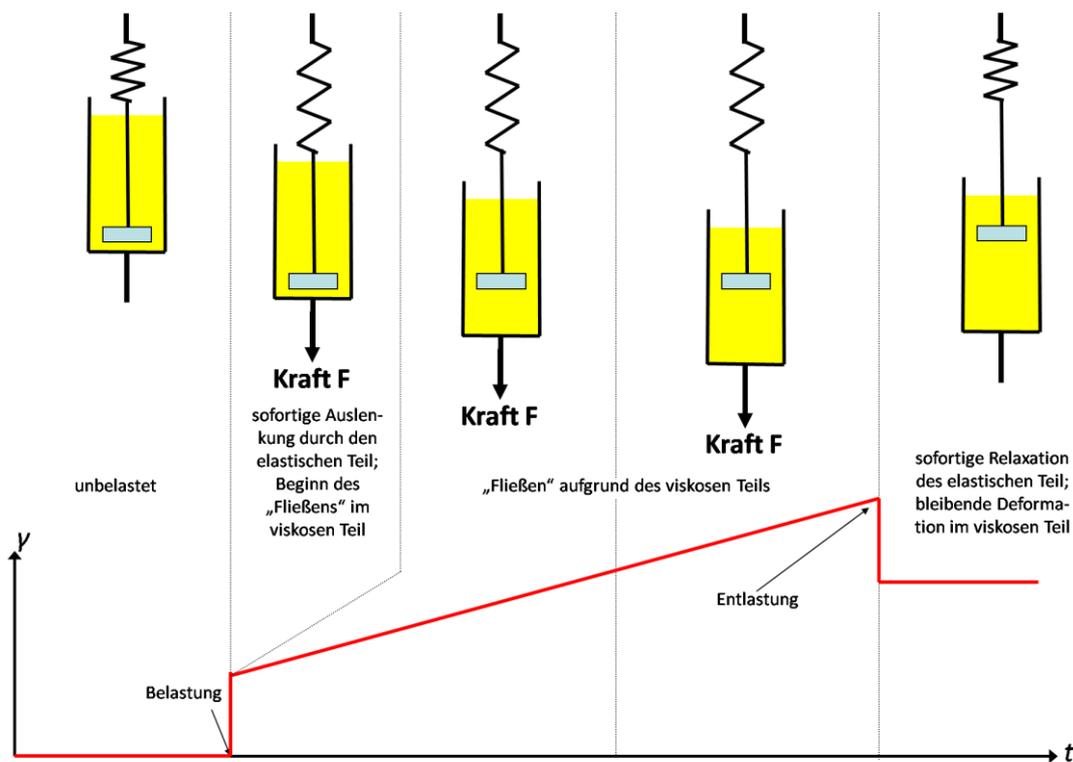


Abbildung 14) MAXWELL-Modell: Deformations-Verhalten unter Be- und Entlastung (schematisch).

3.2.4.2 VOIGT-Modell

Das nach VOIGTⁿ benannte Modell zur Beschreibung viskoelastischer Festkörper ist je nach vorliegender Quelle auch als KELVIN-VOIGT-Modell^o bekannt^p. Bei diesem Modell handelt es sich um eine parallele Kombination aus Feder und Dämpfer (Abbildung 15). Gemäß des in Abbildung 16 gezeigten Be- und Entlastungszyklus wird bei anliegender Kraft die elastische Deformation der Feder jeweils durch den Dämpfer gebremst.

ⁿ Woldemar Voigt, 1850 – 1919

^o William Thomson, erster Baron Kelvin, 1824 – 1907

^p Vergleiche dazu [45] S. 88 ff.

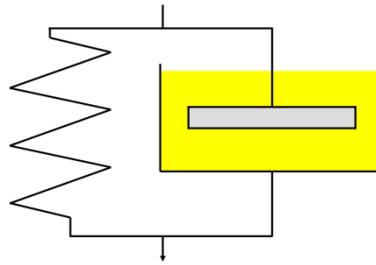


Abbildung 15) Schematisches VOIGT-Modell: Feder und Dämpfer parallel.

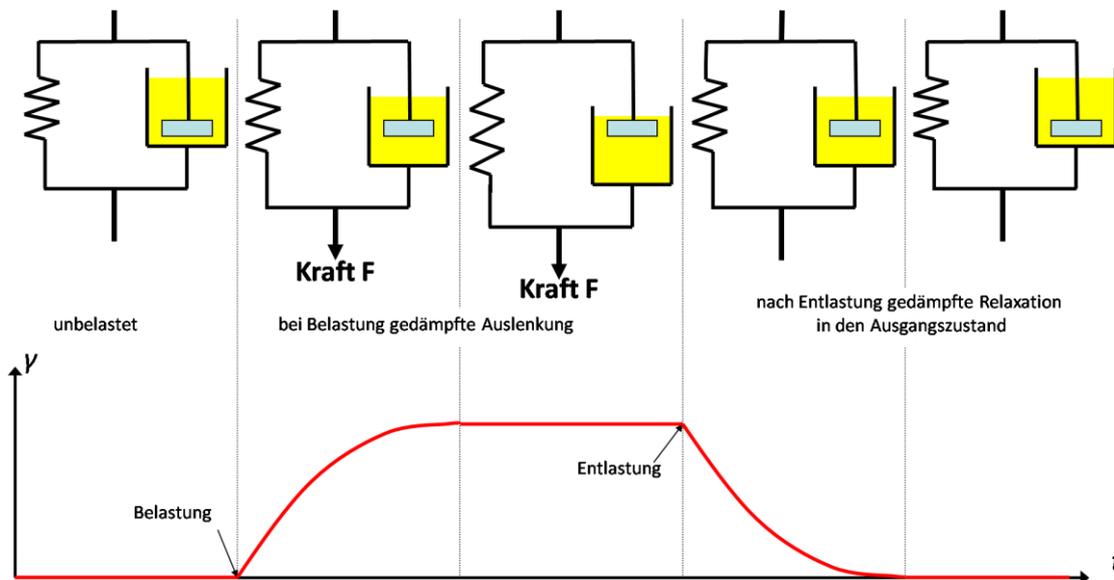


Abbildung 16) VOIGT-Modell: Deformations-Verhalten unter Be- und Entlastung (schematisch).

Die Gesamtdeformation γ des Systems wirkt dabei auf beide Einzeldeformationen des elastischen und des viskosen Anteils jeweils gleich:

$$(10) \quad \gamma = \gamma_{viskos} = \gamma_{elastisch}$$

Für die Scherrate ergibt sich wieder nach Gleichung (3):

$$(11) \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{viskos} = \dot{\gamma}_{elastisch}$$

Im VOIGT-Modell wird die Schubspannung auf beide Komponenten verteilt:

$$(12) \quad \sigma = \sigma_{viskos} + \sigma_{elastisch}$$

Nach den Gleichungen (7) und (8) ergibt sich für das Verhalten nach VOIGT der Ansatz über folgende Differenzialgleichung:

$$(13) \quad \sigma = \sigma_{viskos} + \sigma_{elastisch} = \eta \cdot \dot{\gamma}_{viskos} + G_0 \cdot \gamma_{elastisch}$$

Ein gutes Beispiel eines solchen Systems nach VOIGT ist der Stoßdämpfer im Auto, der die Auslenkungen durch die Unebenheiten beim Fahren gedämpft an das Fahrzeug weitergibt. So wird das für Federn typische anhaltende Schwingen verhindert. Ebenso wirken Vibrationsdämmungs- oder Schall-isolierungsmatten.

3.2.4.3 Weitere Modelle

Neben diesen einfachen Modellen existieren eine große Anzahl weiterer Modelle, deren Beschreibung für das Verständnis dieser Arbeit nicht erforderlich ist. Folgende Beispiele sind dazu genannt:

- Das verallgemeinerte MAXWELL-Modell kombiniert eine unendliche Anzahl einfacher MAXWELL-Modelle parallel miteinander. (Anwendung dazu siehe Kapitel 3.3.3.1.)
- Im verallgemeinerten VOIGT-Modell sind zur Auswertung des *viskoelastischen Kriechens* unendlich viele einzelne VOIGT-Modelle miteinander in Reihe gekoppelt.
- Das BURGERS-Modell⁹ (ebenfalls zur Beschreibung viskoelastischen Kriechens) stellt eine Kombination der MAXWELL- und VOIGT-Modelle in Reihe dar.

3.2.4.4 Bedeutung viskoelastischer Systeme bei der Betrachtung des dynamischen Zwei-Platten-Modells

Bei den mathematischen Betrachtungen viskoelastischer Systeme muss sowohl der viskose als auch der elastische Anteil berücksichtigt werden. Dies wird durch eine Darstellung mit der Menge der komplexen Zahlen \mathbb{C} durchgeführt. Dabei wird der viskose Anteil durch den imaginären Teil und der elastische Anteil durch den realen Teil der komplexen Zahl angegeben. Wie der anschaulichen Darstellung aus Abbildung 17 zu entnehmen ist, sind die dadurch erhaltenen Informationen auch über den Betrag des komplexen Schubmoduls $|G^*|$ und der Phasenverschiebung δ zugänglich.

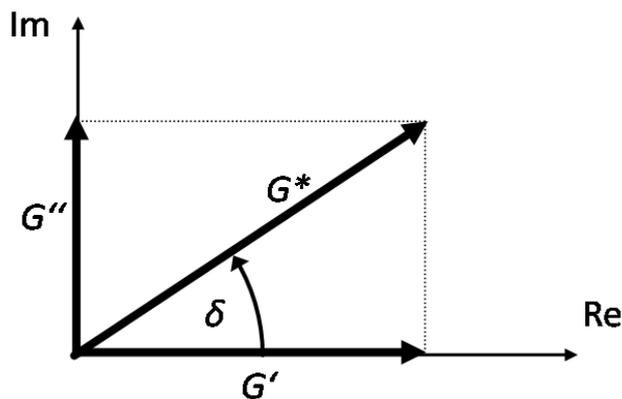


Abbildung 17) Der komplexe Schubmodul G^* wird in den Speichermodul G' (Realteil) und den Verlustmodul G'' (Imaginärteil) zerlegt; alternativ sind die Informationen auch dem Betrag des komplexen Schubmoduls $|G^*|$ und der Phasenverschiebung δ zu entnehmen.

Es lässt sich dazu Gleichung (14) formulieren:

$$(14) \quad G^* = G' + i \cdot G''$$

Es gelten die Gleichungen (15) und (16):

$$(15) \quad |G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

$$(16) \quad \tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Eine Phasenverschiebung $\delta = 0$ rad bewirkt im dynamischen Zwei-Platten-Modell zum Beispiel, dass bei vorgegebener Deformation die resultierende Schubspannung *zeitgleich* anliegt (ideal-elastisches Verhalten), währenddessen eine Phasenverschiebung $\delta = \frac{1}{2} \pi$ rad dafür sorgt, dass die

⁹ Johannes „Jan“ Martinus Burgers, 1895 - 1981

Schubspannung identisch mit der (aus der Deformation mathematisch abgeleiteten) Scherrate verläuft (ideal-viskoses Verhalten)^f. Die Schubspannung ist im Fall des ideal-elastischen Festkörpers also proportional zur Deformation (HOOKE'sches Gesetz) und im Fall der ideal-viskosen Flüssigkeit proportional zur Scherrate (NEWTON'sches Gesetz).

Insgesamt spielt die Phasenverschiebung δ also eine wichtige Rolle: Bei $\delta = 0$ rad besteht der komplexe Schubmodul G^* nur aus seinem Realteil und bei $\delta = \frac{1}{2} \pi$ rad nur aus seinem Imaginärteil. Diese Verhalten beschreiben jeweils den einfachen Fall der HOOKE'schen Feder und der NEWTON'schen Flüssigkeit. Bei viskoelastischen Substanzen liegt δ zwischen 0 rad und $\frac{1}{2} \pi$ rad. Tabelle 2 gibt diesen Zusammenhang wieder.

Tabelle 2) Besondere Werte der Phasenverschiebung δ .

Verhalten	Wert der Phasenverschiebung δ
Ideal-elastisch	$\delta = 0$ rad
viskoelastisch	$0 \text{ rad} < \delta < \frac{1}{2} \pi \text{ rad}$
Ideal-viskos	$\delta = \frac{1}{2} \pi \text{ rad}$

In Gleichung (16) bedeutet ein $\tan \delta < 1$, dass der Speichermodul G' überwiegt und sich die Probe als viskoelastischer Festkörper verhält. Bei einem $\tan \delta > 1$ überwiegt der Verlustmodul G'' und die Probe verhält sich als viskoelastische Flüssigkeit. Im Fall von $\tan \delta = 1$ sind beide Moduln gleich groß und die Probe befindet sich am *Sol-Gel-Übergangspunkt*.

3.2.4.4.1 Mathematische Betrachtung der Phasenverschiebung

Mathematisch ausformuliert heißt der soeben in Kapitel 3.2.4.4 genannte Zusammenhang beispielhaft: Für die vorgegebene, nach Gleichung (17) zeitlich variierte Deformation $\gamma(t)$ gilt der um den allgemeinen Phasenwinkel δ nach Gleichung (18) zeitlich verschobene Verlauf der Schubspannung $\sigma(t)$:

$$(17) \quad \gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Vorgabe durch Gerät})$$

$$(18) \quad \sigma(t) = \hat{\sigma} \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (\text{Antwort durch Probe})$$

mit

$\gamma(t)$: zeitlicher Verlauf der Deformation

$\hat{\gamma}$: maximale Deformation $\gamma(t)$ (Amplitude)

$\sigma(t)$: zeitlicher Verlauf der Schubspannung

$\hat{\sigma}$: maximale Schubspannung $\sigma(t)$ (Amplitude)

δ : Phasenverschiebung

ω : Kreisfrequenz

t : Zeit

Die Spezialfälle der Phasenverschiebung von $\delta = 0$ rad und $\delta = \frac{1}{2} \pi$ rad führen zu:

$$(19) \quad \sigma(t) = \hat{\sigma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{für } \delta = 0 \text{ rad}$$

$$(20) \quad \sigma(t) = \hat{\sigma} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad \text{für } \delta = \frac{1}{2} \pi \text{ rad}$$

^f In Kapitel 8.2, S. 119 ff. [45] befinden sich entsprechende Diagramme, die dies weiter verdeutlichen.

Bei Gleichung (19) ist die Schubspannung proportional zu Vorgabe (HOOKE), während Gleichung (20) die Phasenverschiebung eine Proportionalität zur ersten zeitliche Ableitung der Vorgabe bewirkt (NEWTON).

3.2.4.5 Prinzip zur Berechnung der Moduln aus den Rohdaten der Messung

Um die Bedeutung der rheologischen Moduln besser verständlich zu machen, werden die den Berechnungen zugrunde liegenden Prinzipien erläutert. Wie in Kapitel 3.2.1.1 erwähnt, werden viskoelastische Zusammenhänge in der komplexen Zahlenebene dargestellt. Bekanntermaßen repräsentieren dabei der Speichermodul G' die elastischen und der Verlustmodul G'' die viskosen Eigenschaften. Gemäß dem Ansatz des HOOKE'schen Modells auf die komplexen Zahlen ergibt sich für Gleichung (5) die allgemeine Gleichung (21):

$$(21) \quad G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)}$$

Die Berücksichtigung der Phasenverschiebung δ unterteilt Gleichung (21) über die Gleichungen (22) und (23) in Realteil und Imaginärteil.

$$(22) \quad G' = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \cdot \cos \delta$$

$$(23) \quad G'' = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \cdot \sin \delta$$

mit

G' : Speichermodul

G'' : Verlustmodul

$\hat{\sigma}$: maximale Schubspannung $\sigma(t)$ (Amplitude)

$\hat{\gamma}$: maximale Deformation $\gamma(t)$ (Amplitude)

δ : Phasenverschiebung

3.2.4.5.1 Abhängigkeit von der Vorgabe des Messgeräts

Je nach gewünschter Vorgabe des Messgeräts erhält man als Rohdaten die jeweils um den Phasenwinkel δ verschobene Antwort der Probe:

- Im Fall der Deformationsvorgabe $\gamma(t)$ nach Gleichung (17) ist die Antwort der Schubspannung $\sigma(t)$ bereits im allgemeinen Fall in Gleichung (18) dargestellt. Die Deformation $\gamma(t)$ ist dabei direkt vom Auslenkwinkel α abhängig und die Schubspannung $\sigma(t)$ berechnet sich aus dem gemessenen Drehmoment⁵ M .
- Der in dieser Arbeit weniger relevante Teil der vorgegebenen Schubspannung $\sigma(t)$ mit Messung der Antwort der Deformation $\gamma(t)$ sei zur Vollständigkeit in den Gleichungen (24) und (25) aufgeführt:

$$(24) \quad \sigma(t) = \hat{\sigma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{Vorgabe durch Gerät})$$

$$(25) \quad \gamma(t) = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (\text{Antwort durch Probe})$$

Letztendlich sind dadurch alle zur Auswertung benötigten Parameter ($\hat{\sigma}$, δ oder $\hat{\gamma}$, δ) aus den messtechnisch zeitabhängigen Größen (M , α)⁵ zugänglich. Detailliertere Herleitungen sind wieder im entsprechenden Lehrbuch [45]^r zu finden.

⁵ Zur Berechnung des gemessenen Drehmoments M siehe Gleichung (29) auf Seite 31.

3.2.5 Makroskopische rheologische Unterscheidungen

Neben dem bereits ausführlich diskutierten und mit Beispielen unterlegten idealen Verhalten nach NEWTON (ideal-viskos) und HOOKE (ideal-elastisch) gibt es im Bereich der viskoelastischen Flüssigkeiten folgende Unterscheidungen:

- Sich *dilatant* verhaltende Flüssigkeiten werden durch steigende Wechselwirkungen unter Scherbelastung zähflüssiger^t.
- In *strukturviskosen* Flüssigkeiten sinken die Wechselwirkungen, zum Beispiel aufgrund einer scherinduzierten Ordnung der Moleküle in der Probe. Die Viskosität sinkt mit steigender Scherrate auf ein Plateau.
- Das *rheopexe* Verhalten ist dem dilatanten ähnlich, nur erfolgt hier das Steigen der Viskosität nicht ausschließlich durch die Scherung, sondern ist zusätzlich auch von der Zeit abhängig. Die Scherbelastung muss also eine gewisse Zeit lang andauern, damit die erst durch verzögert ablaufenden Umlagerungsprozesse induzierte Zunahme der Viskosität eintreten kann.
- Ebenfalls durch eine zeitliche Verzögerung wirkt die scherinduzierte Viskositätsabnahme *thixotroper* Prozesse.

3.2.5.1 Plastisches Verhalten / Fließgrenze

Bei dem sogenannten *plastischen Verhalten* handelt es sich gemäß der Deutschen Industrienorm [46] um ein „rheologisches Verhalten [welches] durch eine *Fließgrenze* gekennzeichnet ist“. Im Weiteren schreibt dieselbe Norm (in einem anderen Abschnitt) [47] dazu: „*Plastizität* ist die Fähigkeit eines Stoffes, nur oberhalb der *Fließgrenze* bleibende Deformationen anzunehmen (zu fließen). Unterhalb der *Fließgrenze* treten keine oder nur elastische Deformationen auf.“ „Ein deformierbarer Stoff heißt *plastisch*, wenn er sich im unteren Schubspannungsbereich wie ein starrer, elastischer oder viskoelastischer Festkörper verhält, in einem oberen Schubspannungsbereich dagegen wie eine Flüssigkeit verhält. Die Schubspannung, bei der dieser Übergang stattfindet, wird als *Fließgrenze* (auch *Fließspannung*) bezeichnet.“

Zusammenfassend bewirkt beim plastischen Verhalten das Überschreiten einer bestimmten Schubspannung (Fließgrenze) eine dauerhafte Verformung.

Zu den Möglichkeiten der Erklärung dieser Phänomene zählen zum einen das ST.VENANT-Modell^u, bei dem von Reibungselementen ausgegangen wird. Dabei muss die Haftreibung erst durch die Scherkraft überwunden werden, um sich dann einfacher mit der Gleitreibung (gebremst) bewegen zu können.

Das BINGHAM-Modell^v beschreibt eine Unterscheidung zwischen dem *plastisch-steifem* oder auch *unelastischem* Verhalten unterhalb der Fließgrenze und dem Übergang vom *plastischen Fließen* zum *viskosen Fließen* an der Fließgrenze. Diese bei hohen Scherbelastungen dauerhafte Verformung ist auch als *viskoplastisch* oder *plastisch-viskos* bekannt.

Das PRANDTL-Modell^w und das PRANDTL-REUß-Modell^x gehen von einem Verhalten aus, das sich nach aktuellen Definitionen am besten als das einer viskoelastischen Flüssigkeit beschreiben lässt. Dabei

^t Bei der Stärke-Wasser-Mischung geht dies so weit, dass es möglich ist, darauf zu laufen:

<http://www.youtube.com/watch?v=f2XQ97XHjVw&feature=related> [zuletzt gesichtet am 24. Februar 2010]

^u nach Adhémar Jean Claude Barré de Saint-Venant, 1797 – 1886

^v nach Eugene Cook Bingham, 1878 – 1945

^w nach Ludwig Prandtl, 1840 – 1896

^x vermutlich zusätzlich nach Ferdinand Friedrich von Reuß (1778 – 1852) mit benannt

tritt nach der sogenannten *elastoplastischen*, *elastisch-plastischen* beziehungsweise *plasto-elastischen* Verformung wieder eine Rückdeformation in Höhe des rein elastischen Anteils ein. Das nächste Modell ist unter dem Namen des erweiterten BINGHAM-Modells bekannt und geht von einem idealen HOOKE'schen Verhalten bei niedriger Scherbelastung aus, welches nach Überschreiten der Fließgrenze ein Reibungsverhalten nach ST.VENANT aufzeigt. Die aktuellen Definitionen unterscheiden dabei die Fälle der viskoelastischen Flüssigkeit bei teilweiser Rückdeformation und des viskoelastischen Festkörpers bei vollständiger Rückdeformation^y.

Anschaulichstes Beispiel einer solchen plastischen Deformationen ist die Kaltumformung von Metallen (*Tiefziehen*): Unterhalb der zur dauerhaften Deformation nötigen Schubspannung verhält sich ein Metall nach der HOOKE'schen Feder ideal-elastisch, oberhalb dieser Grenze wird das Fließen in technisch vielfältig eingesetzten Kaltumformprozessen zur Gestaltung von Werkstücken genutzt.

Ausführlichere und tiefergehende Informationen zum Thema Plastizität mit detaillierten Literaturangaben sind in [45]^z zu finden. In Allgemeinen wird bei plastischen Verformungen eine inhomogene Verteilung der Deformationen beziehungsweise Scherraten im Scherspalt angenommen. Den Ansatz über die Kaltumformung von Metallen (*Tiefziehen*) vertieft Lämples Werkstoffkunde-Lehrbuch [48].

3.3 Rheologische Messtechnik

Ziel rheologischer Messungen ist es, Proben den eben aufgeführten Modellen zugänglich zu machen, um dadurch das Verständnis über die Probe und/oder das Modell zu erhöhen.

3.3.1 Das Oszillationsrheometer

Abgesehen von den einfachen Viskosimetern, mit denen über verschiedene theoretische Ansätze ausschließlich die Viskosität bestimmbar ist (dazu mehr in Kapitel 3.3.4), existieren mit den *Oszillationsrheometern* Messgeräte, mit denen Proben nach Vorgabe des dynamischen Zwei-Platten-Modells, also mit variabler Amplitude und/oder Frequenz, untersucht werden können.

Da die meisten der Oszillationsrheometer auch als *Rotationsrheometer* (Rotationsviskosimeter) arbeiten können, ist bei konstanter Scherung auch das einfache Zwei-Platten-Modell anwendbar. Aufgrund der messtechnischen Möglichkeiten und der daraus erhältlichen Informationen werden die Messungen im Betrieb als Rotationsrheometer häufig auch mit *variierender* Scherrate durchgeführt.

3.3.1.1 Die COUETTE-Geometrie

Neben den ebenfalls weitverbreiteten zur Probenaufnahme dienenden Geometrien *Kegel-Platte* und *Platte-Platte* ist für diese Arbeit die sogenannte COUETTE-Geometrie^{aa} von besonderem Interesse. Bei der COUETTE-Geometrie handelt es sich um einen an den Drehmomentaufnehmer des Rheometers angeschlossenen oft als Stempel bezeichneten Zylinder (in Abbildung 18 oben), der sich in dem an den Motor angeschlossenen Becher (in Abbildung 18 unten) befindet. Das typische, vertiefte Bodenprofil des abgebildeten COUETTE-Stempels dient über die darin eingefangene Luft zur Reibungsminimierung (um dadurch nicht zusätzlich dabei als Platte-Platte-Geometrie zu wirken; vergleiche dazu auch Lehrbuch [45]).

^y Die für die Übergänge benötigte Zeit spielt in dieser Betrachtung keine Rolle.

^z Kapitel 3.3.4.3d, S. 50 ff.

^{aa} nach Maurice Marie Alfred Couette, 1858 – 1943

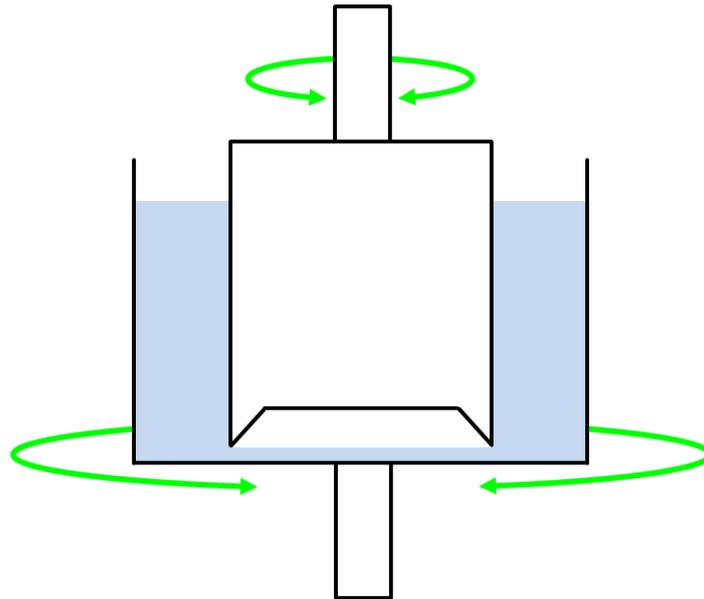


Abbildung 18) Prinzip der COUETTE-Geometrie am Oszillationsrheometer, der Becher (unten) wird durch den Motor in vorgegebenen Schwingungen versetzt und überträgt diese – von den genauen Eigenschaften der Probe abhängig – auf den am Drehmomentaufnehmer befindlichen Zylinder-Stempel (oben).

Im Gegensatz dazu arbeiten auf dem SEARLE-Prinzip^{bb} basierende Rheometer dahingehend, dass der Becher fest ist und der Stempel sowohl als Oszillator wie auch als Drehmomentaufnehmer wirkt. Aufgrund der dabei schneller auftretenden sogenannten TAYLOR-Wirbel^{cc} werden in der akademischen Forschung gerne nach dem COUETTE-Prinzip arbeitende Rheometer verwendet – trotz ihrer aufwendigeren und damit kostenintensiveren Konstruktion.

3.3.1.2 Die zweidimensionale COUETTE-Geometrie

Um die aus rheologischen Messungen erhaltbaren Informationen nicht nur für Messungen der Volumenphase einer Probe nutzen zu können, hat sich die zweidimensionale COUETTE-Geometrie etabliert. Beispiele dazu sind in verschiedenen Literaturstellen [7,32,49] zu finden. Die Form des Doppelkegels hat sich dabei auch bei den viel empfindlicheren Messungen mit dem Torsionspendel [50] bewährt. Mit Hilfe dieser zweidimensionalen Messmethode sind die rheologischen Eigenschaften von Flächen, wie zum Beispiel an der Phasengrenze von Öl zu Wasser entstehende Netzwerke, zugänglich.

Der experimentelle Aufbau und Ablauf ist dem der dreidimensionalen COUETTE-Messungen ähnlich und muss prinzipiell nur in wenigen Punkten angepasst werden:

- a) Nach Positionieren des Doppelkegels *in* der zu messenden Fläche muss unterhalb des Kegels noch ausreichend Volumen zur Verfügung stehen, damit dieser nicht als Kegel-Platte-Geometrie wirken kann (siehe wieder Lehrbuch [45]).
- b) Die Höhe des Zylinders muss in der entsprechenden Auswerte-Software angepasst werden.^{dd} Abschließend dazu sind die Einheiten in den gemessenen beziehungsweise berechneten Werten um die Dimension zu korrigieren.

^{bb} wahrscheinlich benannt nach George Frederick Charles Searle, 1864 – 1954

^{cc} benannt nach Geoffrey Ingram Taylor, 1889 – 1975

^{dd} Üblicherweise wird die Höhe dazu auf 1000 mm gesetzt. Die so erhaltene Basiseinheit ermöglicht es, durch Kürzen entfallen zu können. Um Artefakte in den geräteinternen Berechnungen zu vermeiden ist es aber bei bestimmten Tests (*Frequency-Sweep-Test*) nötig, einen anderen Wert (0,1 mm) dafür zu nehmen und später die Ergebnisse entsprechend zu korrigieren ($\cdot 10^{-4}$).

- c) Üblicherweise werden die Moduln nicht mehr als dreidimensionaler Speicher- und Verlustmodul G' und G'' sondern als zweidimensionaler Speicher- und Verlustmodul μ' und μ'' angegeben. Verallgemeinert wird dabei aus jedem dreidimensionalen Modul G der entsprechende zweidimensionale Modul μ .

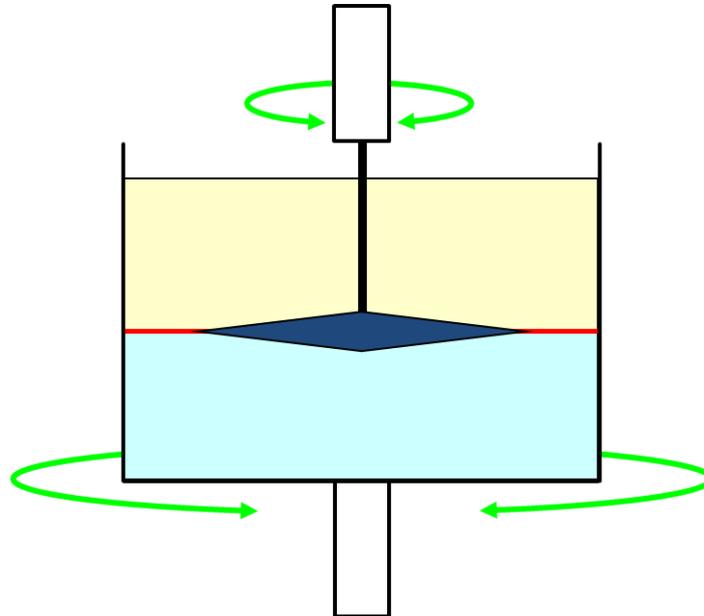


Abbildung 19) Prinzip der zweidimensionalen COUETTE-Geometrie; der Zylinderstempel wird dabei gegen einen doppelkegelförmigen Stempel ausgetauscht, der genau in der zu messenden Fläche positioniert wird.

3.3.1.3 Genormte Vorgaben zu COUETTE

In den internationalen [51] und nationalen Normen [52] wird nach Gleichung (26) für COUETTE-Geometrien ein Verhältnis des inneren (Stempel-) Radius r_i zum äußeren (Becher-) Radius r_a von mindestens 0,92 empfohlen. Dies ist in der für die zur theoretischen Auswertung benötigte homogene Deformations- beziehungsweise Scherratenverteilung begründet. (Vergleiche dazu Fußnote h des einfachen Zwei-Platten-Modells auf Seite 16.)

(26) Durch Norm empfohlenes Verhältnis:
$$\frac{r_i}{r_a} \geq 0,92$$

Das Verhältnis r_i/r_a bei der genutzten zweidimensionalen COUETTE-Geometrie beträgt hier circa 0,7 und liegt damit unterhalb des in der Norm empfohlenen Wertes (Gleichung (27)). Die daraus resultierende, nicht gleichförmige Deformationsverteilung ist in Abbildung 21 beispielhaft gezeigt und wird an entsprechender Stelle (Kapitel 3.3.2) näher diskutiert.

(27) In Messungen verwendetes Verhältnis:
$$\frac{r_i}{r_a} \approx 0,7 < 0,92$$

Trotz dieser Abweichung hat sich der hier genutzte Aufbau der zweidimensionalen COUETTE-Messzelle bewährt und deshalb im Forschungsbetrieb etabliert (siehe beispielsweise dazu wieder [7,32,49]).

Insgesamt bietet dieses Radienverhältnis für die hier vorgestellte, neu entwickelte Apparatur (2D-COUETTE-Folding-Cell, Kapitel 4.2.5) dennoch mitentscheidende Vorteile: Aufgrund dieses Verhältnisses ist der entstehende Kreisring der Probe breiter als es nach der Norm möglich wäre.

Somit können die Bildaufnahmen der neuen Apparatur mehr Informationen liefern – es gibt so mehr Möglichkeiten, die Falten zu erkennen.

Im Weiteren ist mit dem vom Messgerät vorgegebenen kleinsten relativen Auslenkwinkel α'_{min} so eine feinere Auflösung der Deformation möglich: Bei gleichem relativen Auslenkwinkel α'_{min} wird die relative Verschiebung s_x (Abbildung 20) am inneren Radius mit größerem Radienverhältnis r_i/r_a größer. Der Abstand h des Scherspalt es wird dabei in stärkerem Maße kleiner. Die nach Gleichung (3) als Quotient definierte Deformation γ ist dadurch bei dem kleineren Radienverhältnis auch kleiner. (Aufgrund der anschaulichen Darstellung in Abbildung 20 werden hier keine genaueren mathematischer Betrachtungen dazu durchgeführt.) Da die zweidimensional untersuchten Netzwerke tendenziell nur kleine Deformationen aufnehmen können, ist diese feinere Auslösung wiederum im Sinne des Informationsgewinns und daher muss diese suboptimale Scherverteilung in Kauf genommen werden: Es kann so die Auflösung in der Deformation γ erhöht werden^{ee}.

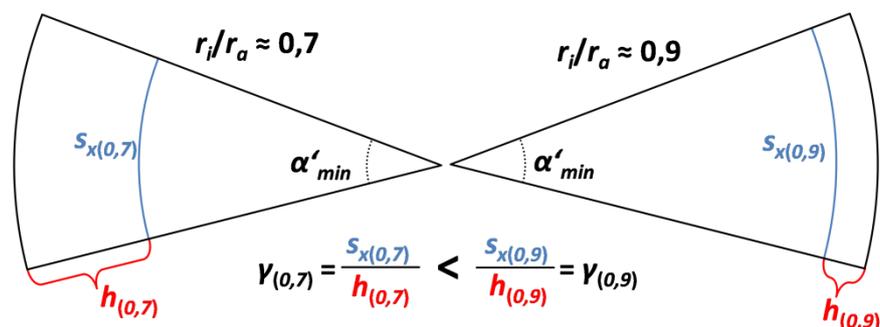


Abbildung 20) Anschauliche Darstellung, warum ein *kleines* Radienverhältnis r_i/r_a bei gleichem (kleinsten) Auslenkwinkel α'_{min} zu *kleineren* Deformationen γ führt. Dies bedeutet eine feinere Auflösung der messbaren Deformation γ .

3.3.1.4 Durchführbare Tests

Mit den Oszillationsrheometern sind neben den bereits erwähnten Rotationstests (mit und ohne variierender Scherrate) dynamische Oszillationstests möglich. Die wichtigsten sind im Folgenden aufgelistet.

3.3.1.4.1 Time-Sweep-Test

Beim *Time-Sweep-Test* hat die Oszillations-Vorgabe des Geräts eine konstante Kreisfrequenz ω und eine konstante Amplitude $\hat{\gamma}$. Dieser Test dient dazu, den zeitlichen Fortschritt einer Reaktion zu beobachten.

Für eine gute Auflösung bei diesem Test sollte die Amplitude $\hat{\gamma}$ möglichst groß gewählt werden, aufgrund der im *Strain-Sweep-Test* erläuterten Sachverhalte darf $\hat{\gamma}$ insbesondere bei sich noch bildenden und daher schwachen Netzwerken jedoch nicht zu groß gewählt werden.

3.3.1.4.2 Frequency-Sweep-Test

Beim *Frequency-Sweep-Test* wird (bei konstanter Amplitude $\hat{\gamma}$) die Oszillationsfrequenz ω variiert. Die so gewonnenen Informationen geben in der Regel Aufschluss auf die Art (dauerhaft oder temporär) und Stärke des vorhandenen Netzwerks. Der *Frequency-Sweep-Test* stellt damit eine der wichtigsten Methoden der rheologischen Charakterisierung von Netzwerken dar.

^{ee} Wie aus Tabelle 3 (Seite 36) ersichtlich ist, reicht diese erhöhte Auflösung immer nicht aus, um die kleinsten am Rheometer messbaren Deformationen auch mit der *2D-COUETTE-Folding-Cell* umzusetzen.

Viele permanente Netzwerke zeigen zum Beispiel im Bereich tiefer Frequenzen ein Plateau im Speichermodul G' . Über den Ansatz der Theorien der Kautschukelastizität nach Flory [53] und Ferry [54] ergibt sich so aus dem Plateau-Wert von $G'_{plateau}$ über Gleichung (28) die sogenannte Vernetzungsdichte ν_D :

$$(28) \quad G'_{plateau} = \nu_D \cdot k \cdot T$$

mit

- ν_D : Vernetzungsdichte
- k : BOLTZMANN-Konstante^{ff}
- T : absoluter Temperatur

Wenn der *Frequency-Sweep*-Test bei hohen Frequenzen beginnt, sind schnell viele Daten verfügbar. Die bei den hohen Scherraten entstehenden Wirbel können sich dabei bis zu niedrigen Frequenzen halten und daher die Messung über einen größeren Frequenzbereich beeinflussen. Falls also keine Notwendigkeit besteht, innerhalb kurzer Zeit nach Beginn der Messung viele Daten zu erhalten, so empfiehlt es sich, die Messung mit den kleinen Frequenzen zu beginnen. Ein solcher Fall liegt beispielsweise vor, wenn mit keinen weiteren Veränderungen der Probe durch chemische Reaktionen gerechnet werden muss.

3.3.1.4.3 Strain-Sweep-Test

Im Gegensatz zum zuletzt genannten Test wird beim *Strain-Sweep*-Test (bei konstanter Oszillationsfrequenz ω) die Amplitude $\hat{\gamma}$ variiert. Dieser Test hat die Aufgabe, die Grenze des sogenannten *linear-viskoelastischen Bereichs* (*LVE-B*) festzustellen. Das ist dahingehend relevant, dass eine Messung innerhalb dieses Bereiches erfolgen soll: Neben den bisher vorgestellten einfachen Modellen setzen auch die meisten weiteren den linear-viskoelastischen Bereich als theoretische Grundlage voraus. Für das Verständnis des linear-viskoelastischen Bereichs ist anschaulich gesehen HOOKE's Feder entscheidend: Sobald hier, wie bei der Feder eines Kugelschreibers, der linear-elastische Bereich überschritten ist, sind die resultierenden Verhalten nicht mehr ohne weiteres mathematisch zu beschreiben. Oft geht daraus auch eine dauerhafte, plastische Verformung mit einher.

Definiert ist die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs als diejenige größte Deformation, ab der die Plateaus des Speicher- und Verlustmoduls abfallen.

Das Verständnis des Verhaltens oberhalb dieser Grenze reicht momentan noch nicht für übergreifend anwendbare Theorien und wird daher hier nicht weiter verfolgt.

3.3.1.4.4 Relaxationstest

Der rheologische Relaxationstest ist kein *Oszillationstest*. Es wird dabei in einem statischen Zustand die Relaxation der Probe beobachtet. Dazu wird die Probe auf die gewünschte Deformation γ ausgelenkt und innerhalb voreingestellter Zeiten der Wert des Relaxationsmoduls $G(t)$ gemessen. Zum einen kann aus diesen Daten die Zeit bestimmt werden, welche die viskoelastische Probe für eine vollständige Relaxation benötigt (Relaxationszeit). Zum anderen können aus dem zeitlichen Verlauf eines Moduls über eine entsprechende FOURIER-Transformation^{gg} die frequenzabhängigen Speicher- und Verlustmoduln berechnet werden, wenn diese ansonsten messtechnisch bei nicht oder nur schwer zugänglichen tiefen Frequenzen liegen.

^{ff} nach Ludwig Boltzmann, 1844 – 1906; $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J/K

^{gg} nach Jean Baptiste Joseph Fourier, 1768 – 1830

3.3.2 Radien- und Winkelabhängiges Deformationsverhalten

Analog der aus Lehrbüchern bekannten Berechnung [21,45] der radienabhängigen Scherratenverteilung in dreidimensionalen COUETTE-Geometrien lässt sich wie im Folgenden gezeigt auf zweidimensionalen COUETTE-Geometrien anwenden. Dabei ist zu beachten, dass die Länge L der dreidimensionalen Geometrie entfällt und die Schubspannung daher nicht mehr auf eine Fläche, sondern auf eine *Linie* wirkt und sich somit die Einheiten der Schubspannung auch von $[\text{N/m}^2]$ zu $[\text{N/m}]$ ändern.

3.3.2.1 Grundlegende Herleitungen

Aus der zur Berechnung des Drehmoments bekannten Gleichung (29) ergeben sich für die *eindimensionale* Schubspannung $\sigma_{2D\text{-COUETTE}}$ $[\text{N/m}]$ aus dem Drehmoment M am Radius r Gleichungen (30). Zur besseren Übersichtlichkeit wird weiterhin σ anstelle von $\sigma_{2D\text{-COUETTE}}$ verwendet.

$$(29) \quad M = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma$$

$$(30a) \quad \sigma = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot r^2}$$

beziehungsweise

$$(30b) \quad r = \sqrt{\frac{M}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{\sigma}} = \sqrt{\frac{M}{2 \cdot \pi}} \cdot \sigma^{-\frac{1}{2}}$$

Gleichung (30b) nach σ differenziert ergibt

$$(31) \quad \frac{dr}{d\sigma} = \sqrt{\frac{M}{2 \cdot \pi}} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \sigma^{-\frac{3}{2}}$$

Mit Gleichung (29) in Gleichung (31) eingesetzt erfolgt wiederum

$$(32a) \quad \frac{dr}{d\sigma} = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma}{2 \cdot \pi}} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \sigma^{-\frac{3}{2}} = -\sqrt{\frac{r^2 \cdot \sigma}{4}} \cdot \sigma^{-\frac{3}{2}} = \frac{-r}{2\sigma}$$

beziehungsweise

$$(32b) \quad \frac{dr}{r} = \frac{-d\sigma}{2\sigma}$$

Vorgegeben sei der Deformationswinkel α $[\text{°}]$ des inneren Rotors, welcher nach Gleichung (33) in den Winkel Φ $[\text{rad}]$ transformiert wird:

$$(33) \quad \Phi = \frac{\pi}{180} \cdot \alpha$$

Aus der Verschiebung $s(r)$

$$(34) \quad s(r) = r \cdot \Phi$$

erhält man durch Differenzieren

$$(35) \quad \frac{d}{dr} s(r) = r \cdot \left(\frac{d}{dr} \Phi\right) + \Phi$$

Der Winkel Φ bewirkt nur eine Translation, so dass sich für die relevante Deformation Gleichung (36) ergibt:

$$(36) \quad \frac{d}{dr}s(r) = r \cdot \left(\frac{d}{dr}\Phi\right)$$

Die Scherdeformation γ berechnet sich nach Gleichung (37), welche nach den obigen Gleichungen letztendlich eine Funktion $f(\sigma)$ der Schubspannung σ ist:

$$(37) \quad \gamma = \frac{-ds(r)}{dr} = -r \cdot \frac{d\Phi}{dr} = f(\sigma)$$

Umgeformt ergibt sich daraus

$$(38) \quad d\Phi = \frac{-dr}{r} \cdot f(\sigma)$$

Durch anschließendes Einsetzen von (32b) in (38) erhält man

$$(39) \quad d\Phi = \frac{d\sigma}{2 \cdot \sigma} \cdot f(\sigma) = \frac{1}{2} \cdot d \ln \sigma \cdot f(\sigma)$$

Integrieren der Gleichung (39) von 0 bis Φ und von der inneren Schubspannung σ_i bis zur äußeren Schubspannung σ_a führt zu Gleichung (40). Letztere ergibt (teilweise) gelöst Gleichung (41b):

$$(40) \quad \int_{\Phi}^0 1 d\Phi = \frac{1}{2} \cdot \int_{\sigma_i}^{\sigma_a} \frac{f(\sigma)}{\sigma} d\sigma$$

$$(41a) \quad 0 - \Phi = \frac{1}{2} \cdot \int_{\sigma_i}^{\sigma_a} \frac{f(\sigma)}{\sigma} d\sigma$$

$$(41b) \quad \Phi = -\frac{1}{2} \cdot \int_{\sigma_i}^{\sigma_a} \frac{f(\sigma)}{\sigma} d\sigma$$

Die vollständige Lösung des Integrals in Gleichung (41b) hängt von der Funktion $f(\sigma)$ ab. Für einen HOOKE'schen Festkörper nach Gleichung (42) ergibt sich aus Gleichung (41b) Gleichung (43):

$$(42) \quad \gamma = \frac{\sigma}{G_0}$$

mit

G_0 : Schubmodul (entspricht der HOOKE'schen Federkonstante)

γ : Deformation

σ : Schubspannung

$$(43) \quad \Phi = -\frac{1}{2} \cdot \int_{\sigma_i}^{\sigma_a} \frac{\sigma}{G_0} \frac{1}{\sigma} d\sigma = -\frac{1}{2 \cdot G_0} \cdot \int_{\sigma_i}^{\sigma_a} 1 d\sigma = -\frac{1}{2 \cdot G_0} \cdot (\sigma_i - \sigma_a)$$

Mit Gleichung (30a) eingesetzt folgt dann:

$$(44) \quad \Phi = -\frac{1}{2 \cdot G_0} \cdot \left(\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot r_i^2} - \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot r_a^2} \right)$$

Umgeformt ergibt sich daraus Gleichung (45) als Beziehung zwischen dem Drehmoment M und dem Auslenkwinkel Φ :

$$(45) \quad \Phi = -\frac{M}{4 \cdot \pi \cdot G_0} \cdot \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2} \right)$$

3.3.2.2 Deformation am inneren Rotor

Ausgehend von den Gleichungen (42) und (43) ergibt sich

$$(46) \quad 2 \cdot \Phi = \frac{1}{G_0} \cdot (\sigma_i - \sigma_a) = \frac{\sigma_i}{G_0} \cdot \left(1 - \frac{\sigma_a}{\sigma_i}\right)$$

In Bezug auf Gleichung (30a) gilt (47c):

$$(47a) \quad \sigma_i = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot r_i^2}$$

$$(47b) \quad \sigma_a = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot r_a^2}$$

$$(47c) \quad \frac{\sigma_a}{\sigma_i} = \frac{r_i^2}{r_a^2}$$

Aus (46) und (47c) folgt

$$(48) \quad 2 \cdot \Phi = \gamma \cdot \left(1 - \frac{\sigma_a}{\sigma_i}\right) = \gamma \cdot \left(1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}\right)$$

Letztendlich berechnet sich die innere Scherdeformation γ_i gemäß folgenden Umformungen nach Gleichung (49b):

$$(49a) \quad \gamma_i = \frac{2 \cdot \Phi}{1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}}$$

$$(49b) \quad \gamma_i = \frac{2 \cdot \Phi \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2}$$

Für $\gamma_i(\alpha)$ ergibt sich nach (33) folgender Term für die Deformation am inneren Rotor:

$$(50) \quad \gamma_i = \frac{2 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot r_a^2}{180 \cdot (r_a^2 - r_i^2)}$$

3.3.2.3 Deformation am äußeren Zylinder

Für die Deformation am äußeren Rand gilt Gleichung (51b) beziehungsweise Gleichung (52):

$$(51a) \quad \gamma_a = \frac{2 \cdot \Phi}{1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}} - 2 \cdot \Phi = 2 \cdot \Phi \cdot \left(\frac{1}{1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}} - 1\right) = 2 \cdot \Phi \cdot \left(\frac{1}{1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}} - \frac{1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}}{1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}}\right) = \left(\frac{2 \cdot \Phi \cdot \frac{r_i^2}{r_a^2}}{1 - \frac{r_i^2}{r_a^2}}\right) = \frac{2 \cdot \Phi}{\frac{r_a^2}{r_i^2} - 1}$$

$$(51b) \quad \gamma_a = \frac{2 \cdot \Phi \cdot r_i^2}{r_a^2 - r_i^2}$$

$$(52) \quad \gamma_a = \frac{2 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot r_i^2}{180 \cdot (r_a^2 - r_i^2)}$$

3.3.2.4 Deformation an beliebigem Radius

Die zu jedem beliebigen Radius (zwischen r_i und r_a) wirkende Deformation wird durch die Gleichungen (54) berechnet.

$$(53) \quad \gamma = \frac{1}{r^2} \cdot 2 \cdot \Phi \cdot \frac{r_i^2 \cdot r_a^2}{r_a^2 - r_i^2}$$

$$(54a) \quad \gamma(\Phi, r) = \frac{\Phi \cdot r_i^2 \cdot r_a^2}{(r_a^2 - r_i^2) \cdot r^2}$$

$$(54b) \quad \gamma(\alpha, r) = \frac{2 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot r_i^2 \cdot r_a^2}{180^\circ \cdot (r_a^2 - r_i^2) \cdot r^2}$$

Abbildung 21 gibt die in Gleichung (54b) gezeigte Beziehung beispielhaft für den Winkel $\alpha = 15^\circ$ wieder. Hervorzuheben sei hierbei, dass die äußere Deformation mit $\gamma_a(42,6 \text{ mm}; 15^\circ) \approx 55\%$ mehr als doppelt so hoch ist wie innere Deformation mit $\gamma_i(30,0 \text{ mm}; 15^\circ) \approx 27\%$. Gemäß dem in Gleichung (58) gezeigten Zusammenhang gilt dieser Faktor sogar für alle Werte von α .

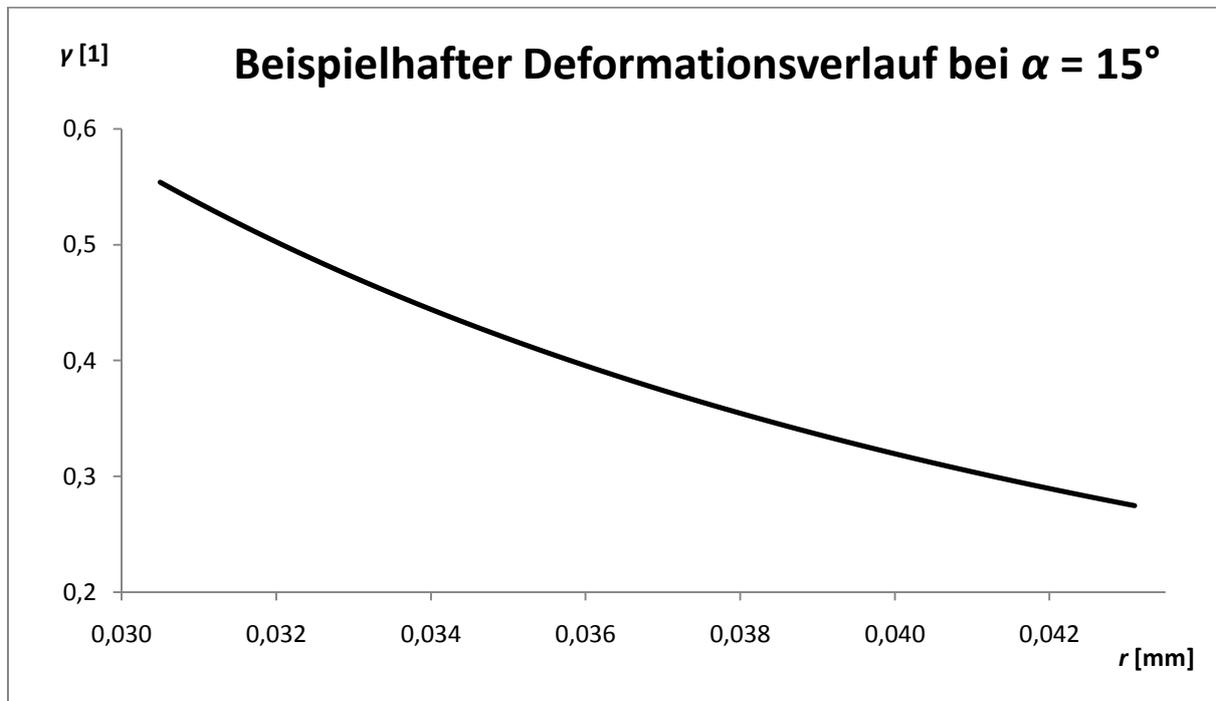


Abbildung 21) Deformationsverlauf im gegebenen Spalt am Beispiel einer Auslenkung von $\alpha = 15^\circ$; zu beachten ist dabei, dass die Deformation innen mehr als doppelt so hoch wie außen ist; auf das nicht DIN-konforme Radien-Verhältnis wird in Kapitel 3.3.1.3 eingegangen.

3.3.2.5 Spezielle Zusammenhänge der Deformationen

Zu beachten ist dabei, dass zur automatisierten Auswertung durch das Messgerät (Rheometer Modell RFS 2) gemäß dessen Handbuch [55] die Deformation γ_{RFS_II} nach Gleichung (55a) unabhängig vom Radius r berechnet wird. Die dadurch berechnete Deformation γ_{RFS_II} entspricht dabei nach Gleichung (49a) der Deformation $\gamma_i(\alpha)$ am (minimalen) inneren Radius r_i . Es gilt:

$$(55a) \quad \gamma_{RFS_II} = \frac{2 \cdot \phi}{1 - \left(\frac{r_i}{r_a}\right)^2}$$

$$(55b) \quad \gamma_{RFS_II} \equiv \gamma_i$$

Da die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit den Ergebnissen der automatisiert berechneten rheologischen Messungen verglichen werden, werden im Folgenden alle (den Deformationsvorgaben der rheologischen Messungen) zugehörigen Auslenkwinkel α nach Gleichung (55a) bestimmt, so dass an allen Geräten mit dem gleichen Auslenkwinkel gearbeitet wird (Tabelle 3).

Für die Auszählung der Falten in Abhängigkeit der Deformation wird wiederum $\gamma(\alpha, r)$ mit dem mittleren Radius r_m nach (56) und (54) berechnet. Es gilt diesbezüglich die mittlere Deformation γ_m nach Gleichung (57).

$$(56) \quad r_m = \frac{r_a - r_i}{2}$$

$$(57) \quad \gamma_m = \gamma(r_m)$$

Tabelle 3) Aus den durch das Messgerät vorgegebenen Deformationen γ_{RFS_II} wird der dazugehörige Auslenkwinkel α nach Gleichung (55a) bestimmt. Speziell im Bereich der kleinen Deformationen bis $\gamma_{RFS_II} < 0,2\%$ ist mit einer Auflösung von $\alpha' = 0,01^\circ$ so gut wie keine Änderung im Auslenkwinkel α zu erkennen (braun dargestellt).

Γ_{RFS_II} [%]	α [°]	γ_{RFS_II} [%]	α [°]	γ_{RFS_II} [%]	α [°]
$0,0000 \cdot 10^0$	0,00	$3,9649 \cdot 10^{-1}$	0,06	$1,0022 \cdot 10^{-1}$	1,45
$1,9634 \cdot 10^{-2}$	0,00	$5,0147 \cdot 10^{-1}$	0,07	$1,2617 \cdot 10^{-1}$	1,82
$2,4547 \cdot 10^{-2}$	0,00	$6,2993 \cdot 10^{-1}$	0,09	$1,5887 \cdot 10^{-1}$	2,29
$2,9189 \cdot 10^{-2}$	0,00	$7,9687 \cdot 10^{-1}$	0,12	$1,9996 \cdot 10^{-1}$	2,89
$3,8670 \cdot 10^{-2}$	0,01	$1,0017 \cdot 10^0$	0,14	$2,5173 \cdot 10^{-1}$	3,64
$4,8540 \cdot 10^{-2}$	0,01	$1,2636 \cdot 10^0$	0,18	$3,1691 \cdot 10^{-1}$	4,58
$6,2823 \cdot 10^{-2}$	0,01	$1,5870 \cdot 10^0$	0,23	$3,9872 \cdot 10^{-1}$	5,76
$7,6892 \cdot 10^{-2}$	0,01	$2,0020 \cdot 10^0$	0,29	$5,0203 \cdot 10^{-1}$	7,25
$1,0122 \cdot 10^{-1}$	0,01	$2,5211 \cdot 10^0$	0,36	$6,3192 \cdot 10^{-1}$	9,13
$1,2508 \cdot 10^{-1}$	0,02	$3,1707 \cdot 10^0$	0,46	$7,9606 \cdot 10^{-1}$	11,50
$1,5833 \cdot 10^{-1}$	0,02	$3,9894 \cdot 10^0$	0,58	$1,0018 \cdot 10^2$	14,47
$2,0110 \cdot 10^{-1}$	0,03	$5,0224 \cdot 10^0$	0,73	$1,2609 \cdot 10^2$	18,21
$2,4914 \cdot 10^{-1}$	0,04	$6,3254 \cdot 10^0$	0,91	$1,5877 \cdot 10^2$	22,93
$3,1532 \cdot 10^{-1}$	0,05	$7,9625 \cdot 10^0$	1,15		

Für das Verhältnis aus $\gamma(\alpha, r)$ und $\gamma_i(\alpha)$ ergibt sich folgender von α unabhängiger Term (58):

$$(58) \quad \frac{\gamma(\alpha, r)}{\gamma_i(\alpha)} = \frac{r_i^2}{r^2}$$

Das heißt, die an jedem Radius r wirkende Deformation kann aus der angezeigten Deformation mithilfe von Gleichung (58) problemlos aus der vom Rheometer gegebenen Deformation γ_{RFS_II} errechnet werden.

Analog dazu kann auch ein allgemeiner Faktor bestimmt werden, mit dem die Deformation in einem System vom ersten Auslenkwinkel α_1 auf den zweiten Auslenkwinkel α_2 unabhängig für jeden beliebigen Radius r (einzelnen) übertragen werden kann:

$$(59) \quad \frac{\gamma(\alpha_1, r)}{\gamma(\alpha_2, r)} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

3.3.3 Die Viskosität: Polymere

Der zum NEWTON'sche Gesetz (Kapitel 3.2.2) erläuterte Zusammenhang der Schubspannung σ zur Scherrate $\dot{\gamma}$ gibt über die Viskosität η ein Maß für die Wechselwirkungen der Atome, beziehungsweise Moleküle untereinander an. Neben den klassischen physikalisch-chemischen Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen oder VAN-DER-WAALS-Kräften^{hh} ist gerade bei Polymeren ein durch die molare Masse bedingter Einfluss nicht zu unterschätzenden: Typischerweise sind Polymere aus langen Ketten aufgebaut, die nicht selten das 10^5 -fache ihres Durchmessers erreichen. Diese

^{hh} nach Johannes Diderik van der Waals, 1837 – 1923

Länge bedingt, dass die Polymere zusätzlich zu den bereits bestehenden Wechselwirkungen durch Verschlaufungen (*Entanglements*) miteinander „verknötet“ sind. So erhöht sich mit diesen Wechselwirkungen auch die Viskosität. Sofern die Konzentration der Polymere hoch genug ist, liegen die Wechselwirkungen (fast) ausschließlich durch solche mechanische Reibung vor.

3.3.3.1 Einfluss der Molmassenverteilung

Üblicherweise liegt herstellungsbedingt bei einem Polymer keine einheitliche homogene molare Masse vor. Im Normalfall ist die molare Masse mehr oder weniger breit verteilt und kann so im einfachen Fall zum Beispiel die Form einer GAUß'schen Normalverteilungⁱⁱ annehmen.

Bei einer sehr engen (GAUß'schen) Verteilung der molaren Massen eines homogenen, linearen Polymers lässt sich das Verhalten in guter Näherung ideal nach dem MAXWELL-Modell (Kapitel 3.2.4.1) beschreiben. Über die so bedingte einheitliche Relaxationszeit des Polymers ergibt sich im *Frequency-Sweep-Test* ein deutlicher charakteristischer Verlauf mit entsprechenden Plateaus. Im Falle einer breiten Molmassenverteilung überlagernden sich viele einzelne solcher Kurven mit ihren Relaxationszeiten zu einer breiten Kurve. Im Gegensatz zur klar definierten, engen Kurve bei enger Molmassenverteilung sind nun die einzelnen Plateaus nicht mehr klar erkennbar. Diese breite, verbreiterte Kurve lässt sich nach dem verallgemeinerten MAXWELL-Modell (Kapitel 3.2.4.3) beschreiben. Eine gute Zusammenfassung dazu ist in [45]^{jj} zu finden.

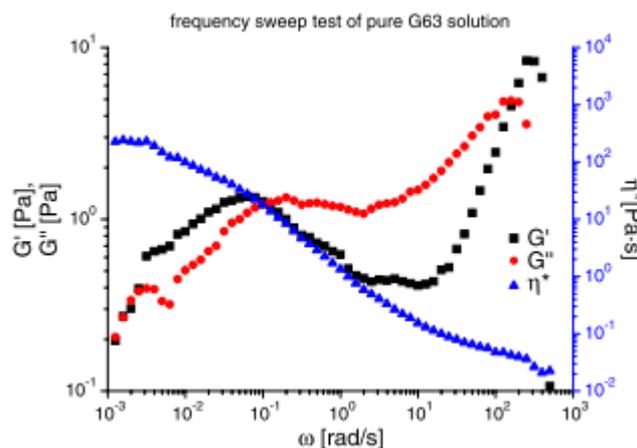


Abbildung 22) Typischer *Frequency-Sweep-Test* des Alginats G63: Die *engere* Verteilung der molaren Massen lässt in der Mitte ein *ansetzendes*, aber nicht ausgeprägtes Plateau erkennen; Abbildung aus [32], Raumtemperatur, $\gamma = 1,0\%$.

Ein Beispiel dazu ist in [32] zu finden: Abbildung 22 zeigt eine Alginat-Probe mit einer engeren Verteilung der molare Masse. Hierbei ist das als Stufe erkennbaren Plateaus bei mittleren Frequenzen in der Form der Kurve charakteristisch. Die Probe mit der breiteren Verteilung der molaren Masse (Abbildung 23) zeigt im Gegensatz dazu kein solches Plateau. Dies ist darin begründet, dass hierbei viele solcher Plateaus vorliegen und sich zu der beobachteten Form überlagern.

ⁱⁱ nach Johann Carl Friedrich Gauß, 1777 – 1855

^{jj} ab Kapitel 8.4.2, S. 139 ff.

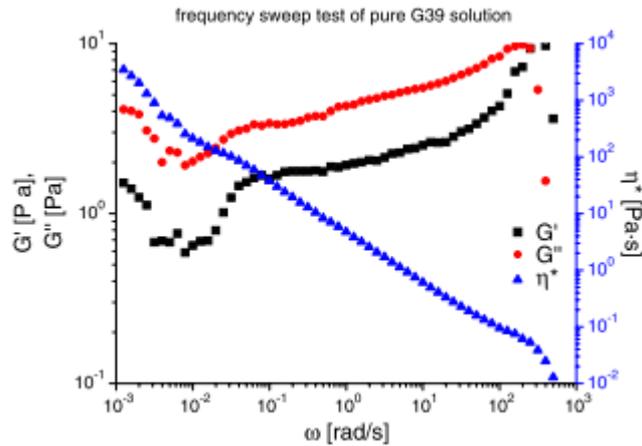


Abbildung 23) Typischer *Frequency-Sweep-Test* des Alginats G39: Bei der hier gezeigten breiteren Verteilung der molaren Massen überlagern sich viele einzelne Plateaus zu der dargestellten flachen Kurve, bei der die einzelnen Plateaus nicht einmal mehr im Ansatz erkennbar sind; Abbildung aus [32], Raumtemperatur, $\gamma = 1,0\%$.

3.3.3.2 Bestimmung der mittleren molaren Masse

Wie in der Literatur bekannt ist, sind die der mittleren molaren Masse zugeordneten Wechselwirkungen über Verschlaufungen und Molekülreibung über die Viskosität zugänglich. Dieses Verfahren findet in [32] und [56] für verdünnte Polymerlösungen Anwendung über den STAUDINGER-Index^{kk} J_g (im Englischen als *intrinsic viscosity* $[\eta]$ bekannt). Dabei wird der Einfluss der Viskosität des reinen Lösungsmittels η_L über die *reduzierte Viskosität* η_{red} berücksichtigt (Gleichung (60)) und gegen eine Polymerkonzentration von $c_{Polymer} = 0$ g/L extrapoliert (Gleichung (61)). Der dadurch erhaltene STAUDINGER-Index wird mit Gleichung (65) ausgewertet.

$$(60) \quad \eta_{red} = (\eta - \eta_L) / (\eta_L \cdot c_{Polymer})$$

$$(61) \quad J_g = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$$

$$(62) \quad J_g = K \cdot M^a$$

Die benötigten Konstanten K und a müssen für jedes Polymer aus Kalibrierungen mittels anders bestimmter molarer Masse bekannt sein. Oftmals sind sie in Nachschlagewerken tabelliert [57]. Eine ausführliche Anleitung dazu findet sich in [45]^{ll}.

Für Polymerschmelzen und konzentrierte Polymerlösungen ist die Methode nach Berry [58] geeignet.

3.3.4 Prinzipien der Viskositätsmessungen

Im Folgenden ist hier eine Auswahl der den gängigen Methoden der Viskositätsmessung zugrunde liegenden Prinzipien genannt.

^{kk} Hermann Staudinger, 1881 – 1965

^{ll} ab Kapitel 10.4.1.2, S. 241 ff.

3.3.4.1 Durchflussrate

Gemäß dem Ansatz von HAGEN^{mm} und POISEUILLEⁿⁿ ist die Durchflussgeschwindigkeit eines Mediums durch eine Kapillare neben den geometrischen Kenndaten der Kapillare auch von der Viskosität abhängig. Gleichung (63) gibt diesen Zusammenhang wieder.

$$(63) \quad \dot{V} = r_{Ka}^4 \cdot \frac{\pi \cdot \Delta p}{8\eta \cdot l}$$

mit

- \dot{V} : Volumenstrom (Durchflussvolumen pro Zeit)
- r_{Ka} : Kapillarradius
- Δp : Druckdifferenz vor und nach Durchströmen der Kapillare
- η : Viskosität
- l : Kapillarlänge

3.3.4.2 Kugelfallviskosimeter

Über die Kraft und die Zeit, die ein Messkörper (meist eine Kugel mit Radius r_{Ku}) benötigt, um eine (meist senkrechte) Strecke durch die Probe zurück zulegen, wird die Viskosität berechnet. Der Ansatz über das Gesetz von STOKES^{oo} (Gleichung (64)) spiegelt das Prinzip wider und muss dem genauen Messaufbaus angepasst werden.

$$(64) \quad F_R = 6\pi \cdot \eta \cdot r_{Ku} \cdot v$$

mit

- η : Viskosität
- r_{Ku} : Kugelradius
- F_R : Reibungskraft
- v : Bewegungsgeschwindigkeit

3.3.4.2.1 Vibro-Viscometer

Der neue Typ des Vibro-Viscometers stellt diesbezüglich eine Variation dar. Nach Angaben des Herstellers [59,60] errechnet das Gerät die Viskosität aus den zur konstanten Vibration des Messkörpers nötigen Einstellungen aus einem Regelkreis.

3.3.4.3 Oszillationsrheologische Bestimmung

Analog zu dem in Kapitel 3.2.4.4 durchgeführten Ansatz auf Basis des HOOKE'schen Modells liefert ein Ansatz über das NEWTON'sche Modell dazu folgenden Zusammenhang:

$$(65) \quad \eta^* = \eta' - i \cdot \eta''$$

$$(66) \quad G^* = i\omega \cdot \eta^*$$

$$(67) \quad |G^*| = \omega \cdot |\eta^*|$$

^{mm} Gotthilf Heinrich Ludwig Hagen, 1797 – 1884

ⁿⁿ Jean Louis Léonard Marie Poiseuille, 1797 – 1869

^{oo} Sir George Gabriel Stokes, 1819 – 1903

Hierbei sind η' der Realteil und η'' der Imaginärteil der komplexen Viskosität η^* . Da diese Größen in der Regel von geringerem Interesse als der Speicher- und Verlustmodul und die weiteren Herleitungen und Zusammenhänge den obigen analog sind, wird dieser Ansatz hier nicht weiter vertieft. Oszillations- und rotationsrheologisch sind Messungen mit unterschiedlichen Scherraten am einfachsten umsetzbar.

3.4 Membranen

Neben einer einleitenden Definition, was je nach Betrachtungsschwerpunkt unter einer Membran zu verstehen ist, erfolgt eine allgemeinere Zusammenfassung zur Faltenbildung. Ein ausführlicher Vergleich bereits bekannter und der hier vorgestellten ähnlicher Apparaturen schließt dieses Unterkapitel ab.

3.4.1 Allgemeine Einführung

Eines der wesentlichen Merkmale von biologischen Zellen ist die Zellmembran, welche die Zelle von ihrer Umwelt abtrennt. Erst dadurch wird die Zelle zu einem *geschlossenen System*, welches die Vielzahl an darin ablaufenden Reaktionen überhaupt erst ermöglicht. Membranen spielen aber auch in industriellen Trennprozessen, wie zum Beispiel die Nafion®-Membranen bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse, eine entscheidende Rolle. Die in Raumanzügen wiederum verwendeten Membranen müssen bei hoher Beweglichkeit des Astronauten das dem der Erdatmosphäre ähnliche Gasgemisch von dem (Beinahe-) Vakuum des Weltraums trennen.

Die dabei im Vordergrund stehenden Eigenschaften *Diffusion* (Zelle, Nafion®) und *Beweglichkeit* (Zelle, Raumanzug) sind im Wesentlichen durch die geringe Dicke der genutzten Membranen bedingt: Je dünner die Membran, desto schneller die Diffusion und desto geringer sind die zur Verformung nötigen mechanischen Kräfte. Diese mechanischen Eigenschaften der Membran spielen eine große Rolle, da sie maßgeblich für die Stabilität des Gesamtsystems verantwortlich sind. Es ist so zum Beispiel bekannt, dass Membranen unter bestimmten Belastungen Falten bilden [61]. Diese Faltenbildung ist ein charakteristisches Phänomen, zu dem der relevante, aktuell in der Forschung bekannte Stand des Wissens im Nachfolgenden zusammengefasst wird.

3.4.2 Gefaltete Membranen

In diesem Unterkapitel werden die Schwerpunkte der Betrachtungen verschiedener Fachrichtungen zusammengefasst.

3.4.2.1 Definition von „Membran“ und Klärung der Betrachtungsweise

Einen guten Überblick bis einschließlich 1996 zum mechanischen Membranen- Verhalten hat Jenkins in seinen zwei Review-Artikeln [62-63] geschaffen. In dem jüngeren Artikel erklärt er den Begriff der Membran, wie er aufgrund des unterschiedlichen Interesses von verschiedenen Nutzern gebraucht wird.

Tabelle 4) Definitionen des Begriffs „Membran“ in den unterschiedlichen Fachrichtungen; Einteilung durch Jenkins [63].

Definition von „Membran“	
<i>chemist</i>	<i>“diffuse barrier through which various transport phenomena occur”</i>
<i>structural engineer</i>	<i>“idealized model of a plate or a shell structure, wherein the in-plane response dominates away from domain and load boundaries”</i>
<i>applied mechanician</i>	<i>“surface (thin film) with zero or near zero bending rigidity, resulting in nonexistent compressive solutions“</i>

Nach dem Überblick über die in Tabelle 4 zitierten Definitionen haben Betrachter mit dem Schwerpunkt der Chemie beim Begriff *Membran* eher ein Gebilde vor Augen, bei dem eine aufgrund diffusionsgesteuerter Transportphänomene bedingte Trennwirkung im Vordergrund steht.

Ein Bauingenieur (*structural engineer*) wiederum interessiert sich dafür, dass eine Membran eine dünne, umhüllende Struktur ist, die nur schwer in der Lage ist, gewisse Kräfte nach außerhalb abzuleiten. Hierbei werden diese Kräfte eher vom Teil selber aufgenommen, so dass eine Verwendung für zum Beispiel wichtige tragende Elemente damit nicht in Frage kommt.

Letztendlich ist für einen anwendungsbezogenen Mechaniker (*applied mechanician*) bei einer Membran die quasi nicht vorhandene mechanische Größe der *Biegesteifigkeit* von Interesse. Die gegen null gehende Biegesteifigkeit sorgt dafür, dass von einer so definierten Membran keine Druckkräfte aufgenommen werden können: Schon bei geringen (Druck-) Kräften wird die Biegesteifigkeit der Membran überwunden. Das daraus resultierende Biegen ist dabei nur nach außerhalb der Membran-Ebene möglich. Aufgrund der dadurch erfolgenden Verteilung der Kräfte in und auf die Membran entstehen dabei typische, in der Regel als *Falten* charakterisierte Muster. Da dieser Fall in der vorliegenden Arbeit von Interesse ist, wird darauf weiter unten noch näher eingegangen.

3.4.2.2 Membranfalten – Schwerpunkt der Betrachtungen

Der für diese Arbeit relevante Teil liegt demnach eher im Bereich der *Physik* und der *Werkstoffkunde*, als dass er dem klassischen Interessenfeld von Chemikern zuzuordnen ist. Dieses zeigt sich auch in einer zu Anfang Mai 2009 durchgeführten Literaturrecherche mit den typischen Werkzeugen der dabei in Frage kommenden Fachbereiche:

- Die Datenbank *SciFinder Scholar* [64] lieferte keinen Eintrag in ihrer Datenbank für den (englischen) Suchbegriff *membrane wrinkling* (Membran Faltung), jedoch über 1,8 Millionen Einträge für *membrane* oder *wrinkling*. Eine dazu durchgeführte Verifizierung liefert keinen Eintrag zum Stichwort *wrinkling*, wohl aber wieder (die) 1,8 Millionen Einträge mit *membrane* als alleiniges Suchwort. Daraus kann geschlossen werden, dass sich von den 1,8 Millionen Einträgen zu *membrane* oder *wrinkling* alle Einträge ausschließlich auf das Stichwort *membrane* beziehen. Die Faltenbildung scheint also für den klassischen (Synthese-) Chemiker bisher in jedweder Form von geringerem Interesse gewesen zu sein.
- Anders sehen die Ergebnisse der Recherche mit der auf Werkstoffkunde spezialisierten Datenbank *WEMA* [65] aus. Hierbei werden zum Suchbegriff *membrane wrinkling* 16 Einträge in der Datenbank angezeigt.
- Mit der weit größten Mehrheit an Einträgen zum Stichwort *membrane wrinkling* ist mit über 12'000 Einträgen in der Datenbank *INSPEC* [66] vertreten. In der internen Bewertung sind 88 Veröffentlichungen mit der höchsten Note gekennzeichnet.

Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

3.4.2.3 Membranfalten – Überblick

Die für das Gesamtverständnis wichtigen Konzepte werden hier zusammengefasst.

3.4.2.3.1 Historischer Ansatz

Die erste Veröffentlichung über die Faltenbildung ist Wagners Artikel [67] von 1929. Er setzt sich dabei mit für den Flugzeugbau wichtigen Aspekten auseinander und stellt fest, dass sich in dünnen, folienartigen Bauteilen unter bestimmten Bedingungen Falten bilden. Der nächste entscheidende

Schritt hin zu den heute gebräuchlichen Theorien der Faltenbildung war 1938 Reissners Erweiterung zu einem allgemeineren Ansatz über die *Tension Field Theory*^{pp} [68].

Tabelle 5) Die Anfang Mai 2009 mit unterschiedlichen Recherche-Werkzeugen durchgeführten Suchen mit dem Stichwort *membrane wrinkling* bestätigen den Schwerpunkt der Betrachtung zur Faltenbildung (nach Jenkins Definitionen aus Tabelle 4) als im Bereich Physik mit Tendenzen in Richtung Werkstoffkunde liegend.

Fachbereich	Datenbank	Ergebnisse der jeweiligen Datenbank
Chemie	<i>SciFinder Scholar</i> [64]	0 Treffer für <i>membrane wrinkling</i> 1,8 Mio Treffer für <i>membrane</i> oder <i>wrinkling</i> 0 Treffer für <i>wrinkling</i> 1,8 Mio Treffer für <i>membrane</i> ⇒ Keine Literatur verfügbar
Maschinenbau	<i>WEMA</i> [65]	16 Treffer für <i>membrane wrinkling</i>
Physik	<i>INSPEC</i> [66]	>12'000 Treffer für <i>membrane wrinkling</i> ⇒ 88 Artikel mit einer Bewertung von 5 Sternen

3.4.2.3.2 Gängiges Analyse-Werkzeug

In den aktuellen Ansätzen hat sich im Wesentlichen das Verfahren der *Finiten Elemente*^{qq} etabliert, bei dem im Allgemeinen von kleinen aber endlichen (finiten) Elementen ausgegangen wird. Dabei wird im Prinzip auf numerischer Basis zum einen die Wirkung der anliegenden Kräfte auf jedes betrachtete Element selbst (Verformung oder Translation) berechnet. Zum anderen werden aber auch immer die durch die benachbarten (inzwischen auch verformten oder bewegten) Elemente neu hervorgerufenen Kräfte mitberücksichtigt. Mathematisch wird dieses Verfahren auch als numerische Lösung einer Differentialgleichung gesehen [69].

In Bezug auf die Faltenbildung ist noch erwähnenswert, dass Kang mit seinen Berechnungen an Airbags festgestellt hat, dass mit sinkender Anzahl der angenommenen Finiten Elemente die Größe der daraus vorausgesagten Falten steigt [70].

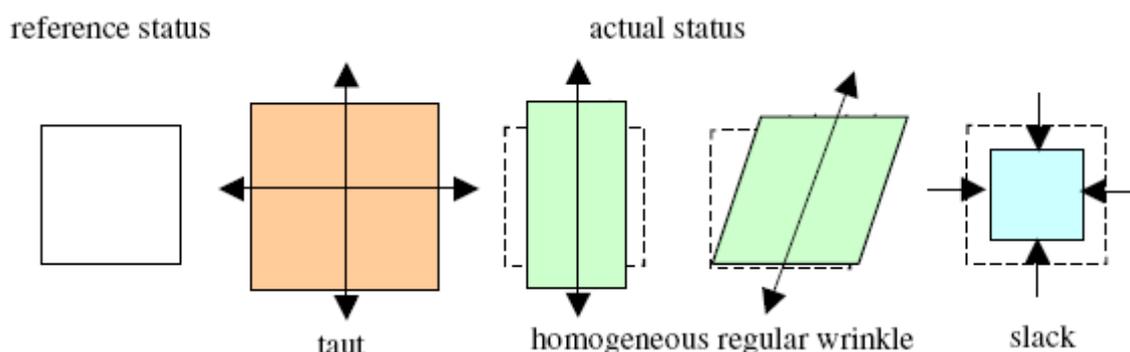


Abbildung 24) Unterscheidung der neben dem Ausgangszustand grundsätzlich möglichen Membranzustände gespannt (*taut*), faltenbildend (durch uniaxiale Dehnung oder Scherung; *wrinkled*) und durchhängend (*slack*); Abbildung aus [61].

^{pp} Indem Reissner die Betrachtung über *Tensoren* einführte, schafft er eine wichtige zum Verständnis nötige Grundlage (vergleiche Fußnote g auf Seite 16).

^{qq} Im Englischen: „*Finite Elements*“; oft als „*FE*“ abgekürzt

3.4.2.3.3 Grundzustände der Membran

Wie Wagner 1929 postulierte [67], entstehen Falten, sobald in der Membran bestimmte Belastungszustände vorliegen. Diese möglichen Belastungszustände sind inzwischen gut untersucht und zum Beispiel in [61] anschaulich zusammengefasst. Dabei wird unterschieden zwischen

- a) dem Grundzustand (links in Abbildung 24) ohne anliegende Kräfte;
- b) dem gespannten Zustand (*taut* in Abbildung 24), bei dem die innerhalb der Membranfläche wirkenden Kräfte senkrecht aufeinander stehen und so die Membran in beide Richtungen ziehen (vergleiche dazu die „Membran“ eines aufzublasenden Luftballons);
- c₁) dem faltenbildenden Zustand (*wrinkled*) durch *uniaxiale Dehnung* (Eine ausführliche Erklärung dazu findet sich in Kapitel 3.4.2.3.4.1.);
- c₂) dem faltenbildenden Zustand (*wrinkled*) durch *Scherung* (Eine Erklärung dazu ist in Kapitel 3.4.2.3.4.2 zu finden.) und
- d) dem durchhängenden Zustand (*slack*), bei dem „drückende Kräfte“^{rr} von der Membran nicht aufgenommen werden können (siehe Biegesteifigkeit) und die Membran dadurch aus der bisherigen Ebene heraus ausweicht (durchhängt).

3.4.2.3.4 Die faltenbildenden Zustände

Die zwei in Abbildung 24 gezeigten faltenbildenden (*wrinkled*) Zustände werden nachfolgend näher erklärt.

3.4.2.3.4.1 Uniaxiale Dehnung

Als einfacher zu verstehender Faltungszustand wird die uniaxiale Dehnung angesehen. Für das Gesamtverständnis hilft es dabei, sich zu veranschaulichen, wie sich ein dreidimensionaler Körper^{ss}, zum Beispiel ein Tafelschwamm, bei der uniaxialen Dehnung verhält: Wird das Volumen als konstant gesehen, verringern sich bei einer Dehnung in die Länge jeweils die Höhe und die Breite durch entsprechende Kräfte senkrecht zur Dehnungsrichtung. Um das dabei auftretende Verhältnis dieser vom Material abhängenden Änderungen zu beschreiben, ist die dreidimensionale *Querkontraktionszahl* ν_{3D} (im Englischen als *POISSON'S Ratio*^{tt} bekannt) eingeführt (Gleichung (68)).

$$(68) \quad \nu_{3D} = - \frac{\text{relative Änderung der Länge}}{\text{relative Änderung der anderen Dimensionen}}$$

Im Falle der Membran ist eine Änderung der Dicke auszuschließen, da diese im vereinfachten idealen Modell als nicht existent oder als zu vernachlässigen angesehen wird: Bei einer realen Membran besteht zu wenig Spielraum für eine effektive Änderung der Dicke. An dem Extrem-Beispiel eines aus einer (Atom- oder) Molekül-Monoschicht bestehenden Films wird dies deutlich.

Die Dicke einer Membran wird in der Regel als konstant angesehen. Von einer real existierenden Dicke ($d > 0$) wird seit 2000 durch Berücksichtigung der Biegesteifigkeit ausgegangen [71].

Bei der uniaxialen Dehnung einer Membran muss demnach nur die durch die Querkontraktion hervorgerufene, innerhalb der Membranebene senkrecht zur Dehnungsrichtung wirkende Kompressionskraft betrachtet werden: Diese somit als Druck wirkende Kraft schiebt nun die Membran zusammen. Aufgrund der für Membranen typischen, vernachlässigbar kleinen

^{rr} „Drückende Kräfte“ sind eigentlich aus genau diesem (und den zur Faltenbildung ausgeführten) Gründen in Membranen gar nicht möglich; das dahinterstehende Prinzip soll hier veranschaulicht werden.

^{ss} Gemeint ist damit ein Körper, dessen Dicke nicht – wie bei Membranen – im Vergleich zu den anderen Dimensionen nahezu verschwindend gering ist.

^{tt} benannt nach Siméon Denis Poisson, 1781 – 1840

Biegesteifigkeit ist das Material aber nicht fest genug, um die wirkenden Kraft innerhalb der ursprünglichen Membranebene aufzunehmen oder abzuleiten. Dies äußert sich letztendlich darin, dass die Membran aus der ursprünglichen Ebene ausbricht und Falten bildet (vergleiche dazu Abbildung 25). Ausführlicher wird dieser Sachverhalt in [72] anhand verschiedener Finite Elemente Modelle betrachtet. (Wie weiter oben bereits beschrieben, bewirken zwei solcher senkrecht aufeinander wirkende Kräfte ein Durchhängen (*slack*) der Membran.)

Demnach sind also – auch gemäß der Definition einer Membran – keine solchen als Druck wirkenden Kräfte möglich: Verursacht durch eine senkrecht dazu wirkende Dehnung entsteht so das typische als Falten bekannte Muster.

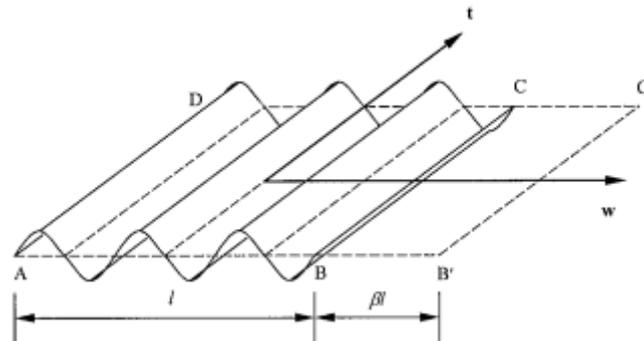


Abbildung 25) Das Prinzip der Faltenbildung durch Kompression ist in [73] anschaulich dargestellt.

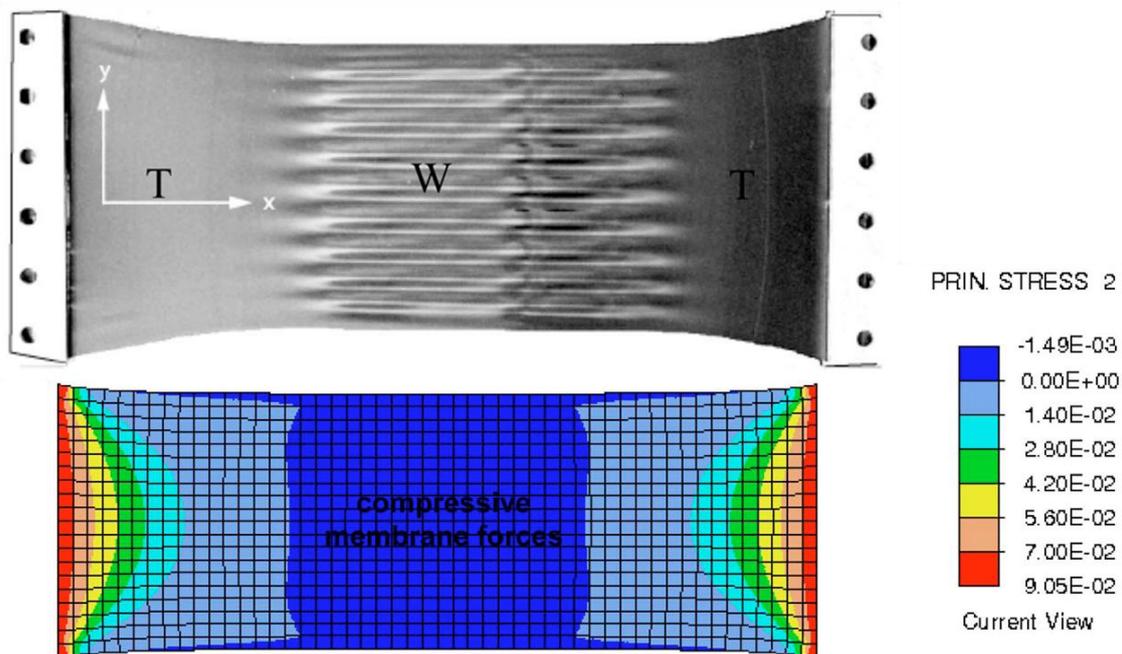


Abbildung 26) Vergleich zwischen beobachtbarer Faltenbildung (oben) mit der berechneten Vorhersage der Verteilung der Spannungen (unten): Die Falten treten in dem Bereich auf, der nach der Finite Element Analyse Kompressionskräfte aufweisen sollte (mittlere Bereich im unteren Teil der Abbildung); Abbildungen aus [74].

Ein diesen Sachverhalt verdeutlichender Vergleich zwischen der beobachtbaren Faltenbildung (Abbildung 26 oben) und den über die Finite Element Analyse berechneten Belastungen (Abbildung 26 unten) ist in [74] beschrieben.

Theoretische und numerische Vorarbeiten zum Verständnis sind dazu 1987 bei Roddemann [75,76] zu finden. Eine ausführlichere theoretische Betrachtung aus 2005 findet sich in [77].

Mit dem in [78] beschriebenen Abbildung 26 ähnlichen Aufbau können auch dünne Filme mitsamt einer Silikon-Trägermembran uniaxial deformiert werden. Wie dünne Filme mit sehr geringer Biegesteifigkeit unter Kompression kollabieren können, zeigt Pocivavsek [79] in seiner Veröffentlichung sehr anschaulich (Abbildung 27).

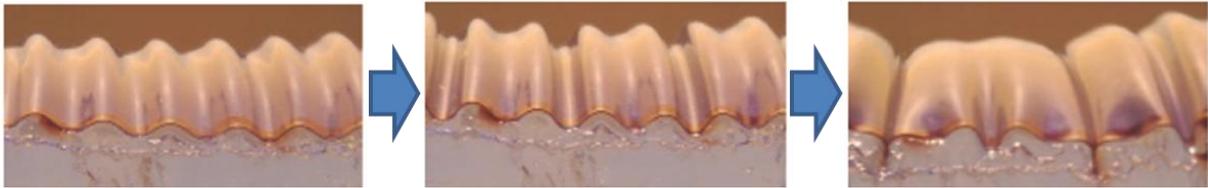


Abbildung 27) Kollaps einer Membran bei zu starker Kompression: Diese Bildfolge verdeutlicht, wie sich die Membran aus ihrer ursprünglichen Ebene heraus bewegt; Abbildung aus [79].

Ausführlicher mit der Biegesteifigkeit und mit entsprechenden Methoden zu deren Messung in ultradünnen Filmen befassen sich [80-87].

3.4.2.3.4.2 Scherung

Die Scherung kann bezüglich ihrer faltenbildenden Eigenschaften als eine Variation der uniaxialen Dehnung aufgefasst werden: Ausgehend vom einfachen Zwei-Platten-Modell nach Abbildung 9 ist in dem den Querschnitt repräsentierenden Parallelogramm die aus der Höhe h entstehende Seite h' länger geworden und somit gedehnt. Die restliche Argumentation kann darauf aufbauend sinngemäß von der uniaxialen Dehnung übernommen werden.

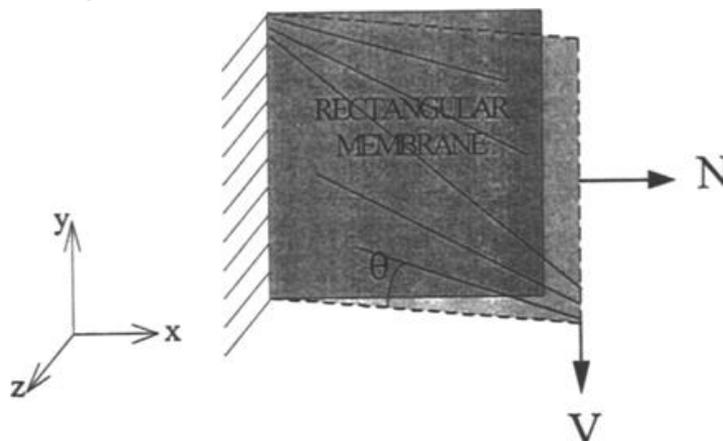


Abbildung 28) Faltenbildung durch Scherung, experimenteller Ansatz aus [88]; insgesamt ist das resultierende Faltenbild nicht so homogen wie das der uniaxialen Dehnung (Abbildung 26).

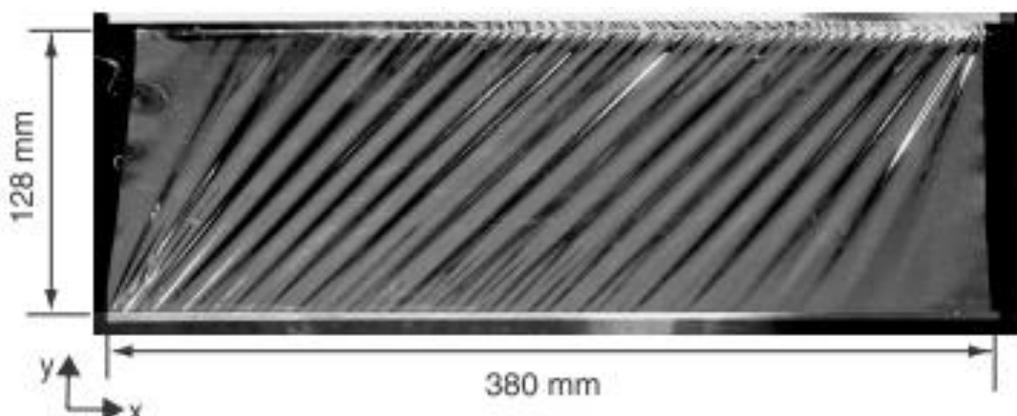


Abbildung 29) Wong [1] zeigt anschaulich, dass die in Abbildung 28 gezeigten Inhomogenitäten durch Randeffekte begründet sind.

Als einziger Unterschied zum typischen Faltenbild der uniaxialen Dehnung fällt in der experimentellen Auswertungen nach Jenkins [88] auf, dass das Faltenbild der Scherung nicht mehr eine einheitliche Orientierung der Falten aufweist (Abbildung 28). Diese Inhomogenitäten treten, wie Wong anschaulich in Abbildung 29 dargestellt, insbesondere in den Randbereichen auf [1]. Wong benutzt daher für seine Auswertungen (vergleiche dazu Kapitel 3.3.2.4) den mittleren, homogenen Bereich seiner Probe.

Aktuelle Vergleiche des realen Faltenmusters verschieden deformierter Proben mit entsprechenden Finiten Element Berechnungen sind unter anderem in [89-91] zu finden.

Hervorzuheben sind dabei Wong und Pellegrino, die sich mit ihrer dreigeteilten Veröffentlichung 2006 daran begeben haben, ihre mit Scherung durchgeführten Experimente [1] mit ihrem in [92] ausführlich beschriebenen analytischen Modellen in [93] numerisch auszuwerten.

3.4.2.4 Membranfalten – Literaturüberblick zu Messungen am Kreisring

Aufgrund der in Kapitel 3.3.1.2 vorgestellten Messtechnik liegt ein Schwerpunkt der Recherchen auf Membranfaltungen am Kreisring, da dieser in Aufbau und Ablauf den durchgeführten Messung am nächsten kommt.

Das erste kreisringförmige Deformationssystem lässt sich in das Jahr 1924 auf die Arbeit von Dean [94] zurückführen. Die in dieser Veröffentlichung abgebildete Deformation (Abbildung 30) erinnert dabei wenig an die typische Faltenbildung einer Membran, sondern lässt sich aus diesem Kontext heraus als *alternativer Ansatz zur Drehstabfederung* beschreiben. Wenn man dabei allerdings bedenkt, dass Deans Arbeit fünf Jahre vor Wagners [67] Einführung und gute 14 Jahre vor Reissners [68] Verfeinerung stattgefunden hat und daher der Begriff der Membranfalten noch gar nicht geprägt gewesen ist, erklärt sich auch dieser Ansatz in Deans Arbeit. Ein Schwerpunkt lag unter anderem in der Untersuchung der Anzahl der dabei entstehenden Ausbuchtungen (im Original: *lobes*) bei verschiedenen Verhältnissen der beiden Radien zueinander. Auch wenn es sich hierbei um keine Membran im heutigen Sinne handelt, so ist durch diese Untersuchungen dennoch die Idee im Ansatz wiederzuerkennen.

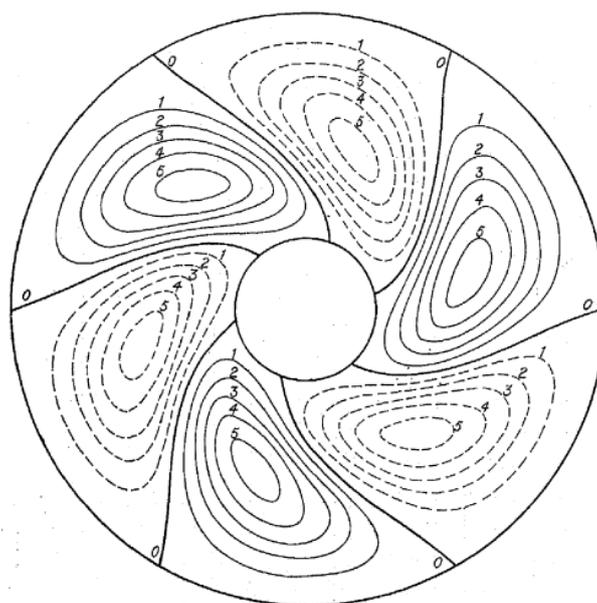


Abbildung 30) Deformation einer Kreisringförmigen Gummi-Platte aus dem Jahr 1924; Abbildung aus [94].

Unabhängig zu diesem Ansatz wurde im Jahr 1961 im Rahmen der Raumfahrt unter anderem das Verhalten eines wie von Dean aufgebauten Systems mit entsprechend leichten und daher dünnen Membranen durchgeführt. Stein [95] untersuchte dabei das Verhalten der Membran an einem darin eingespannten *rotierenden Stab* (Abbildung 31). Aufgrund des sehr kleinen Radien-Verhältnisses (r_o/r_i) zeigen sich dabei starke Inhomogenitäten bei der Faltenbildung: Mit zunehmendem Radius dünnen die Falten immer stärker aus, bis ab einem gewissen Abstand zum inneren Rotor keine Falten erkennbar sind. Diese Bereiche mit und ohne Falten werden später in den Betrachtungen von Li [96] und Miyazaki [97] wieder aufgenommen (Abbildung 32).

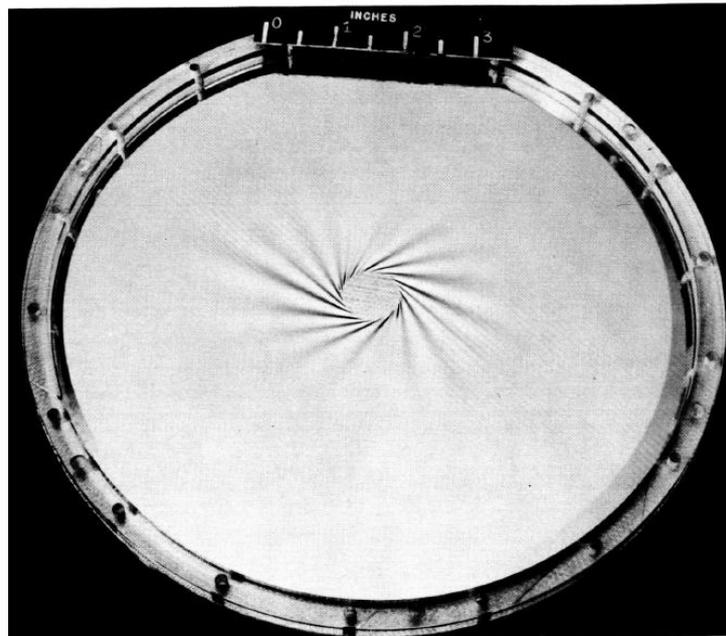


Abbildung 31) Rotierender Stab in einer kreisringförmigen Membran; Abbildung aus [95].

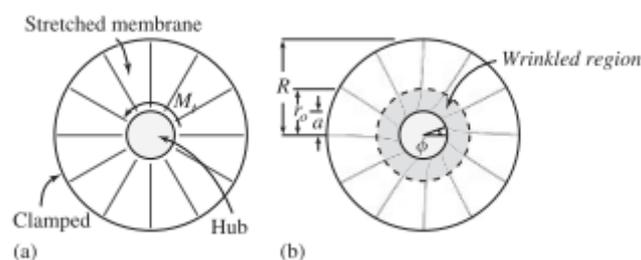


Abbildung 32) spätere Berücksichtigung des nicht-gefalteten Bereichs; Abbildung aus [97].

Bei den von Stein durchgeführten Berechnungen wurde auch die Querkontraktionszahl des Membran-Materials berücksichtigt. Dass diese dabei als *variabel* gilt, hob Miyazaki 2006 noch einmal hervor [97]^{uu}.

Erst 1964 wird in der auf Stein aufbauenden (NASA-) Veröffentlichung von Mikulas [98] neben einem direkten Verweis auf Reissner auch ein Bezug zu Deans Gummiplatte (Abbildung 30) gegeben.

Als bemerkenswert haben sich auch die theoretischen Betrachtungen von Roddemann [99] aus dem Jahr 1991 herausgestellt. Über den Ansatz der Finiten Elemente ist er in der Lage, typische

^{uu} S. 1190 unten

Faltenbilder für isotropes Membran-Material^{vv} zu postulieren (Abbildung 33). Roddemann geht in seinen Berechnungen von einer Membran mit dimensionslosen Größen aus (Dicke $d = 1,0$; äußerer Radius $r_a = 12,5$; innerer Radius $r_i = 5,0$). Das resultierende Radienverhältnis ist $r_a/r_i = 0,40$. Es ist dabei davon auszugehen, dass die hier getroffene Wahl der Dicke mit dem Hintergedanken geschah, dass sich in entsprechenden standardisierten aber modifizierten *dreidimensionalen* Berechnungen die Dicke durch die entsprechende Wahl der Basiseinheit zu einer *zweidimensionalen* Berechnung kürzt – ähnlich wie es in dieser Arbeit bereits für die Modifikation der Rheometer-Software beschrieben wurde (vergleiche Fußnote dd auf Seite 27). Sofern (wie in den auf Roddemann aufbauenden Veröffentlichungen [61,73,77] geschehen) der Zahlenwert der Dicke einfach mit einer Einheit belegt wird, ist nachvollziehbar, warum sich einige dieser Autoren – trotz ihres ansonsten guten Werkes – über „1 m **dicke** Membranen“ nur wundern können [61]^{ww}.

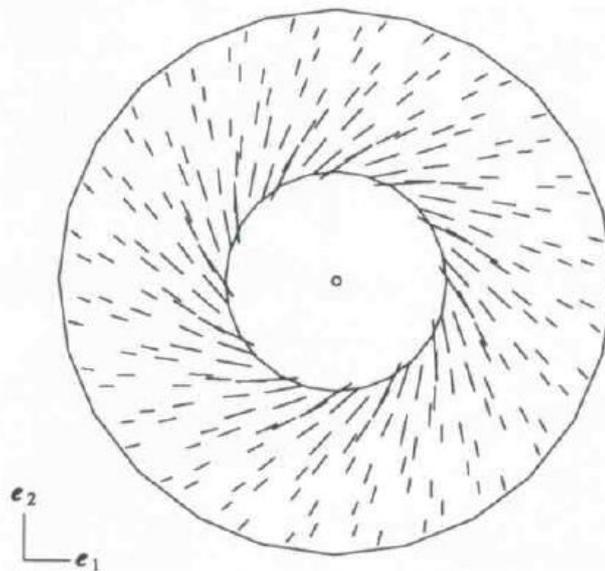


Abbildung 33) Vorhersage der Faltenbildung aus Finiten Elementen Berechnungen von 1991; Abbildung aus [99].

Die Aufschlüsselungen der Faltenrichtung in den einzelnen Elementen werden anschaulich von Lu [73] in Abbildung 34 und von Jarasjarungkiat [61] in Abbildung 35 gezeigt. Dabei fällt auf, dass im einen Modell mit zunehmendem Abstand vom inneren Radius die Falten anfangen, jeweils stärker zur Mitte hin zu zeigen (Abbildung 34: die Falten werden *steiler*), während die Falten im anderen Modell mit zunehmendem Abstand vom inneren Radius schwächer zur Mitte hin zeigen (Abbildung 35: die Falten werden *flacher*). Der dadurch entlang einer Falte entstehende Bogen weist von Modell zu Modell dabei in die entgegengesetzte Richtung. Da beide Veröffentlichungen auf dem durch Roddemann [99] vorgeschlagenen Radienverhältnis $r_a/r_i = 0,40$ basieren, kommt sehr wahrscheinlich eine jeweils andere Vorgehensweise in der Durchführung der Berechnungen (andere Voraussetzungen, Gleichungen, angenommene Parameter et cetera) für diesen Unterschied in Frage.

Der Ansatz nach Rossi [77] ist derjenige mit der größten Auflösung in der Anzahl der (Finiten) Elemente.

^{vv} Ortotropes (Membran-) Material – wie es sich beispielsweise beim Walzen von Blechen ergibt – wird dabei seit Roddemann auch betrachtet, spielt in diesem Zusammenhang aber vorerst keine Rolle.

^{ww} S. 783 rechts unten

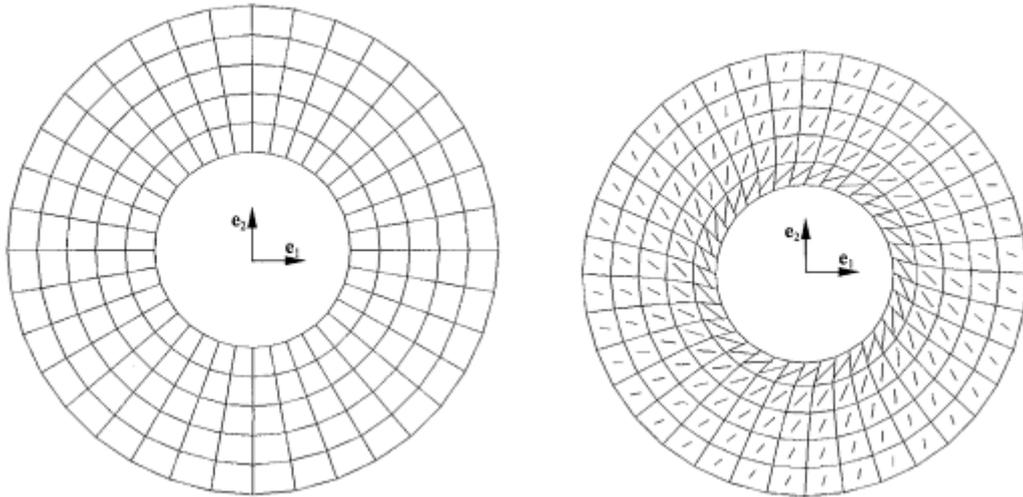


Abbildung 34) Der Faltenverlauf ist auf Elemente eingeteilt gezeigt: Nach außen werden die Falten *steiler* (das heißt, ihre Ausrichtung hat einen höheren radialen Anteil bekommen); die Falten der einzelnen, sich berührenden Segmente geben hierbei nicht der Verlauf einer einzelnen Falte wieder, sondern bilden nur für die Segmente typische Richtungen ab; der Verlauf deckt sich dabei in etwa mit dem in Abbildung 31; Abbildung aus [73].

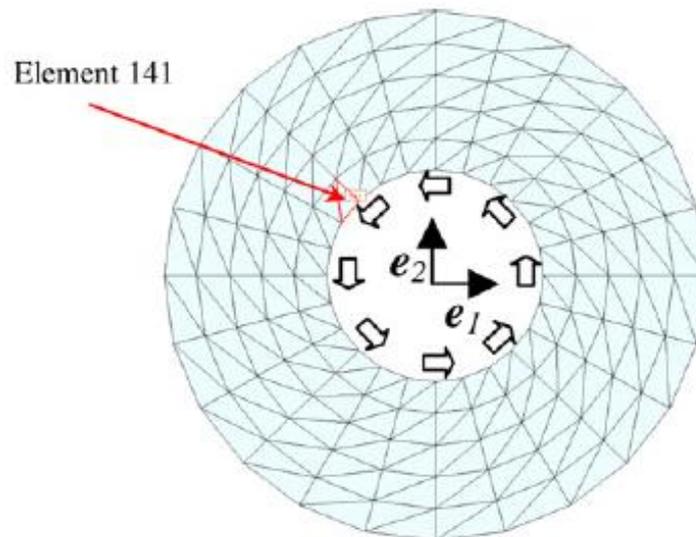


Abbildung 35) Der Faltenverlauf ist auf Elemente eingeteilt gezeigt: Nach außen werden die Falten *flacher* (das heißt, ihre Ausrichtung hat einen höheren tangentialen Anteil bekommen); der Verlauf entspricht in der dabei typischen Erscheinung auch dem in dieser Arbeit beobachteten; Abbildung aus [61].

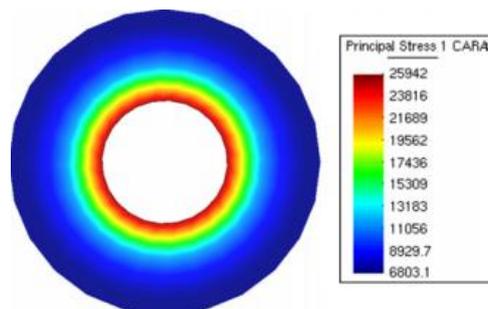


Abbildung 36) Typische im Kreisring-System auftretende Spannungsverteilung; Abbildung aus [61].

Die typische im den Kreisring-Systemen auftretende Spannungsverteilung wird von Jarasjarungkiat [61] in Abbildung 36 aufgezeigt.

Mosler [100] vergleicht in seinen Berechnungen am Kreisring verschiedene Berechnungsmodelle miteinander. Vereinfachte geometrische Ansätze mit aus mehreren Dreiecken bestehenden „Kreisringen“ wurden 2006 von Miyazaki [97] durchgeführt. Miyamura [101] fasste seinem Artikel einleitend den Stand der Dinge bezüglich des Kreisring-Aufbaus bis 2000 zusammen.

Schöne Betrachtungen zu den in den einzelnen Kreisring-Segmenten entstehenden Falten lieferte Wang [102] 2008. Sein in Abbildung 37 dargestellter Ansatz ähnelt dabei in Größe und Art den angenommenen beziehungsweise beobachteten, groben Falten des 1924 von Dean [94] durchgeführten (Abbildung 30) Ansatzes, bedient sich aber modernster Finite-Elemente-Berechnungen.

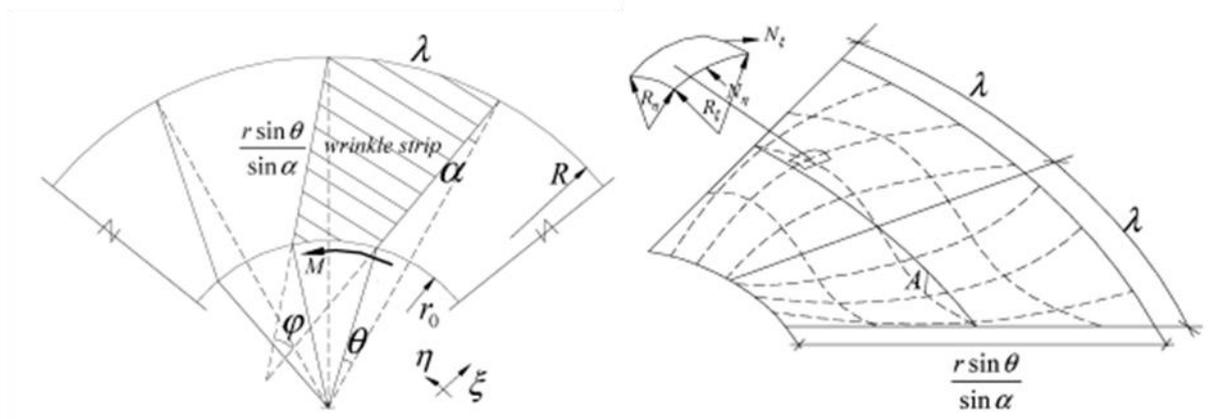


Abbildung 37) Faltenbildung nach Wang [102].

Weitere Arbeiten aus 2008 geben das in Abbildung 38 dargestellte grobe Faltenbild wieder [103].

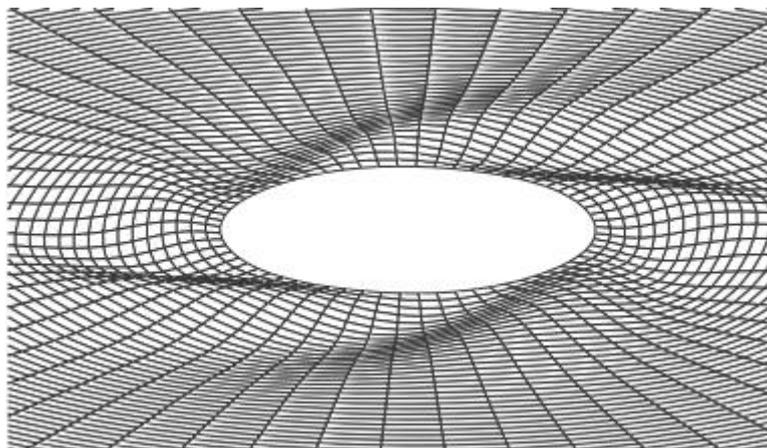


Abbildung 38) Vorhersage der Falten nach [103].

Die experimentellen Untersuchungen von Miyamura [101] ergeben mit dem in Abbildung 39 gezeigten Aufbau dabei im Wesentlichen:

- In Membranen sind keine Kompressionskräfte messbar.
- In orthotropen Membranen sind die Spannungen in der Regel an die Richtung der Fasern des Materials gebunden.
- (Leichte) Material-Inhomogenitäten haben keinen signifikanten Effekte auf die Faltenbildung.
- Die Faltenform hängt *direkt* von der Biegesteifigkeit ab.

Das in den Experimenten gewählte Radienverhältnis von $r_a/r_i \approx 0,17$ kommt dabei wieder Steins [95] *rotierenden Stab* nahe.

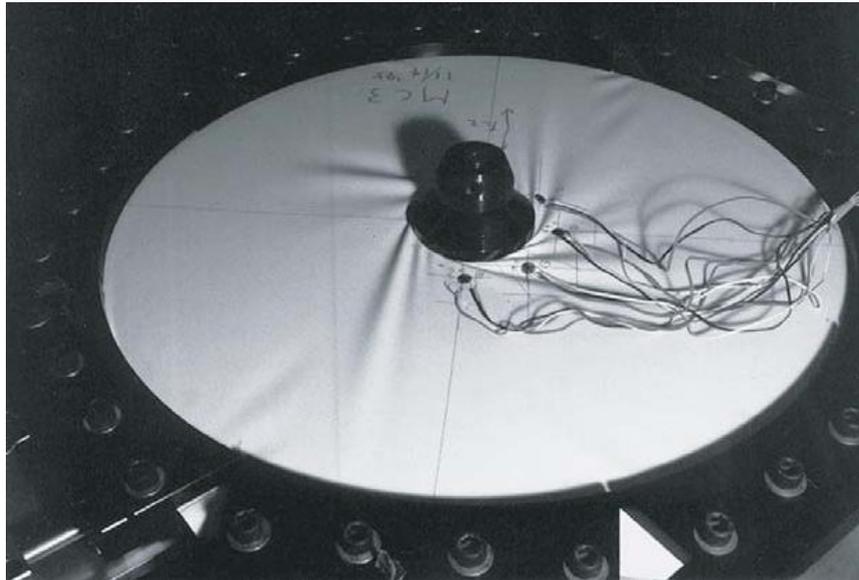


Abbildung 39) Experimenteller Aufbau von Miyamura [101]; mit den Sensoren können lokale Druck- und Zugspannungen gemessen werden.

Ebenfalls interessante Erkenntnisse gewann Hornig [104] 2004 aus Messungen an der in Abbildung 40 gezeigten Apparatur. Über die mit dem Drehmoment gemessenen Daten wurde ein Vergleich mit Finite Element Berechnungen erstellt. In der in Abbildung 41 gezeigten Auftragung wird dazu ersichtlich, dass die experimentellen Daten um einiges näher an den berechneten Daten mit Berücksichtigung der Faltenbildung liegen, als dies bei der Nichtberücksichtigung der Fall ist. Das Radienverhältnis liegt hier bei $r_a/r_i = 0,36$.

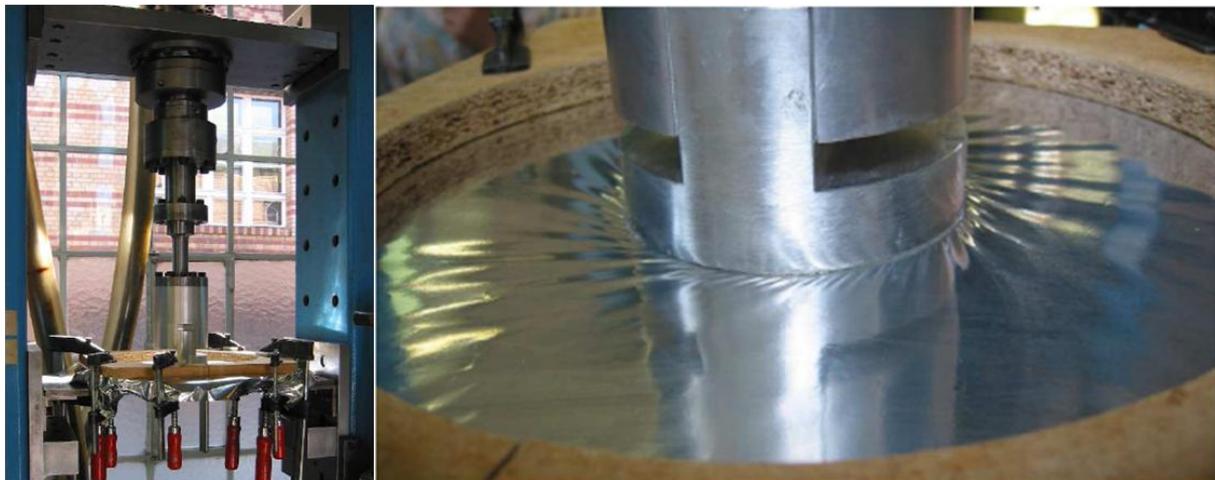


Abbildung 40) Versuchsaufbau von Hornig [104]: links gesamter Aufbau, rechts Detailaufnahme des Messbereichs

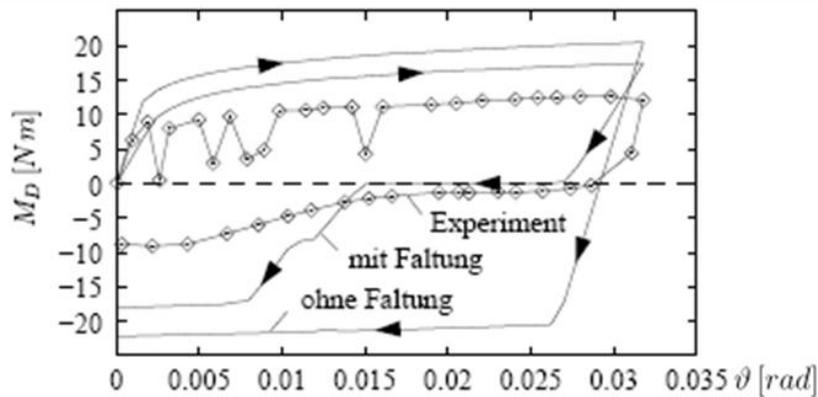


Abbildung 41) Hornigs [104] Vergleich seiner experimentellen Daten mit den berechneten (mit und ohne Berücksichtigung der Falten); es zeigt sich eine deutliche Tendenz der mit Faltenbildung berechneten Werte in Richtung der gemessenen.

3.4.2.5 Zusammenfassung der Messungen am Kreisring

Zusammenfassend lässt sich zum Ansatz der durch Rotation gescherten Kreisringmembran sagen, dass seit 1924 alle Veröffentlichungen im Prinzip den *rotierenden Stab* (wie ihn Stein 1961 nannte) als Grundannahme haben. Das dabei oft genutzte Radienverhältnis von $r_a/r_i \leq 0,40$ liegt damit weit unter dem durch rheologische Normen [51,52] empfohlenen Verhältnis von $r_a/r_i \geq 0,92$: Wie Tabelle 6 zeigt, steigt mit abnehmendem Radienverhältnis die Deformation am inneren Radius gegenüber der am äußeren Radius wirksamen Deformation an. Die Form der dabei resultierenden Auftragungen (Abbildung 42) entfernt sich dabei immer weiter von derjenigen der (gewünschten) idealen Gerade. Beim rotierenden Stab ist eine Deformation am äußeren Radius letztendlich sogar kaum mehr vorhanden. Die dadurch auftretende nicht homogene Scherratenverteilung macht eine Auswertung komplizierter und anfälliger für Abweichungen der Theorien gegenüber den experimentellen Daten: Es konnten verschiedene aufgestellte Theorien mit teilweise gegensätzlichen Ergebnissen (vergleiche dazu Abbildung 34 mit Abbildung 35) festgestellt werden. Viele dieser Theorien können anhand experimenteller Befunde – zumindest von der Tendenz her – bestätigt werden. Es zeigt sich dabei aber auch, dass dies, wie aus Abbildung 41 ersichtlich wird, zurzeit keine vollständige Deckung der experimentellen Daten mit den Vorhersagen möglich ist.

Tabelle 6) Der überblickende Vergleich der Deformation im Kreisring innen gegenüber außen in Abhängigkeit des gewählten Radienverhältnis zeigt eine Änderung. Die äußeren Deformation vergrößert sich von 16% der inneren Deformation bei den rheologischen Normen auf bis zum 36-fachen beim rotierenden Stab. Erster Fall entspricht in einer Auftragung (fast) einer Gerade, letzterer Fall fällt asymptotisch gegen $\gamma = 0\%$ (Abbildung 42).

Radienverhältnis r_i/r_a	benutzt von/in	Deformationsverhältnis $\gamma(r_i)/\gamma(r_a)$
0,93	rheologische Normen [51,52]	1,16
0,70	internationale Fachveröffentlichungen, zum Beispiel [7,32]; diese Arbeit	2,02
0,40	Roddemann [99] und darauf aufbauende Literatur	6,25
0,17	Miyamura [101], Deformation sinkt dabei fast auf null ab	36,00

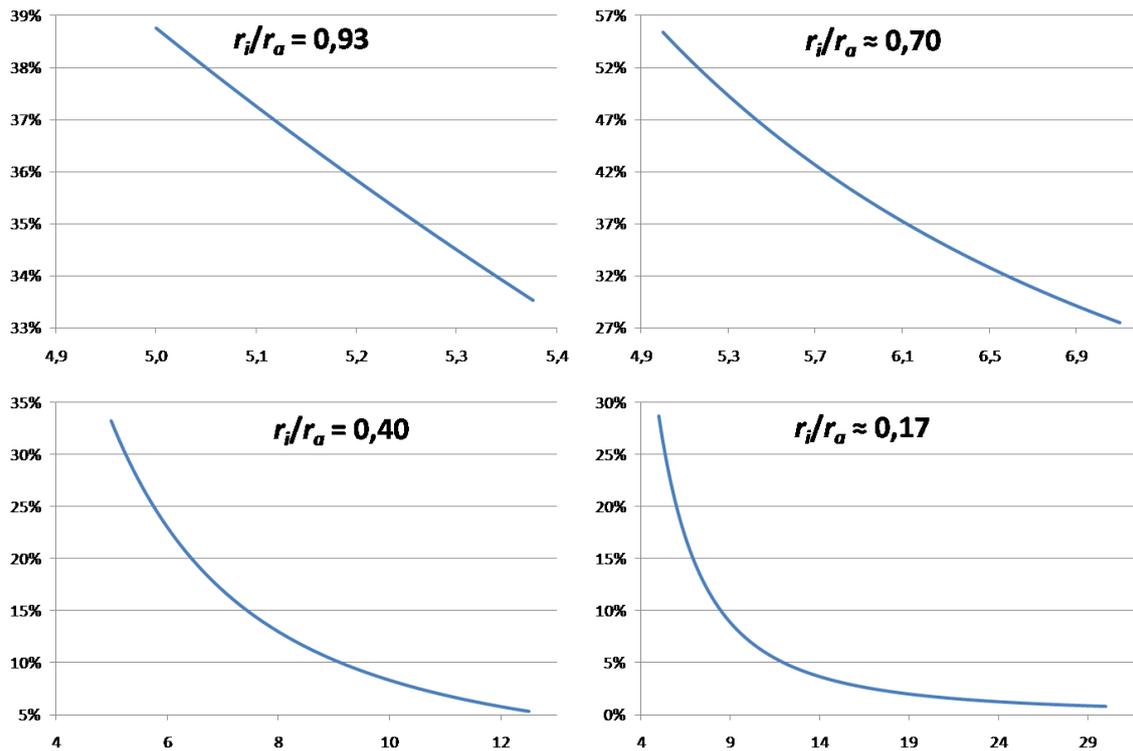


Abbildung 42) Der Verlauf der Auftragungen für verschiedene Radienverhältnisse; der innere Radius wurde jeweils auf $r_i = 5$ gesetzt, der Auslenkwinkel ist bei der Berechnung nach Normvorgabe $\alpha(r_i/r_a=0,93) = 1,5^\circ$ und in den anderen Fällen $\alpha = 8^\circ$; sehr deutlich wird der asymptotische, gegen eine Deformation von $\gamma = 0\%$ gehende Verlauf des rotierenden Stabes mit $r_i/r_a \approx 0,17$; gemäß Gleichung (59) werden die Auftragungen bei anderem α nur in der Höhe verschoben.

3.4.3 Theorie zur Falten Auswertung

Ausgehend von der in dieser Arbeit vorgestellten Apparatur der *2D-Couette-Folding-Cell* wird ein Verfahren gesucht, die dadurch erhaltenen Ergebnisse auszuwerten. Bedingt durch den rheologisch-messtechnischen Hintergrund wird der Kreisring hier (annähernd) als geschertes, *sich unendlich oft wiederholendes Rechteck* gesehen. Da in diesem Falle keine inhomogenen Faltenmuster an den (nicht vorhandenen) seitlichen Enden des Rechtecks auftreten, bietet sich Wongs [1] Ansatz für den homogenen Bereich des gescherten Rechtecks (Abbildung 29) an.

Wong [1] gibt zur Charakterisierung seiner Falten folgenden Zusammenhang in Gleichung (69) wieder:

$$(69) \quad \lambda = \sqrt{\frac{\pi \cdot H \cdot d}{\sqrt{3 \cdot (1 - \nu^2)} \cdot \gamma}}$$

Dabei gilt

- λ : halbe Wellenlänge der Falten, das heißt von *Minimum* zu *Maximum*
- H : Spaltbreite; $H_{2D-COUPETTE} = 12,6$ mm
- d : Membrandicke^{xx}
- ν : zweidimensionale Querkontraktionszahl (Definition sinngemäß nach Gleichung (68))
- γ : Deformation

^{xx} Die von Wong für die Dicke genutzte Variable t wird hier für die Zeit genutzt.

Da bei dem hier genutzten Messaufbau keine der oben genannten Randphänomene auftreten, wird die Faltenanzahl anstelle der Wellenlänge genommen. In der Mitte der kreisringförmigen Membran (in der bekannten zweidimensionalen COUETTE-Geometrie) gilt für die Anzahl der Falten der mit Gleichung (70) genannte Zusammenhang zu Wongs halber Wellenlänge λ :

$$(70) \quad 2\lambda = \frac{2\pi \cdot r_m}{n_{Falten}}$$

Im Prinzip rechnet diese Gleichung aus, wie *groß* (in Bezug auf die Wellenlänge) im Mittel jede einzelne der n Falten auf einer bestimmten Strecke ist. Die dabei zugrunde liegende Strecke ist der Umfang mittig im Inneren des Kreisrings.

Die Spaltbreite entspricht der Radiendifferenz

$$(71) \quad H = r_a - r_i$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (69) mit der um den Faktor *zwei* gekürzten Gleichung (70) und den Gleichungen (56), (57) und (71) erhält man nach geeigneten Umformungen:

$$(72a) \quad \pi \cdot \frac{r_a - r_i}{2} / n_{Falten} = \sqrt{\frac{\pi \cdot (r_a - r_i) \cdot d}{\sqrt{3 \cdot (1 - \nu^2)}}} \cdot \sqrt[4]{\gamma_m}$$

$$(72b) \quad n_{Falten} = \sqrt{\frac{\pi \cdot (r_a - r_i)}{4 \cdot d}} \cdot \sqrt[4]{3 \cdot (1 - \nu^2)} \cdot \sqrt[4]{\gamma_m}$$

Mit den Gleichungen (73)

$$(73a) \quad c_1 = \sqrt{\frac{\pi \cdot (r_a - r_i)^2}{4 \cdot H \cdot d}}$$

$$(73b) \quad c_2 = \sqrt[4]{3 \cdot (1 - \nu^2)}$$

$$(73c) \quad c = c_1 \cdot c_2$$

lässt sich Gleichung (72b) zu den Gleichungen (74) vereinfachen:

$$(74a) \quad n_{Falten} = c_1 \cdot c_2 \cdot \sqrt[4]{\gamma_m}$$

$$(74b) \quad n_{Falten} = c \cdot \sqrt[4]{\gamma_m}$$

3.4.3.1 Viskoelastische Systeme: Ansätze

Bereits 1993 betrachtete Jenkins [105] das Verhalten viskoelastischer statt ideal-elastischer Membranen und verglich mit viskoelastischen Finite Elementen berechnete Vorhersagen mit dem an seinen Proben beobachteten Verhalten.

Als Alternativ dazu fällt in der Literatur auf, dass zum Beispiel Huang [106] im Jahr 2002 an einen elastischen Film auf einem viskosen Medium (Abbildung 43) die Faltenbildung untersucht hat.

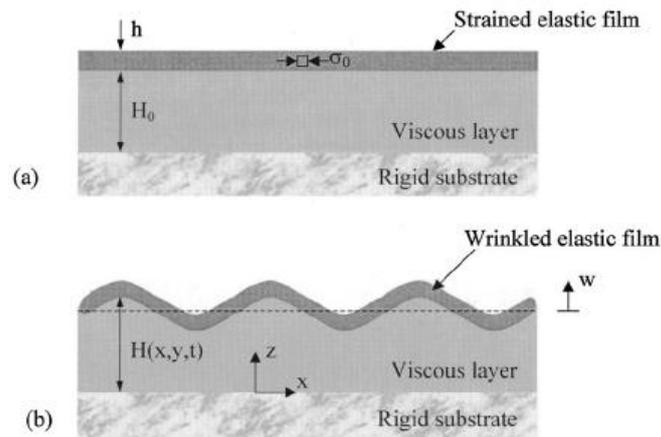


Abbildung 43) Ansatz des elastischen Films auf viskosem Medium; Abbildung aus [106].

Im Rahmen dieser Arbeit ist nicht zu überprüfen gewesen, ob diese zwei Ansätze zu miteinander übereinstimmenden Ergebnisse führen. Da im zweiten Ansatz der viskose Anteil nicht mit in der eigentlichen Membran liegt, ist daran zu zweifeln: Die Finiten Elemente einer solchen Membran werden durch den viskosen Teil tendenziell eher in der Auslenkung gedämpft. Die Verteilung der Spannungen innerhalb der Membranebene kann so nicht berücksichtigt werden.

3.4.3.2 Membranen als zweidimensionale Polymer-Knäuele

Zum besseren Verständnis der Eigenschaften von Membranen wird abschließend die molekulare Ebene betrachtet: Da die in dieser Arbeit betrachteten Membranen aus Polymeren bestehen, ist es wichtig zu wissen, dass Polymere aus Gründen der Entropie bevorzugt als Knäuel vorliegen [107]. Ab Mitte der 1980er Jahre wurde die Brücke geschlagen, diese Art der Betrachtung auch auf die zweidimensionale Anordnung von Polymeren in Membranen zu übertragen [108-111]. Lipowsky [112] stellt 1989 diesen Ansatz in seiner Veröffentlichung anschaulich dar (Abbildung 44) und fasste 1991 den Stand der Dinge zusammen [113]. Erwähnenswert dazu sind noch die 1998 veröffentlichten Phasendiagramme von zufällig polymerisierten Membranen [114].

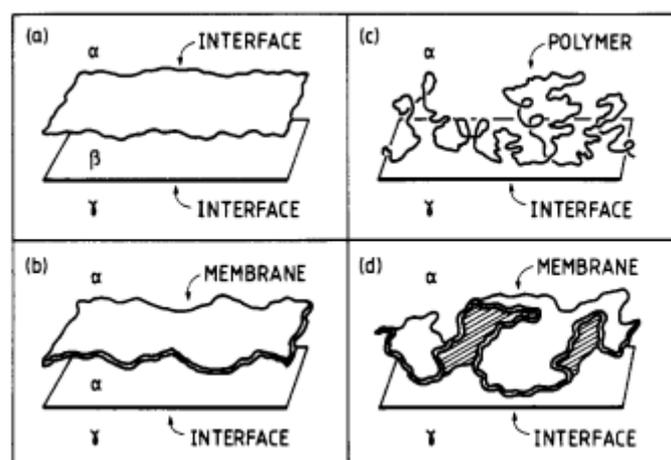


Abbildung 44) Membran als „zweidimensionales Knäuel“; Abbildung aus [112].

3.4.4 Probleme von Kapselmembran-Bildung am Beispiels des Alginats

Über die Besonderheiten von Membranen im Allgemeinen wurde an früherer Stelle ausführlicher geschrieben. Hier sei abschließend noch auf das spezielle Interesse der Kapselbildung hingewiesen.

Welche wirtschaftliche Relevanz dieses in der Anwendung hat lässt sich erkennen, wenn man hervorhebt, dass sich viele Herstellungsvorschriften in der jüngeren Patentliteratur wiederfinden. Die dabei üblichen Techniken gehen von der Reaktion einer Alginatlösung (mit typischerweise um fünf Gewichtsprozent) mit einer entsprechend konzentrierten Lösung passender Gelbildender Kationen aus [115-117]. Die Eigenschaften der Gele werden dabei durch die physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Alginat (Guluronatanteil und/oder molare Masse) und der eingesetzten Calciumkonzentration eingestellt [15,118]. In diesen Fällen läuft das Membranwachstum durch die Diffusion der Kationen durch das bereits entstandene Gel [119]. Dabei führt eine längere Reaktionszeit in der Regel auch zu einer dickeren Membran. Aufgrund dieses Sachverhaltes ist es schwierig, sehr kleine (hohle) Kapseln mit ultra-dünnen Membranen herzustellen: In solchen Fällen führt die übliche Reaktion häufig zu massiven sogenannten *Beads*.

Im Gegensatz dazu ist bei der Reaktion der anderen hier beschriebenen chemischen Systeme (*n*-Oktadecyltrichlorsilan [6] und Protein [41,44] keine solche *Bead*-Bildung bei der Kapselbildung bekannt.

Einen allgemeinen Überblick über weitere existierende Techniken, industriell Membranen herzustellen, fasste Mulder ausführlich in seinem Lehrbuch [120] zusammen.

4 Experimentelles

Dieses Kapitel führt die experimentellen Methoden genauer in ihrer Anwendung aus. Auch für Entwicklung und Betrieb der neu entwickelten Apparatur wichtigen Punkte werden detailliert erläutert.

4.1 Chemische Systeme

Die Handhabung der verschiedenen in Kapitel 3.1 vorgestellten potentiellen Modell-Systeme wird hier ausführlich aufgezeigt.

4.1.1 Eingesetzte Chemikalien

Das in den Experimenten genutzte Wasser wurde vor Gebrauch mit einem Umkehrosiose-Filter des Typs PURELAB *ultra* der Firma ELGA LabWater gereinigt.

Die Alginate MANUCOL DM mit einem Anteil von 39% Guloronat (G39) und MANUGEL DMB mit einem Anteil von 63% Guloronat (G63) wurden von *International Specialty Products* (Chargennummern 890911 für G39 und 830311 für G63) bezogen^{yy}. Das verwendete β -Casein ($\geq 95\%$) stammt von *Carl Roth* und trägt die Chargennummer 0694235. Diese Polymere wurden ohne weitere Aufreinigung genutzt.

Die in Tabelle 7 aufgelisteten Chemikalien wurden ebenfalls ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Tabelle 7) Händler und Reinheit der eingesetzten Chemikalien; für Biopolymere siehe Text.

Chemikalie	Händler	Reinheit
Dinatriumphosphat-Dihydrat	Merck	99,5%
Kaliumdihydrogenphosphat	Merck	$\geq 99,5\%$
Calciumchlorid-Dihydrat	Merck	$\geq 99,5\%$
<i>n</i> -Oktadecyltrichlorsilan	ABCR	95%
Oktadecylamin	Fluka	$\geq 99\%$
<i>para</i> -Xylol	VWR	$\geq 99\%$
Terephthalsäuredichlorid	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$

4.1.2 Vorbereitung der Reaktionslösungen

Die Vorbereitung der Proben ist im Folgenden beschrieben.

4.1.2.1 *n*-Oktadecyltrichlorsilan

Es werden Experimente mit einem Volumen von 10-50 mL von verschiedenen konzentrierten Lösungen mit 0,1-1 mM *n*-Oktadecyltrichlorsilan in *para*-Xylol durchgeführt. (Die Gesamtmenge an Monomeren beläuft sich dabei auf 1-10 μmol .) Vertiefende Informationen zu diesen Reaktionen sind wieder bei Husmann [5-7] zu finden.

4.1.2.2 Alginate

Es werden jeweils 0,2 g/L des Alginats G39 beziehungsweise G63 in Wasser gelöst und über Nacht gerührt. Wegen der schnellen Alterung der Probe wird diese nur am folgenden Tag verwendet.

Die Konzentration des Vernetzers (Calciumchlorid in wässriger Lösung oder das Gemini-Tensid in *para*-Xylol) wird immer auf 0,5 mmol/L eingestellt. (Die Menge der Ladungen des Vernetzer entspricht dabei ungefähr der Menge der Ladungen des Alginats.) Im Falle des Calcium-vernetzten Alginat-Systems wird auch eine Lösung von 10 mmol/L des Tensids Oktadecylamin in *para*-Xylol angesetzt.

^{yy} Eine zum Verständnis wichtige Charakterisierung der Alginate erfolgt detailliert in Kapitel 5.2.1.

Bei den Versuchen mit Oktadecylamin werden die wässrigen Lösungen mit zweifacher Konzentration angesetzt und unmittelbar vor Gebrauch im Verhältnis 1:1 gemischt. Die dabei genutzten Konzentrationen sind für eine Gelierung der Volumenphase zu gering und reichen im Fall des Alginate-Calcium-Systems nur aus, um in der wässrigen Phase Cluster zu bilden [17,18].

4.1.2.3 Terephthalsäuredichlorid-vernetztes β -Casein

Wie bei Lefebvre [44] nachzulesen ist, können Proteine erfolgreich mit Terephthalsäuredichlorid zu (Kapsel-) Membranen vernetzt werden. Im Unterschied zu dem in der Quelle genannten Protein wird in den hier durchgeführten Messungen mit folgenden, zu Lefebvre abweichenden Lösungen gearbeitet: Statt des Proteins Ovalbumin wird mit 0,75 g/L β -Casein in einer wässrigen Pufferlösung aus 3,815 g/L (0,2143 mol/L) Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat und 3,160 g/L (0,2429 mol/L) Kaliumdihydrogenphosphat gearbeitet. Der Vernetzer Terephthalsäuredichlorid liegt mit 0,60 g/L (0,30 mol/L) in *para*-Xylol vor. Da hierbei keine Emulsion erforderlich ist, werden die zur Kapselherstellung eingesetzten Tenside benötigt.

4.2 Messtechnik

Neben dem Vorstellen der Messroutinen der standard-rheologischen Untersuchungen wird in diesem Unterkapitel der Umbau zur neu entwickelten Apparatur ausführlich beschrieben. Dabei wird auch auf die Durchführung der Experimente eingegangen.

4.2.1 Durchführung der zweidimensionalen rheologischen Messungen

Zur Durchführung der rheologischen Messungen wird bei Raumtemperatur jeweils mit einem Probenvolumen von 100 mL für die wässrige und die organische Phase gearbeitet. Um gelöste Gase zu entfernen, werden die wässrigen Phasen vor Gebrauch zwei Stunden im Vakuum einer Membranpumpe gerührt.

Für die Messungen wird jeweils ein Glasbecher mit dem Innendurchmesser r_{i-Glas} ($r_{i-Glas} \equiv r_a = 42,6$ mm) mit der wässrigen Lösung gefüllt und mit dem entsprechenden Adapter an einem RFS II Rheometer der Firma Rheometrics angeschlossen. Der aus Aluminium bestehende Doppelkegel mit dem Radius r_{Kegel} ($r_{Kegel} \equiv r_i = 30,0$ mm) wird nun exakt in der Grenzfläche vom Wasser zur Luft positioniert. Anschließend wird der Doppelkegel vorsichtig mit der organischen Lösung überschichtet und diese dann zur Verminderung von Verdunstung abgedeckt. Während des gesamten Prozesses ist darauf zu achten, die Entstehung von Luftblasen zu vermeiden, da diese die Messung stören können. Die möglichen Tests sind im Einzelnen:

- Um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen wird unmittelbar nach dem Befüllen der Messzelle ein *Time-Sweep*-Test mit der Frequenz $\omega = 1$ rad/s und der Amplitude $\gamma_i = 0,025\%$ gestartet.
- Nach Erreichen eines Plateau-Wertes der rheologischen Moduln (je nach System zwischen 10 und 18 Stunden) wird ein *Frequency-Sweep*-Test mit Frequenzen von 10^2 bis 10^{-3} rad/s bei einer Amplitude von $\gamma_i = 0,025\%$ durchgeführt. Dies ist hilfreich, um Informationen über die Eigenschaften und die Vernetzungsdichte des entstandenen Netzwerks zu erhalten.
- Um abschließend sicher zu stellen, dass die bisherigen Tests innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs gemessen wurden, wird ein *Strain-Sweep*-Test mit Amplituden von 0,02-160% bei einer Frequenz von 1 rad/s durchgeführt.
- Alternativ zu den gerade aufgeführten *Frequency-Sweep*- und *Strain-Sweep*-Tests werden Relaxationstests ausgeführt. Dazu werden die typischerweise von einem *Strain-Sweep*-Test angesteuerten Deformationen ausgelenkt und solange gehalten, bis der Relaxationsmodul einen (zeitlich) konstanten Wert annimmt. Nach Erreichen dieses Plateaus wird bei einer

Deformation von $\gamma = 0\%$ mindestens die zum Erreichen des letzten Plateau-Wertes (von $\gamma \neq 0\%$) benötigte Zeit abgewartet und anschließend mit der nächsten Deformation fortgefahren. Um die aufgrund des langwierigen Ablaufs entstehenden Alterungseffekte der Membran zu reduzieren, wird dabei in der Regel nur jede zweite oder dritte vom *Strain-Sweep-Test* genutzten Deformationen (Tabelle 3) gemessen.

Optional kann der *Time-Sweep-Test* dabei auch ausgelassen und direkt nach der erwarteten Membranbildungszeit mit dem Relaxationstest begonnen werden.

Dadurch, dass diese Tests meist parallel zu den häufiger durchgeführten Messungen in der im *2D-COUETTE-Folding-Cell* gemacht werden, wird ihre Reproduzierbarkeit überprüft.

4.2.2 Messung der Membrandicke

Die Dicke der entstehenden Membranen wurde mit dem in [32] vorgestellten Verfahren gemessen. Aufbau und Ablauf der Messung sei hier kurz zusammengefasst:

Das Licht der Lampe 1 wird mittels der konkaven Linse 2 zu dem parallelen Strahl 3 gebrochen. Dieser parallele Strahl durchquert horizontal die Küvette 4 mit der Membran 5. Unter Zuhilfenahme der konvexen Linse 6 wird das Licht vergrößert auf den Schirm 7 geworfen. Das von der Membran adsorbierte Licht ist daraufhin als der rechteckige Schatten 8 auf dem Schirm erkennbar. Anhand der Größe der Kalibrierungsschatten 9 und 10 wird auf die Dicke der Membran zurückgerechnet.

Mit der Kanüle 11 wird vor jeder Messung die Füllhöhe der unteren Phase so eingestellt, dass keine die Messung störenden Menisken mehr zu sehen sind. (Messungen an der Phasengrenze der reinen Lösungsmittel zeigen anstelle eines Schattens hierbei eine Linie hellen Lichtes.) Der in der Küvette befindliche bewegliche Einsatz 12 hat die bekannte Dicke von 10,0 mm und dient neben der Erzeugung des Kalibrierungsschattens dazu, dasjenige Volumen/Grenzflächen-Verhältnis einzustellen, welches durch die rheologischen Messzellen vorgegeben ist.

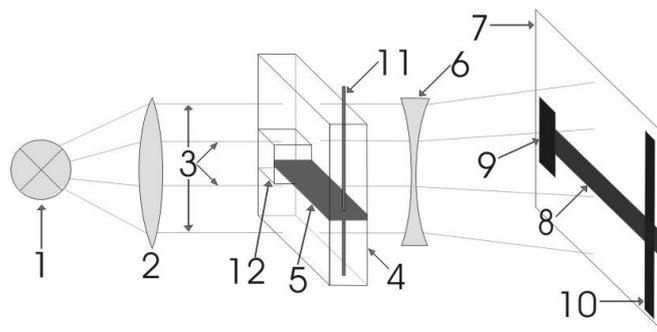


Abbildung 45) Aufbau zur Messung der Membrandicke aus [32]; Erklärungen der Bezeichnungen sind im Text zu finden.

Sowohl beim Befüllen der Messzelle als auch während der daraufhin ablaufenden Reaktion bilden sich an der Grenze der beiden flüssigen Phasen mit den Glaswänden Menisken, die durch ihre Absorption die Membran auf dem Schirm dicker erscheinen lassen. Um dieses Artefakt zu umgehen, muss vor Aufnahme jedes Messwertes die Membran durch Nachstellen der Füllhöhe der unteren Phase jeweils so positioniert werden, dass der Schatten die minimale Dicke ausweist – das heißt keine Menisken mehr erkennbar sind. Allerdings bewirkt dieses Vorgehen, dass (ähnlich einer *Oscillating-Drop-Messung*) die Membran durch das Nachstellen der Füllhöhe bei jeder Messung beeinflusst wird und die hieraus erhaltenen Ergebnisse unter diesem Vorbehalt zu betrachten sind.

4.2.3 Oberflächenspannung

Um das Grenzflächenverhalten der Alginate besser zu verstehen, werden mit Lösungen von 0,2 g/L Messungen mit einer (Standard-) WILHELMY-Platte an einem Tensiometer der Firma Krüss durchgeführt.

4.2.4 Viskositätsmessungen

Um eine Bestimmung der mittleren molaren Massen der Alginate vorzunehmen werden von jeder Probe elf Lösungen mit jeweils Konzentrationen von 1,5-16 g/L an einem *SV-10 Vibro Viscometer* der A&D Company vermessen.

4.2.5 Die neu entwickelte Apparatur: 2D-COUETTE-Folding-Cell

Um einen Blick in das Geschehen einer zweidimensionalen rheologischen Messung zu erhalten wird eine in Aufbau, Maßen und Funktion^{zz} der zweidimensionalen COUETTE-Zelle des Standard-Rheometers entsprechende *2D-COUETTE-Folding-Cell* gebaut.

Obwohl die *2D-COUETTE-Folding-Cell* technisch gesehen nach dem SEARLE-Prinzip arbeitet, wird dennoch bewusst die gewählte Bezeichnung verwendet. Dadurch wird die Vergleichbarkeit mit den nach dem COUETTE-Prinzip durchgeführten Messungen betont.

4.2.5.1 Auf-/Umbau der Apparatur

Der Aufbau der *2D-COUETTE-Folding-Cell* geschieht, indem ein Torsions-Pendel, wie es in Aufbau und Funktion in [50] vorgestellt ist, folgendermaßen modifiziert wird (Abbildung 46):

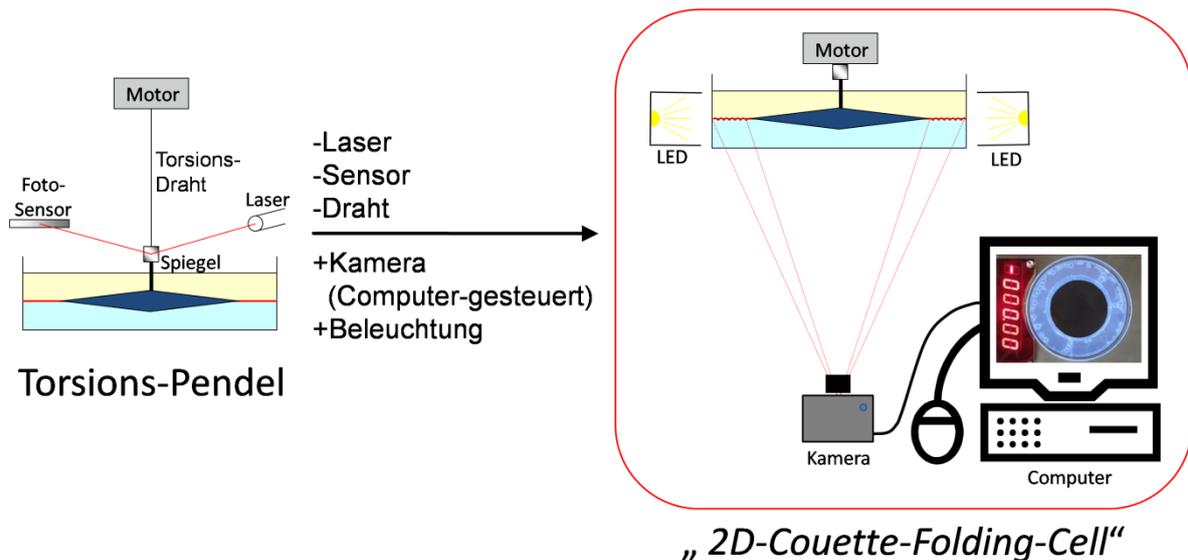


Abbildung 46) Schematische Darstellung des Umbaus eines Torsion-Pendels zur 2D-COUETTE-Folding-Cell.

- Von dem Torsions-Pendel werden die nicht benötigten Komponenten Laser, Torsionsdraht und Foto-Sensor entfernt.
- Ein in Maßen und Material mit demjenigen der zweidimensionalen rheologischen Messungen identischer Doppelkegel wird derart an dem Motor direkt befestigt, dass er leicht mittels geeignetem Adapter zum Austausch oder zur Reinigung entfernt werden kann.
- Analog dazu wird mit dem (Glas-) Becher für die Probenaufnahme verfahren. Dabei wird darauf geachtet, dass der Boden dieses Bechers einen verzerrungsfreien und ungetrübten Durchblick erlaubt („Fensterglas“). Um eine Überbelichtung durch die Reflexionen am Kegel

^{zz} Die Funktionen in Form der Bewegungsvorgaben sind derzeit nicht 1:1 vom Rheometer übertragbar. Mehr dazu folgt im Text.

zu minimieren, wird zentriert unter dem Glas eine dunkle Platte (mit $r_{\text{Platte}} < r_{\text{Kegel}}$) angebracht.

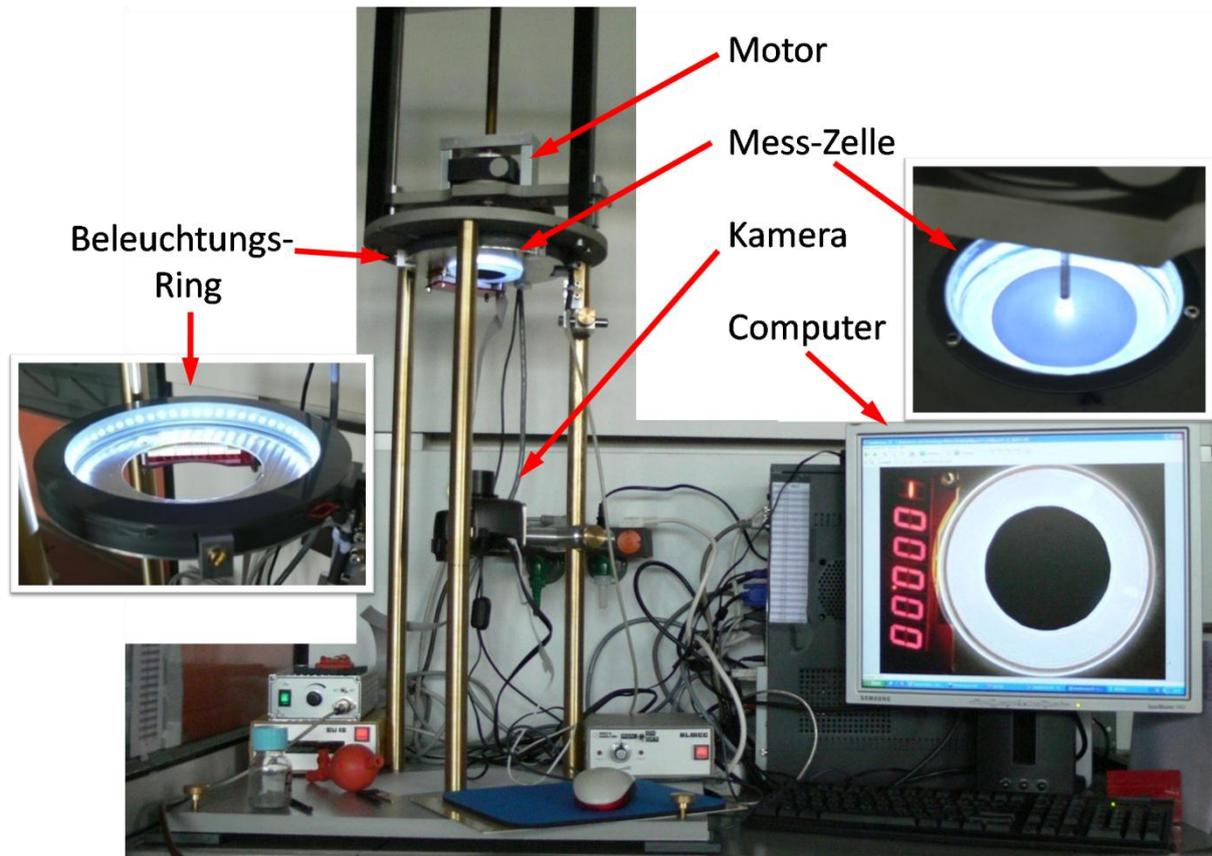


Abbildung 47) Aufbau der 2D-COUETTE-Folding-Cell; neben den benannten Komponenten sind hier noch die Steuerungs- und Anzeigeräte der manuellen Deformationseinstellung zu sehen.

- Ein aus 60 LEDs bestehender Leuchtring wird um den Becher herum angepasst. Zur Feineinstellung der Helligkeit sind die LEDs dimmbar und können (gleichmäßig verteilt) zur Hälfte ganz abgeschaltet werden. Üblicherweise wird meist unter Einsatz aller LEDs bei voller Helligkeit gearbeitet.
- Unten am Leuchtring wird ein Display befestigt, auf dem der Auslenkwinkel α des Doppelkegels angezeigt wird. Über dieses Display wird der aktuell eingestellte Winkel in jedem Bild automatisch protokolliert.
- Eine handelsübliche Kamera Modell PowerShot S5 IS (samt zugehörigem Stromnetzkabel) der Firma Canon wird an einen Rechner (Betriebssystem Windows XP von Microsoft) angeschlossen^{aaa}. An die Stativaufnahmevorrichtung der Kamera wird ein dafür gebauter Adapter angeschlossen, der es ermöglicht, die Kamera zu entfernen und in der zuletzt eingestellten Position wieder anzuschließen^{bbb}.
- Da bei der Fernsteuerung der genutzten Kamera über den Computer keine manuelle Fokussierung der Schärfe mehr möglich ist, wird ein schwenkbares und in der Höhe bewegliches waagerechtes Plättchen (Abbildung 49) angebracht. Mit diesem Plättchen wird die genaue Höhe der membranbildenden Phasengrenze eingestellt. Anschließend wird die Kamera auf das Plättchen ausgerichtet und durch Laden zuvor gespeicherter Parameter (dazu weiter

^{aaa} Sollte die Kamera angeschlossen werden, bevor die Software auf dem Rechner installiert wurde, funktioniert die Steuerung der Kamera über den Rechner möglicherweise nicht mehr einwandfrei.

^{bbb} So kann die Kamera für andere Anwendungen (Dokumentation von Proben) genutzt werden.

unten) auf den hierzu standardisierten Abstand fokussiert. Durch diese Kalibrierung wird gewährleistet, dass die entstandenen Falten klar erkennbar und damit auswertbar sind.

- Insgesamt wird dabei das Gestell des Torsions-Pendels so umgebaut, dass es mittels Schraubfüßen stabil und waagrecht ausgerichtet ist und 60 cm Spielraum hat, um den Abstand der Kamera optimal einstellen zu können.
- Es werden weiterhin Deckel angefertigt beziehungsweise vorhandene Deckel so umgebaut, dass sie sowohl das Verdampfen der Probe verringern als auch Lichteintritt oberhalb der Probe reduzieren. Sich überlappende Einlagen aus schwarzem Karton auf der Innenseite des Deckels bieten sich dafür an.
- Für die zur Kalibrierung wichtige Umgebungsbeleuchtung und zum Gebrauch mit den im Laborbetrieb üblichen Gefahrstoffen wird die Apparatur in einem Abzug aufgestellt. Idealerweise können dessen Scheiben verdunkelt werden.

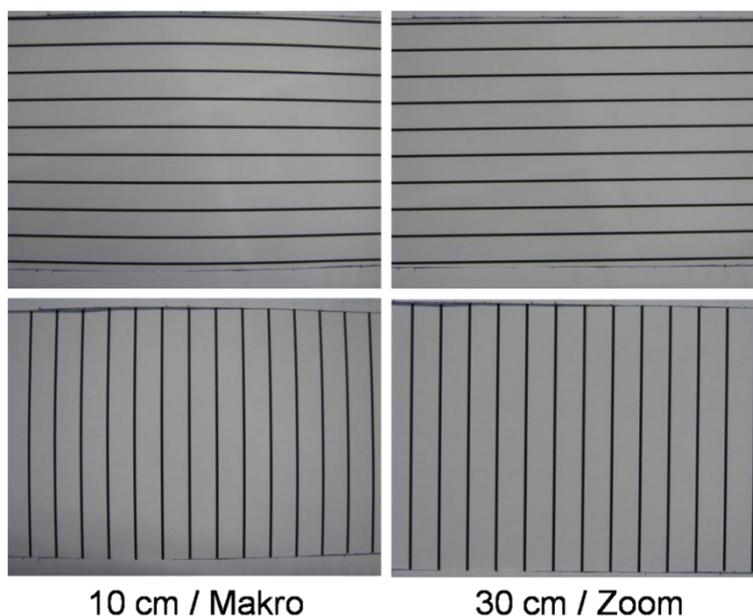


Abbildung 48) Die links sichtbare optische Verzerrung im Makromodus der Kamera wird über einen größeren Abstand ausgeglichen (rechts). Durch einen entsprechenden Zoom bleibt der sichtbare Ausschnitt des Motivs erhalten.

Abbildung 47 zeigt den Aufbau. Dabei hat sich als idealer Abstand des Kameraobjektivs zur Probe eine Distanz von circa 30 cm bewährt^{ccc}. Die Zoom-Funktion^{ddd} wird dabei so eingestellt, dass die Probe die Höhe des Bildes ausfüllt. Im Normalfall ist das Display für die Anzeige des Winkels dabei gut erkennbar. Ist die Kamera zu nahe, treten die links in Abbildung 48 gezeigten optischen Verzerrungen auf. Wenn die Kamera zu weit entfernt ist, verschlechtert sich die Handhabung (zu wenig Platz zum Schwenken der Kamera).

4.2.5.2 Alternative Geometrie

Um das Einreißverhalten des untersuchten Systems genauer zu verstehen wird für die Apparatur ein Messing-Zylinder nach Art einer dreidimensionalen COUETTE-Geometrie gebaut (vergleiche Abbildung 18). Dabei ist der Radius des Zylinders an den des Kegels angeglichen ($r_{\text{Zylinder}} = r_{\text{Kegel}}$) und die Höhe des Zylinders so gewählt, dass der Zylinder knapp über den oberen Rand des Glasbechers hinausragt.

^{ccc} Die genutzte Distanz stellt die Grenze dar, mit der im Makromodus aufgenommen werden kann. Sollte es sich als erforderlich herausstellen, so lässt sich letztere auch nutzen.

^{ddd} die optisch/elektronische Vergrößerung der Kamera

4.2.5.3 Vorbereitung der Apparatur und Durchführung der Messung

Bevor die eigentliche Messung durchgeführt werden kann, müssen die Apparatur-spezifischen Parameter wie folgt voreingestellt werden.

4.2.5.3.1 Kalibrierung durch gespeicherte Kameraeinstellungen

Die in Kapitel 4.2.5.1 genannte, mit dem Plättchen durchgeführte Kalibrierung der Apparatur lädt die zuvor unter definierten Bedingungen gespeicherten Kameraeinstellungen (Abbildung 49 und Abbildung 50). Dazu muss sich die Kamera im *Benutzerdefinierten Modus „C“* befinden und im Aufnahmemenü (jeweils oben rechts in Abbildung 49 und Abbildung 50) werden die Bildeinstellungen auf „*Groß/Superfein*“ („ L“) gesetzt.

Entscheidend bei den vorab gespeicherten Kameraeinstellungen sind nicht allein die im unteren Bereich in Abbildung 49 und Abbildung 50 gezeigten Einstellungen. Um die zur Kalibrierung nötigen Kameraeinstellungen zu erhalten, werden die Punkte 1 bis 6 ausgeführt:

1. Unter Verwendung der vorbereiteten Einstellungen wird ein Weißabgleich mit einem von den LEDs beleuchteten, weißen Blatt Papier vorgenommen.
2. Das Kalibrier-Plättchen wird auf die Höhe einer fertig ausgebildeten (!) Membran eingestellt.
3. Der Bildausschnitt der Kamera wird durch die Zoom-Funktion und das Verschieben der Kamera in der Höhe so gewählt, dass die Messzelle ganz und die Deformations-Anzeige ausreichend zu sehen sind.
4. Unter Nutzung der Abzugsbeleuchtung wird die Kamera auf das Kalibrier-Plättchen gelenkt und ein Foto aufgenommen:
 - ⇒ Zeigt die genaue Betrachtung des Bildes, dass das Plättchen scharf und deutlich erkennbar ist, so wird mit Schritt 5 fortgefahren;
 - ⇒ Ist das Plättchen auf dem Bild nicht scharf und deutlich erkennbar, wird wieder ab Schritt 3 vorgegangen;
 - ⇒ Sollte auch nach mehrmaligem Wiederholen der Schritte 3 und 4 das Plättchen immer noch nicht gut erkennbar sein, so wird die Kamera komplett vom Rechner entfernt, ausgeschaltet, neu angeschlossen und wieder wie bekannt vorgegangen^{eee}.
5. Wenn das Kalibrier-Plättchen scharf und deutlich erkennbar ist, wird die Kamera auf die Messzelle gerichtet und sinngemäß Schritt 4 wiederholt.
6. Sofern sowohl das Plättchen als auch die Probe scharf und deutlich zu erkennen sind, werden die Einstellungen unter dem Menü „*Datei* → *Aufnahmeeinstellungen speichern*“ gespeichert. Dabei werden alle vorher gespeicherten Einstellungen überschrieben.

Durch das Speichern „merkt“ sich die Kamera die gerade eingestellte Fokussierung, kann diese aber nur unter den definierten Bedingungen des Kalibrier-Plättchens reproduzieren. Üblicherweise müssen zur erfolgreichen Durchführung der gerade beschriebenen Kalibrierung neben dem Zoom der Kamera auch die Autofokus-Einstellungen („AF“ im Optionsfenster von Abbildung 49) und andere Parameter (wie zum Beispiel Blitzlicht ein/aus) geändert^{fff} werden.

^{eee} Gegebenenfalls muss dabei auch der Rechner noch einmal neu gestartet werden.

^{fff} Es kann dabei sein, dass die Einstellungen geändert und dann wieder auf ihren *ursprünglichen* Wert zurück gesetzt werden müssen.

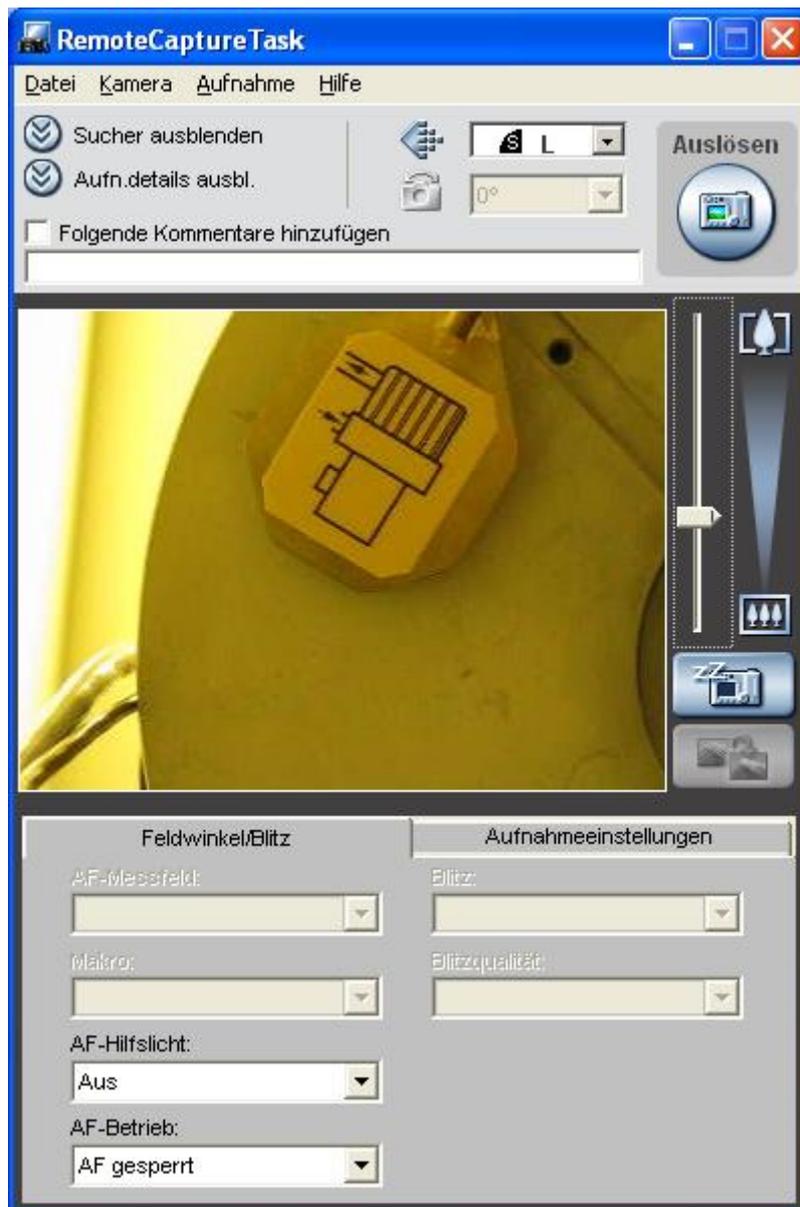


Abbildung 49) Durch Kalibrierung geladene Menü-Einstellungen 1 von 2; das Sichtfenster zeigt das Kalibrier-Plättchen, die Beleuchtung erfolgt hier durch die Umgebung (Abzug).

Wichtig ist sowohl beim Erstellen als auch beim Laden der Kalibrierungs-Einstellungen, dass der Kamera immer ausreichend Licht zur Verfügung steht, da diese sonst ihre eingestellte Fokussierung nicht halten kann. Dazu ist beim Wechsel des Bildbereichs sowohl von der Messzelle auf das Kalibrier-Plättchen als auch umgekehrt darauf zu achten, dass während dieses Übergangs das Licht des Abzugs und der LED-Ring eingeschaltet sind.

4.2.5.3.2 Einstellen der Deformation

Das Einstellen der gewünschten Deformation geschieht manuell^{§§§} mit dem dafür vorgesehenen Steuergerät. Die Deformation wird dabei in Form des Auslenkwinkels α auf dem Display des Winkelmessgeräts kontrolliert und automatisch über das Display neben der Messzelle auf jedem Bild protokolliert.

^{§§§} Diejenige Übung, die notwendig ist, um beim Einstellen der Deformation diese nicht zu Übersteuern, ist schnell erreicht.



Abbildung 50) Durch Kalibrierung geladene Menü-Einstellungen 2 von 2; das fertig kalibrierte Sichtfenster zeigt hier die leere Messzelle; die Beleuchtung erfolgt hier durch den LED-Ring.

4.2.5.4 Messungen mit der Folding-Cell

Die Maße der in der hier vorgestellten *2D-COUETTE-Folding-Cell* sind denen der oben beschriebenen zweidimensionalen *COUETTE-Geometrie* des *RFS II Rheometers* angeglichen. Das Befüllen der Apparatur erfolgt wie bereits beschrieben. Neben der Untersuchung der scherabhängigen Faltenbildung werden zur Überprüfung der eingesetzten Lösungen meist die oben beschriebenen standard-rheologischen Tests parallel dazu am *RFS II* ausgeführt.

Zur besseren Auswertbarkeit werden jeweils ausgewählte Fotos mittels der freien Software *JPGVideo* [121] zu Videos konvertiert. Die resultierenden Videos ermöglichen je nach gewählten Ausgangsdaten sowohl insgesamt einen besseren Überblick über die gesamte durchgeführte Messung als auch die Möglichkeit, kleine Unterschiede, beispielsweise zwischen zwei Einzelbildern, besser zu erkennen.

4.2.5.5 Durchführbare Tests

Die Durchführung und die Besonderheiten der mit der *2D-COUETTE-Folding-Cell* durchführbaren Tests sind im Folgenden aufgelistet. Eine detaillierte Beschreibung im Umgang mit der Apparatur und deren zur Kalibrierung nötigen Schritten liefert [122].

4.2.5.5.1 Zeittest

Beim Zeittest wird die Apparatur mit der Probe gefüllt und in regelmäßigen Abständen Fotos über bis zu 14 Tagen hinweg aufgenommen. Dieser Test benötigt während der Messung gar keine bis wenig Betreuung und ist dadurch einfach in der Durchführung. Durch ihn ist es möglich, Alterungsprozesse in der Probe zu beobachten.

4.2.5.5.2 Rotationstest

Im Rotationstest wird nach Abwarten der entsprechenden Membranbildungszeit die Membran um einen bestimmten, kleinen Winkel α' ausgelenkt und anschließend fotografiert. Anschließend wird solange um α' weiter ausgelenkt und fotografiert, bis die Membran beim Winkel α_{Riss} einreißt. Ein typischer Wert zur Erhöhung des Auslenkwinkels ist $\alpha' = 0,10^\circ$. Der Rotationstest ist ein einfacher Deformationstest und eröffnet die Möglichkeit, mit relativ geringem Aufwand an deformationsabhängige Daten zu gelangen.

4.2.5.5.3 Oszillationstest

Der Oszillationstest verläuft ähnlich wie der *Strain-Sweep-Experiment* eines Standard-Rheometers. Aus einem Zustand ohne Deformation ($\alpha_0 = 0^\circ$) wird über einen Auslenkwinkel α_{n+} und anschließend wieder über α_0 zu einem im Betrag α_{n+} gleich großen entgegengesetzten Winkel α_{n-} ausgelenkt. Dieser Vorgang wird mit steigendem Winkel $|\alpha_{n\pm}|$ bis zum Einreißen der Membran bei α_{Riss} wiederholt. Beim Erreichen des maximalen/minimalen Auslenkwinkels $\alpha_{n\pm}$ und am Durchgang des ursprünglichen belastungsfreien Zustandes α_0 werden jeweils ein Bild aufgenommen.

Auf einen Zeittest folgend kann ein Oszillationstest auch in einer der beiden nachstehenden Variationen durchgeführt werden:

- Auf die negative Auslenkung wird verzichtet und es wird nur zwischen den Winkeln α_0 und α_{n+} gewechselt. Hierbei liegt der Schwerpunkt der Messung auf dem Verhalten und dem Einfluss der einfacheren Belastung auf die Erscheinung der Membran im Ruhezustand.
- Wahlweise werden Werte $\alpha_{n\pm}$ des Oszillationstests in Zwischenschritten zu je α' angesteuert und abfotografiert, so dass eine feinere Auflösung des eigentlichen Deformationsvorgang möglich ist.

Um eine bessere Vergleichbarkeit zu den (standard-rheologischen) *Strain-Sweep-Experimenten* zu gewähren, sind die angesteuerten Winkel $|\alpha_{n\pm}|$ an die in Kapitel 3.3.2 durchgeführten und in Tabelle 3 aufgelisteten Berechnungen angeglichen. Obwohl die exakten Frequenzen des *Strain-Sweep-Experiment*s aufgrund der manuellen Steuerung nicht eingehalten werden können, liefern die aus den Oszillationstests erhaltenen Daten dennoch ein gutes Bild des Belastungs-Entlastungs-Verhalten der betrachteten Membran.

4.2.5.5.4 Relaxationstest

Der Relaxationstest verläuft im *2D-COUETTE-Folding-Cell* genauso wie der standard-rheometrische Relaxationstest: Nach Beendigung der nötigen Reaktionszeit wird zu einer vorgegebenen Deformation des Winkels α_n ausgelenkt und dort solange gehalten, bis die rheologisch gemessenen Moduln ihr Plateau erreicht haben. (Der Relaxationstest ist daher auch als ein *Zeittest im deformierten Zustand* zu sehen.) Vor Auslenkung des nächstgrößeren Winkels wird (mindestens) die (rheologisch

gemessene) Relaxationszeit der letzten Deformation wieder abgewartet. Während der Messung werden die Bildaufnahme-Intervalle auf die gewünschte zeitliche Auflösung eingestellt. Unabhängig dazu kann unmittelbar vor und nach jeder Änderung der Deformation eine Aufnahme gemacht werden. Um den Einfluss der Membranalterung aufgrund der sich akkumulierenden Messzeit zu minimieren wird beim Relaxationstest in der Regel mit nur jeder zweiten oder dritten üblicherweise vom Standard-Rheometer vorgegebenen Auslenkungen (Tabelle 3) gemessen. Da der Relaxationstest in der *2D-COUETTE-Folding-Cell* im Wesentlichen mit dem Relaxationstest des Standard-Rheometers übereinstimmt, ist trotz des hohen Betreuungsaufwandes dabei die Vergleichbarkeit beider Tests miteinander am höchsten.

4.2.5.6 Auswertung der Messungen

Die mit der *2D-COUETTE-Folding-Cell* in Form von Fotos erhaltenen Rohdaten werden mit der im nachfolgenden beschriebenen Prozedur ausgewertet.

4.2.5.6.1 Eingrenzung der Rohdaten

Da das Auszählen der Falten zurzeit manuell erfolgt, wurde die Anzahl der auswertenden Bilder folgendermaßen eingeschränkt:

- Bei den Zeittests werden die Bilder mit einem Abstand von sechs Stunden betrachtet. Mittels eines geeigneten Videos können auch mehr Bilder überblickend betrachtet werden.^{hhh}
- Ausgehend von den üblicherweise im Relaxationstest genutzten Deformationen werden bei den Rotationstests diese bis zur Rissbildung ausgewertet.
- Bei den Oszillationstest wird zusätzlich jedes Bild mit $\gamma = 0\%$ vor den wie gerade beschrieben ausgewählten Deformationen mit berücksichtigt. Alle anderen dazwischen liegenden Deformationen und ihre Nulldurchgänge bleiben dabei unberücksichtigt. Oszillationstests mit dem negativen Auslenkwinkel α_n zeigen ein komplexeres Verhalten und werden daher vorerst nicht mit berücksichtigt.
- Bei den Relaxationstests werden jeweils die ersten und letzten Bilder um einen Deformationswechsel zur Auswertung herangezogen.

4.2.5.6.2 Auszählung der Anzahl der Falten

Um die Faltenanzahl zu bestimmen, sind konkret folgende Schritte nötig:

- Gezählt werden die Falten in der Mitte des Spaltes.
- Sofern die erkennbaren Falten gleichmäßig über den gesamten Kreisring verteilt liegen und weniger als eine Anzahl von 30 Falten auftritt, so werden alle Falten einzeln gezählt.
- Ist die gleichmäßig verteilte Anzahl der Falten höher, so wird mittels der freien Bildbearbeitungssoftware *ImageJ* [123] vom Mittelpunkt aus ein Kreissegment gewählt. In diesem Segment wird die Anzahl der Falten ausgezählt und über den Mittelpunktswinkel auf den vollen Kreis von 360° umgerechnet. Dieses Vorgehen wird dabei für zwei bis drei weitere, möglichst weit voneinander entfernte Segmente wiederholt und aus den drei bis vier Einzelergebnissen ein Mittelwert gebildet. Bei allen darauf folgenden Bildern der Messung wird darauf geachtet, immer in denselben Segmenten zu zählen. (Der Kegelmittelpunkt muss nicht mit dem hellen Punkt in der Mitte der schwarzen Abdeckscheibe übereinstimmen.)

^{hhh} Die Ergebnisse dieser Auswertung finden sich im allgemeinen Kapitel 5.3.3 und sind nicht wie die anderen Tests separat zusammengefasst.

- Bereiche mit extrem hoher und Bereiche mit extrem niedriger Faltenzahl kommen bei der untersuchten Casein-Membran so gut wie nicht vor. Bei geringeren Unterschieden wird über solche Bereiche eine Schätzung anhand des Gesamtbildes mit einbezogen und eine daraus entstehende starke Ungenauigkeit zu der Faltenanzahl des Bildes notiert.
- Liegt eine offensichtliche Störung der Membran – zum Beispiel durch Luftblasen – vor, wird der gestörte Bereich nicht ausgezählt, sondern über die Hochrechnung mit berücksichtigt.

4.2.5.6.3 Anpassen der beschreibenden Funktionen

Die in Kapitel 5.3.3.6 vorgestellten Funktionen werden den Daten wie folgt angepasst:

- Die (modifizierte) Funktion nach Wong [1] wird mit den Messdaten zusammen aufgetragen. Dabei werden die Funktions-Parameter so eingestellt, dass die Funktion am besten mit den gemessenen Daten übereinstimmt. Die dadurch auftretenden Ungenauigkeiten sind im Rahmen der Auswertung hinnehmbar.
- Lineare Auftragungen werden mit der RGP-Funktion [124] optimiert.

4.2.5.6.4 Bewegung einzelner Punkte auf dem Kreisring

Bei einigen Messungen werden auf die nach 12-15 Stunden entstandenen Membranen Eisenspäne als Marker gegeben (Abbildung 51), über welche die lokale Bewegung der Membran in Abhängigkeit der Position und/oder der eingestellten Deformation verfolgt wird. Die zum Verständnis nötigen Grundlagen der Berechnung werden hier erläutert.

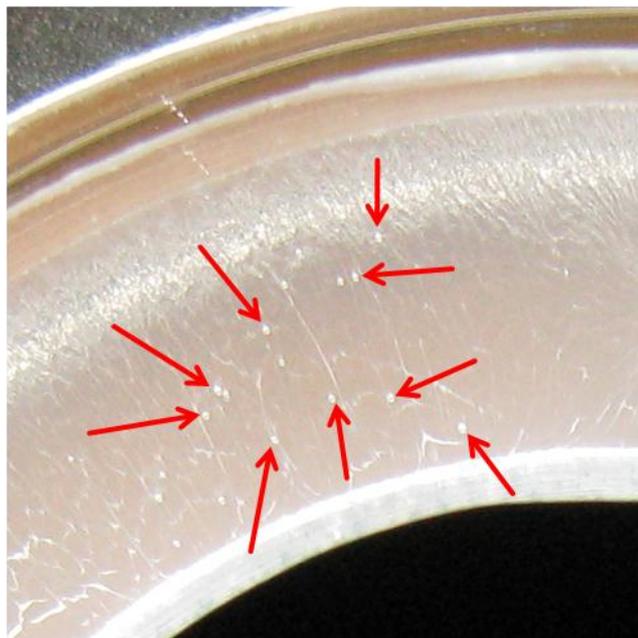


Abbildung 51) Beispielhafte Positionen einiger Eisenpartikel als Marker.

Am Bewegungsverhalten der Marker interessiert zum einen, welche Bewegung der Partikel jeweils in *radialer* Richtung (zur Drehachse hin beziehungsweise von ihr weg) und in *tangentialer* Richtung (senkrecht zum Mittelpunktvektor) zurücklegt. Um diese Anteile und die Gesamtbewegung zu bestimmen, wird mit dem nachfolgenden, für einen Marker beschriebenen Vorgehen gearbeitet.

1. Über das Programm *ImageJ* [123] werden die horizontalen und vertikalen Pixelwerte des Markers aus den Bildern mit den Deformationswinkeln α_1 und α_2 ($\alpha_1 < \alpha_2$) aufgenommen.
2. Über die Pixelabstände und den bekannten Kegeldurchmesser ($d_{Kegel} = 2 \cdot r_i = 60,0$ mm) wird der Pixelabstand kalibriert. Die Pixelkoordinaten werden in kartesische Koordinaten mit

metrischer Skalierung (x, y jeweils in [mm]) umgewandelt. Der Mittelpunkt des neuen Koordinatensystems stellt dabei die Achse des Kegels dar. (Dabei ist zu beachten, dass der Kegelmittelpunkt nicht unbedingt mit dem auf einigen Bildern erkennbaren hellen Punkt in der Mitte der schwarzen Abdeckscheibe übereinstimmt!)

3. Nun wird der Betrag der absoluten Bewegung $|b|$ des Punktes zwischen den zwei Deformationen der Winkel α_1 und α_2 nach Pythagoras bestimmt (Abbildung 52, links):

$$(75) \quad |b| = \sqrt{[x(\alpha_1) - x(\alpha_2)]^2 + [y(\alpha_1) - y(\alpha_2)]^2}$$

4. Anschließend werden die kartesischen Koordinaten (x, y jeweils in [mm]) zu Polarkoordinaten (r in [mm], θ in [°])ⁱⁱⁱ transformiert.

5. Die zwischen den zwei Deformationswinkeln α_1 und α_2 durchgeführte radiale Bewegung $|b_{rad}|$ [mm] wird über Gleichung (76) bestimmt (Abbildung 52, Mitte):

$$(76) \quad |b_{rad}| = |\Delta r| \text{ mit}$$

$$(77) \quad \Delta r = r(\alpha_1) - r(\alpha_2)$$

6. Die zwischen den zwei Deformationswinkeln α_1 und α_2 durchgeführte tangentielle Bewegung $|b_{tan}|$ [mm] berücksichtigt über (78) die Krümmung des Scherfeldes:

$$(78) \quad |b_{tan}| = \left| \frac{r(\alpha_1) - r(\alpha_2)}{2} \right| \cdot \theta / 360^\circ$$

Gleichung (78) berechnet die durchgeführte Bewegung des Markers als den Mittelwert der beiden Bewegungen auf den Kreisbögen der Radien $r(\alpha_1)$ und $r(\alpha_2)$ (Abbildung 52, rechts). Eine genauere Berechnung ist über die Bildung eines Integrals zwar durchführbar, jedoch steht der diesbezügliche Aufwand in keiner Relation zur gewonnenen Genauigkeit – zumal diese wiederum durch die Streuung der einzelnen Punkte als eher gering zu sehen ist. Dieses wird insbesondere dadurch deutlich, dass man zur Kontrolle wieder die absolute Bewegung $|b|$ der Punkte aus $|b_{rad}|$ und $|b_{tan}|$ über Pythagoras bestimmt und mit dem Wert aus Gleichung (75) vergleicht.

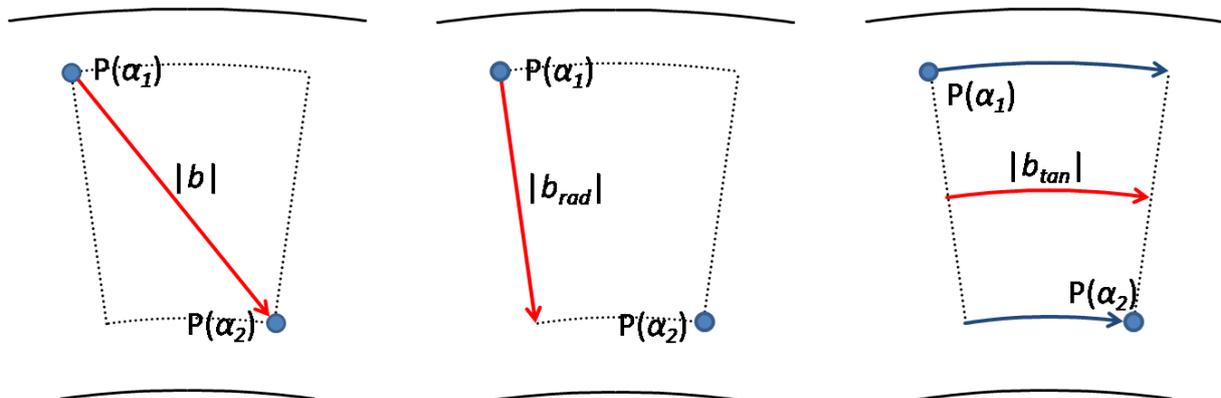


Abbildung 52) Beispielhafte Bewegung eines Marker-Partikels von der Position $P(\alpha_1)$ zur Position $P(\alpha_2)$; die in den Punkten 3 (links), 5 (mitte) und 6 (rechts) berechneten Bewegungen sind skizziert.

ⁱⁱⁱ Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Auslenkwinkel α [°] ist es sinnvoll, θ auch in [°] zu betrachten.

5 Ergebnisse und Auswertung

Neben der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung der Ergebnisse werden die so gewonnen Erkenntnisse im Rahmen weiterer Informationen diskutiert.

5.1 *n*-Oktadecyltrichlorsilan

Obwohl sich mit bloßem Auge eine Membran erkennen ließ, kann keine Faltenbildung mit der in dieser Arbeit vorgestellten Apparatur dokumentiert werden. Identische, parallel dazu laufende rheologische Messungen^{jjj} und die Untersuchung der Reaktionsfläche mit einem Spatel bestätigen das Vorhandensein ultradünner Netzwerke. Die aus den Bildern der Faltenapparatur resultierenden Videos zeigen jedoch, dass die Membranen sich nicht bewegen – sofern sie aufgrund extrem hoher Monomer-Konzentrationen überhaupt sichtbar sind (bei circa 0,3 mm gemessener Dicke). Dies spricht dafür, dass die sichtbaren Membranen für diese Messung zu fest sind und sich leichter vom Kegel ablösen als durch Scherung Falten zu bilden.

5.2 Alginat

Die Ergebnisse bezüglich Membrandicke, Rheologie und Mechanismus der Membranbildung sind in [32] veröffentlicht. Sowohl entsprechende Blindversuche als auch Versuche mit einem anderem Tensid (Oktatrimethylammoniumbromid) werden darin vorgestellt und bestätigen die hier zusammengefassten Erkenntnisse.

5.2.1 Charakterisierung der eingesetzten Alginat

Um den Einfluss des Egg-Box-Modell auf die Membranen zu untersuchen, werden die eingesetzten Alginat so ausgewählt, dass sie im für die Vernetzung nach dem Egg-Box-Modell wichtigen Anteil an Guloronat den größtmöglichen Unterschied (39% Guloronat gegenüber 63% Guloronat) aufweisen^{kkk}.

Da die in [32] diskutierten rheologischen Untersuchungen der reinen Alginat neben der unterschiedlichen Verteilungen der molaren Massen (siehe dazu Kapitel 3.3.3) auch auf eine unterschiedliche mittlere molare Masse $M_{polymer}$ der Alginat hindeuten, wird mittels des Vibro-Viscosimeters über den STAUDINGER-Index J_g (*intrinsic viscosity* $[\eta]$) und den von Storz [56] bestimmten Konstanten K und a die mittlere molare Masse bestimmt. Neben der mittleren molaren Masse sind die wesentlichen Spezifikationen der eingesetzten Alginat in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8) Spezifikationen der eingesetzten Alginat aus [32].

Alginat (Handelsname)	MANUGEL DMB	MANUCOL DM
Abkürzung	G63	G39
pH ^{kkk, III}	5,8	6,1
$[\eta]$ [mL/g]	1080	1480
$M_{polymer}$ [g/mol]	$2,91 \cdot 10^5$	$4,36 \cdot 10^5$
<i>relative</i> Verteilung von M zueinander	<i>engere</i> Verteilung	<i>breitere</i> Verteilung

Die genutzten Alginat lassen sowohl bei Messungen mit dem Tensiometer in ihrer Grenzflächenaktivität keine Unterschiede als auch in Kombination mit den Gemini-Tensiden in den resultierenden Netzwerken keine rheologischen-messbaren Unterschiede erkennen (wird weiter unten diskutiert). Es kann also davon ausgegangen werden, dass neben der unterschiedlichen mittleren molaren Masse

^{jjj} Daten dazu finden sich zu genüge bei Husmann [5-7] und werden daher hier nicht gezeigt.

^{kkk} Zertifikate des Händlers liegen vor.

^{III} Angabe des Herstellers für eine Lösung mit 10 g/L Alginat.

und deren Verteilung auch der unterschiedliche Guloronat-Anteil der Alginat für die Bildung aller hier vorgestellten Alginat-Membran keinerlei Bedeutung spielt.

5.2.2 Membrandicke

Die Dicke der Membranen wird nach der für diese Systeme typischen Reaktionszeit gemessen. Es zeigt sich dabei, dass die typische Membrandicke des Calcium-vernetzten Alginat-Systems bei 0,2 mm und die des Systems Gemini-Tensid/Alginat bei 0,3 mm liegen. Ein Einfluss des Guloronat-Anteils konnte bei der Bestimmung der Dicke nicht festgestellt werden. Die Zeitabhängigkeit wurde bei diesem System nicht untersucht, da die Membranen keine (schwerwiegenden) Alterungseffekte erkennen lassen.

Auf die Unterschiede in den Membrandicken wird beim Bildungsmechanismus der Membranen weiterführend eingegangen.

5.2.3 Rheologische Beschreibung der Eigenschaften

Die vorgestellten Systeme aus Alginat mit Gemini-Tensid und Alginat mit Calcium und Oktadecylamin führen unter den genannten Bedingungen zur Bildung dünner, elektrostatisch stabilisierter Membranen. Vergleiche mit anderen, *mono*-kationischen Tensiden zeigen dabei, dass die mehrwertigen Ionen (Calcium oder Gemini-Tensid) zur Netzwerkbildung nötig sind.

Die Eigenschaften der Membranen sind folgend wiedergegeben.

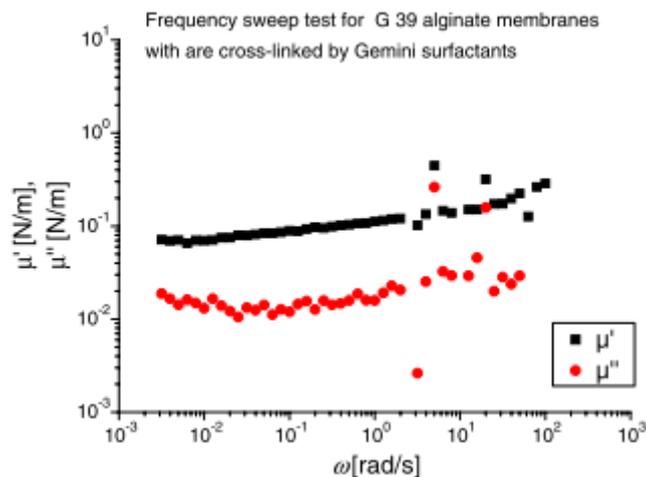


Abbildung 53) Frequenztest des Alginat-G39/Gemini-Tensid Systems; Abbildung aus [32], Raumtemperatur, $\gamma = 0,1\%$.

5.2.3.1 Gemini-Tensid-vernetztes Alginat-System

Nach 18 Stunden Reaktionszeit bilden sich zum Guloronat-Anteil der beiden eingesetzten Alginat unabhängige Netzwerke (beispielhaft in Abbildung 53 gezeigt; $\mu'_{\text{Plateau}} = 0,071 \text{ N/m}$, $\mu''_{\text{Plateau}} = 0,017 \text{ N/m}$) mit einer Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs von $\gamma_{i-LVE-B} = 1 \%$. Da die Netzwerkbildung unabhängig vom eingesetzten Alginat (G39, G63 oder eine 1:1-Mischung der beiden) abläuft, sind die oben genannten Spezifikationen der Alginat (wie mittlere molare Masse, Molmassenverteilung, Guloronat-Anteil) für die Bildung des Membran-Netzwerks ohne Bedeutung. Aufgrund der Größe des Vernetzters sowie aufgrund des unten vorgestellten Bildungsmechanismus spielt das Egg-Box-Modell in diesen Membran-Systemen keine Rolle.

5.2.3.2 Calcium-vernetztes Alginat-System

Die nach 14 Stunden Reaktionszeit entstehenden Membranen zeigen die in Tabelle 9 zusammengefasste Abhängigkeit zum Guloronat-Anteil der eingesetzten Alginat. Der Verlauf der Frequenztests ist dem in Abbildung 53 gezeigten ähnlich, die Werte der Moduln liegen aufgrund ihrer höheren Vernetzungsdichte eine Dekade über denen des Gemini-Tensid-Systems. Mischungen der Alginat liegen dem Verhältnis entsprechend mit ihren Modulwerten zwischen den in Tabelle 9 gezeigten. Die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs ist beim G63 bei $\gamma_{i-LVE-B} = 1\%$ und $\gamma_{i-LVE-B} = 3\%$ beim G39.

Tabelle 9) Plateauwerte der rheologischen Moduln nach [32]; die Abhängigkeit zum Guloronat-Anteil in der Calcium-Vernetzung ist deutlich zu erkennen; zur besseren Vergleichbarkeit sind die Plateaus der Gemini-Tensid-Membran auch aufgeführt; Plateaus sind mit $\gamma = 0,1\%$ bis $\omega_{min} \leq 0,003$ rad/s und die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs $\gamma_{i-LVE-B}$ sind bei $\omega = 1,0$ rad/s gemessen; alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Membran-System	$\mu'_{plateau}$ [N/m]	$\mu''_{plateau}$ [N/m]	$\gamma_{i-LVE-B}$
G63/Calcium	0,91	0,22	1%
G39/Calcium	0,20	0,046	3%
G39/Gemini-Tensid	jeweils 0,071	jeweils 0,017	1%
G63/Gemini-Tensid			

Wie sich aus den Daten in Tabelle 9 zeigt, sind die aus der Reaktion der Alginat mit Calcium entstehenden Netzwerke insgesamt stabiler: Sofern die rheologischen Moduln nicht um den Faktor zehn höher (G63) liegen, ist die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs um den Faktor drei höher (G39). Innerhalb der Calcium-vernetzten Membranen beobachtet man höhere rheologische Moduln (und damit eine höhere Vernetzungsdichte) beim Alginat mit dem höheren Guloronat-Anteil, so wie es durch das Egg-Box-Modell vorausgesagt wird. Im Gegensatz dazu ist das schwächer mit Calcium vernetzte Alginat in der Lage, sich stärker zu deformieren, ohne dass dabei das Verhalten nicht mehr linear beschreibbar ist. Auf das Hooke'sche Modell übertragen hieße das, dass die Feder des Calcium-vernetzten G39 (im Gegensatz zum G63) sich leichter, aber auch weiter deformieren ließe.

5.2.4 Bildungsmechanismen der Membranen

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Bei potentiell jeweils gleicher Anzahl an Vernetzungsmöglichkeiten – in Bezug auf Ladungen am Alginat und in Bezug auf Ladungen am jeweils dikationischen Vernetzter (Gemini-Tensid, Calcium) – bestätigt sich aus der Höhe der rheologischen Moduln eine prinzipiell höhere Anzahl an Vernetzungen im Falle des Calciums. Dabei zeigt sich, dass eine dem Egg-Box-Modell entsprechende Tendenz des Guloronat-Anteils mit der höheren Anzahl an Vernetzungen beim G63 vorliegt. Auffallend bei den Gemini-Tensid-/Alginat-Membranen ist die (unabhängig zum gewählten Alginat) deutlich geringere Zahl an Vernetzungen.

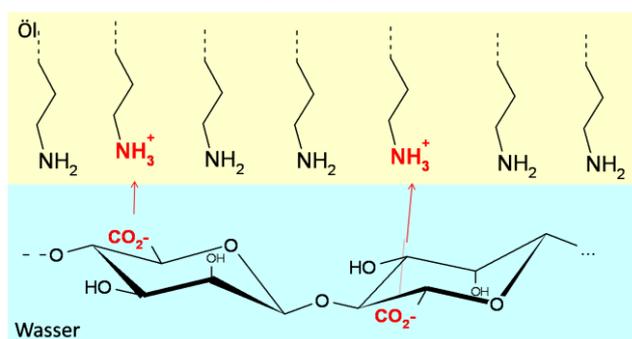


Abbildung 54) Prinzip der Anreicherung des Alginates an der Phasengrenze.

Wie in Kapitel 3.1.2.1 zusammengefasst, ist davon auszugehen, dass das Alginat unmittelbar bei Calcium-Zugabe *Cluster* bildet und daher bereits zu Beginn der Reaktion relativ kompakte und vernetzte Alginat-Cluster vorliegen. Aufgrund der schwachen Autoprotolyse des Wassers reichern sich an der Öl-Wasser-Grenzschicht wasserunlösliche, protonierte Amine an, die aufgrund ihrer positiven Ladungen die noch freien negativen Ladungen des Alginates elektrostatisch anziehen (Abbildung 54; Zugabe von Salzsäure verstärkt den Effekt. Eine erhöhte Wasserlöslichkeit der Amine wird dabei nicht beobachtet). Die dadurch bedingte Anreicherung der kompakten, vernetzten Alginat-Cluster sorgt auf diese Weise für die Membran-Bildung (Abbildung 55).

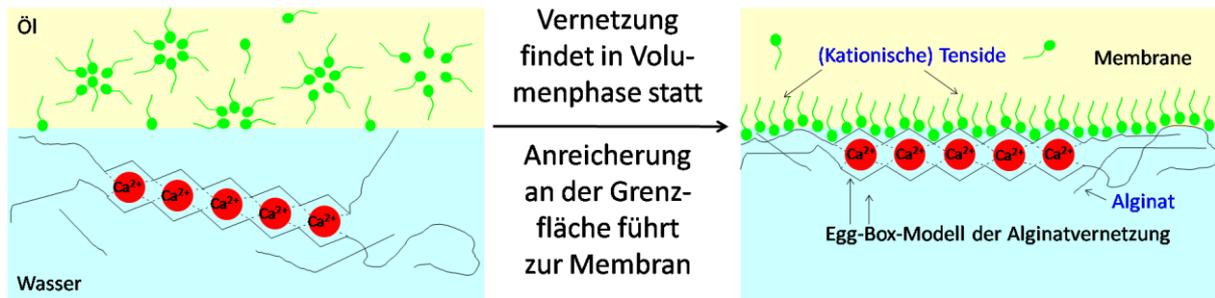


Abbildung 55) Mechanismus der Membranbildung beim Calcium-ernetzten Alginat: Die schnell in Lösung entstehenden Cluster bilden mit ihrer durch (kationische) Tenside induzierter Anreicherung an der Grenzfläche eine Membran.

Anders sieht dieser Mechanismus bei den Gemini-Tensid-ernetzten Membranen aus: Das hier *nicht* in vernetzten Clustern in Lösung vorliegende Alginat reichert sich aufgrund der elektrostatischen Anziehungskräfte des wasserunlöslichen, positiven Gemini-Tensids an der Grenzfläche an. Die Vernetzung der einzelnen Alginat-Moleküle erfolgt hier über die Tensid-Moleküle, die jeweils mit mehreren Alginat-Molekülen wechselwirken (Abbildung 56, Detail in Abbildung 57). Da hier keine *kompakten* Cluster vorliegen, sondern sich die einzelnen Moleküle zur Membran anreichern müssen, entsteht dabei eine weniger stark vernetzte Membran (Tabelle 9). Die anziehenden Wechselwirkungen sind dabei insgesamt der Moleküle geringer, so dass die einzelnen Moleküle daher auch weniger nah zusammen sind. Dadurch ist das resultierende Netzwerk weniger kompakt beziehungsweise dicht und die entsprechende Membran ist bei gleicher Menge eingesetzten Alginats dicker. Eine über die Grenzschicht hinausgehende Vernetzung wird durch Voranschreiten des Wachstumsprozesses (Dickenwachstum) schwieriger, so dass dies in insgesamt (gegenüber der oben beschriebenen Vernetzung in der Volumenphase) niedrigere Moduln resultiert.

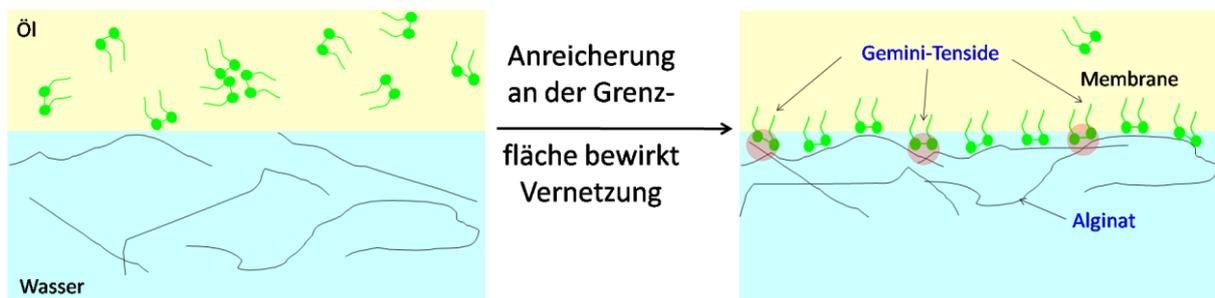


Abbildung 56) Mechanismus der Membranbildung beim Gemini-Tensid-ernetzten Alginat: Durch die positive Ladung des Tensids reichert sich das negative Alginat an der Grenzfläche an; über die doppelte Kopfgruppe des (Gemini-) Tensids werden zwei Alginat-Moleküle elektrostatisch miteinander verbunden (rot unterlegt), wodurch die Membran entsteht; Detail siehe Abbildung 57.

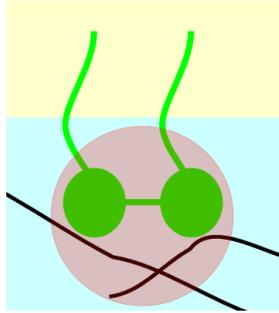


Abbildung 57) Schematisches Detail aus Abbildung 56: Gemini-Tensid (grün) koordiniert an zwei unterschiedliche Alginat-Moleküle (schwarze Linien) und vernetzt diese dadurch (roter Bereich).

5.2.5 Faltenbildungsverhalten

Auf Grundlage der Erfahrungen mit den für die Calcium-Alginat-Membranen festgestellten Charakteristika werden hier auch die Tendenzen der Gemini-Tensid-Alginat-Membranen zusammengefasst.

5.2.5.1 Calcium-vernetztes Alginat-System

Das Faltenbildungsverhalten der Calcium-vernetzten Alginat-Membranen wird ausführlicher in [122] untersucht. Es sind im Folgenden kurz die relevanten Ergebnisse wiedergegeben.

5.2.5.1.1 Rissbildung

Aufgrund der wenigen vorliegenden Daten zur Rissbildung der Alginat-Membranen können bisher keine Schlüsse bezüglich einer dazu nötigen Deformation gewonnen werden. Die Relaxationstests zeigen jedoch, dass Risse bei angelegter Deformation erst nach einer gewissen Zeit auftreten und im unbelasteten Zustand sich einige der vorhandenen Risse auch wieder schließen. Ebenso können bei der Rückdeformation in den unbelasteten Zustand nach der Wartezeit Risse beobachtet werden, die der Drehrichtung der ersten Risse entgegen laufen (in Abbildung 58 oben links). Auch Risse miteinander Orientierung in Scherrichtung (also zwischen zweien der Platten im Zwei-Platten-Modell) treten dabei auf (Abbildung 58, unten links). Es ist diesbezüglich nicht auszuschließen, dass diese Risse aufgrund einer durch die Belastung beschleunigten Alterung entstehen: Aus einem entsprechenden Zeittest ist bekannt, dass die Membran allein durch ihr Alter bedingt einreißt (circa 280 Stunden bei der beobachteten G39-Membran).

Die aus Wechsel zwischen verschiedenen Deformationszuständen bestehende Vorbehandlung und das daraus resultierende *Fließen* der Membran im Relaxationstest bewirkt eine bevorzugte Orientierung der Moleküle entlang der Scherrichtung, wodurch die Wechselwirkungen zwischen diesen einzelnen Strängen geringer sind. Daher wird ein Riss zwischen den einzelnen Strängen immer wahrscheinlicher – auch wenn keine (weitere) Scherung wirken muss.

5.2.5.1.2 Auswertung der Anzahl der Falten

Zur Faltenbildung der Alginat-Membranen sind bisher insgesamt keine stichhaltigen quantitativen Aussagen möglich. Eine zuverlässige Funktion der Anzahl der Falten zur angelegten Deformation kann (auch in Abhängigkeit der Art des durchgeführten Tests) nicht gefunden werden. Es zeigen sich dabei jedoch die im Folgenden genannten allgemeinen Charakteristika.

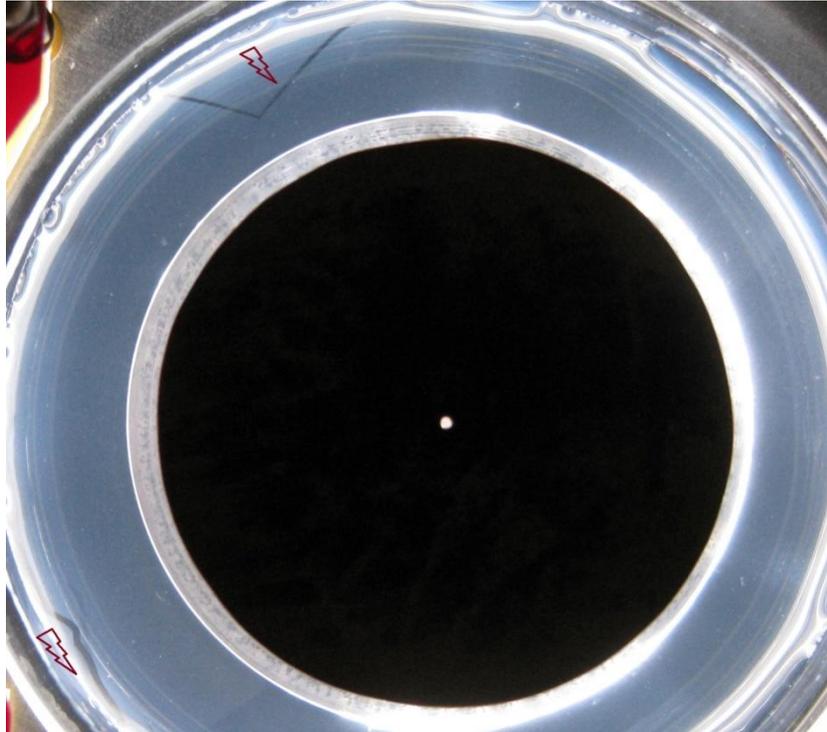


Abbildung 58) Rissbildung im Relaxationstest einer *G63*-Calcium-Membran; oben links sind zwei Risse von denen der eine mit einer Auslenkung und der andere mit der Rückdeformation aufgetreten; der Riss unten links scheint mehr durch eine durch die Belastung beschleunigte Alterung bedingt zu sein (siehe Text); Abbildung aus [122].

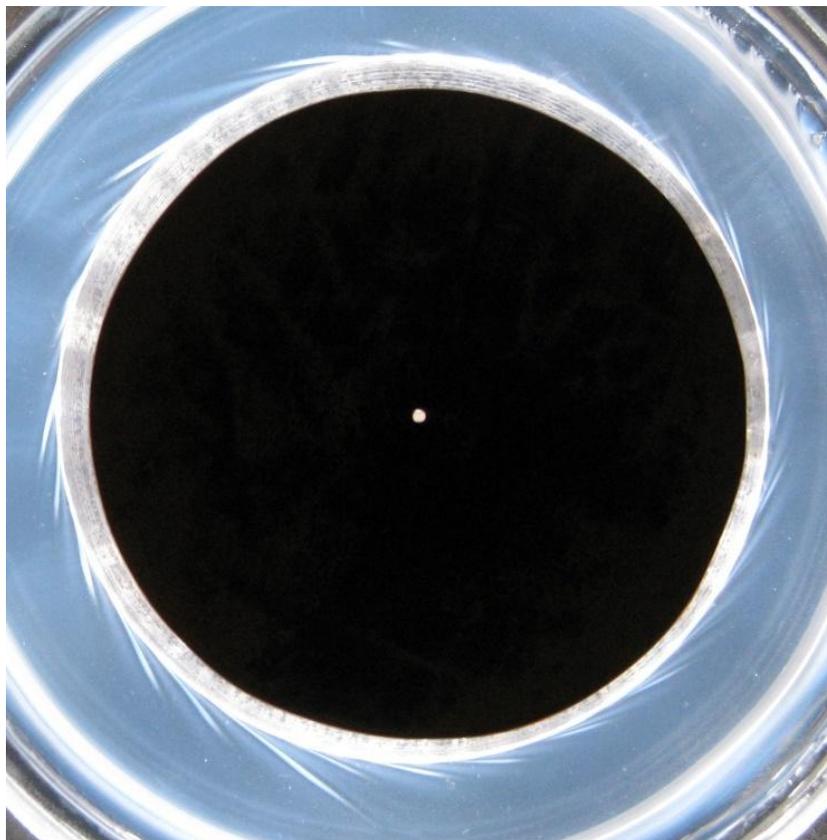


Abbildung 59) Typisches Faltenbild einer *G39*-Calcium-Membran: Charakteristisch dabei ist die am inneren Radius r_i konzentrierte Faltenbildung; $\gamma_i = 2,5\%$; Abbildung aus [122].

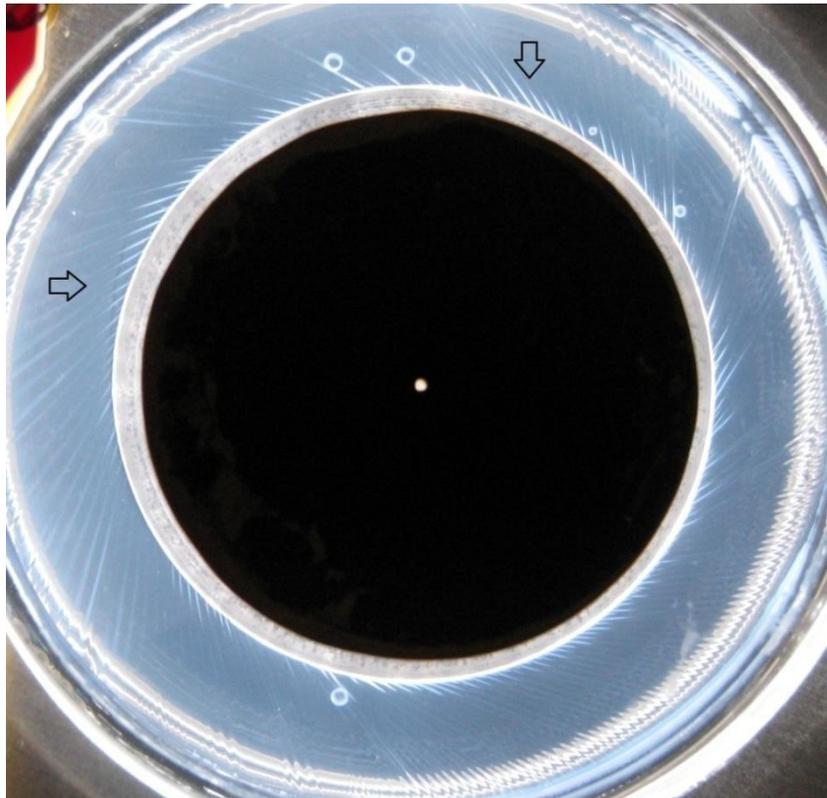


Abbildung 60) Typisches Faltenbild einer G63-Calcium-Membran: Hierbei sind die Falten gleichmäßiger über den Scherspalt verteilt; $\gamma_i = 3,25\%$; Abbildung aus [122].

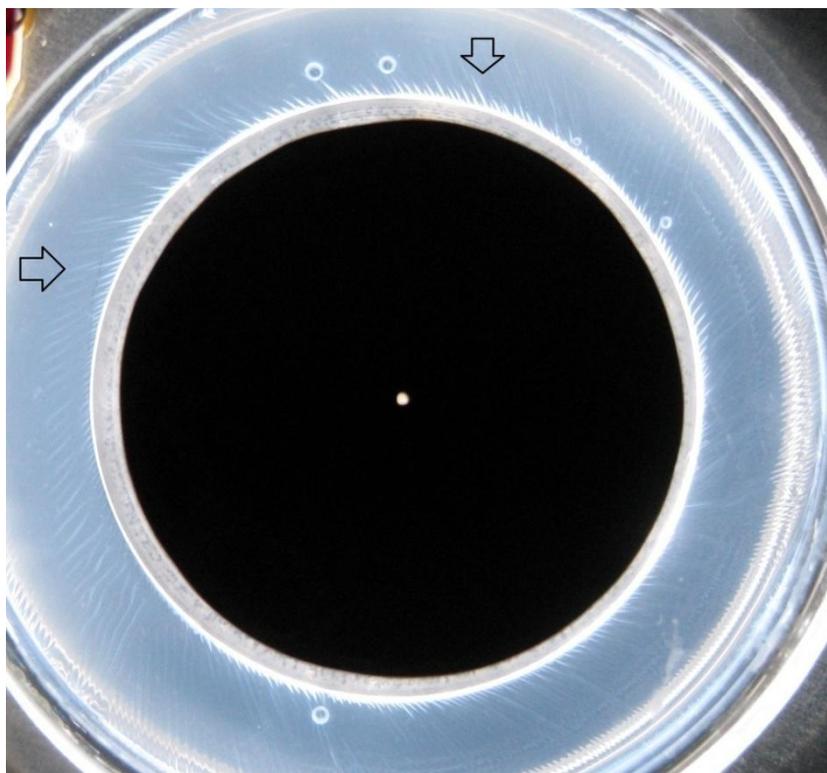


Abbildung 61) Dieselbe G63-Membran aus Abbildung 60 nach einer Wartezeit von 69 Stunden: Der Fließprozess ist aufgrund der sichtbar weniger stark ausgeprägten Falten deutlich zu erkennen; Abbildung aus [122].

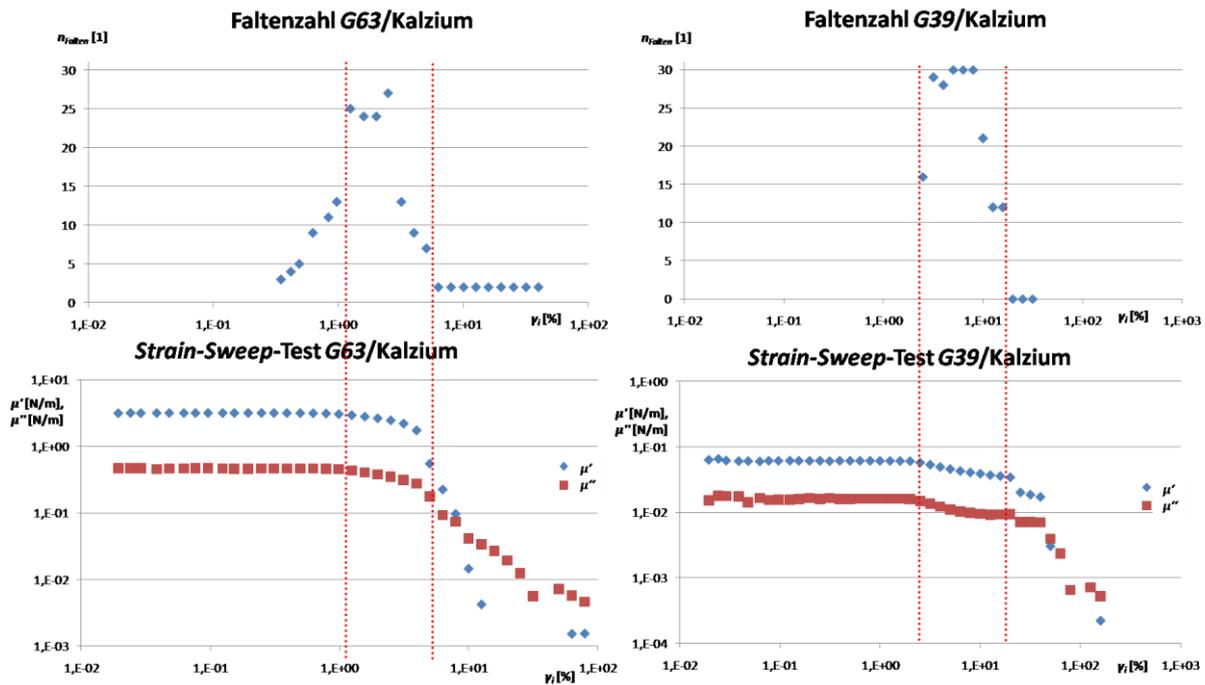


Abbildung 62) Vergleich des Deformationsintervalls der Faltenbildung mit einem entsprechenden standard-rheologischen *Strain-Sweep-Test*: Zwischen der Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs bis hin zu der Deformation, bei der die Moduln stark abfallen (zwischen den roten Linien) ist die maximale Anzahl der Falten zu erkennen; Abbildung aus [122].

Während sich die Falten beim weicheren G39 hauptsächlich auf den Bereich nahe des inneren Radius r_i konzentrieren (Abbildung 59), sind hingegen beim härteren G63 die Falten in der Regel über den gesamten Scherspalt verteilt (Abbildung 60).

Stellvertretend für Membranen aus beiden Alginate-Arten ist im Vergleich von Abbildung 60 zu Abbildung 61 das nach 69 Stunden beobachtete Fließen der Membran und ihrer Falten gezeigt. Dabei fällt auf, dass die Falten deutlich in Länge und Kontrast (Höhe) zurückgegangen sind. Diese Effekte treten beim G39 aufgrund der geringeren Vernetzungsdichte noch stärker auf: Um dieses zu beobachten, braucht beim geringer vernetzenden G39 kein Relaxationstest durchgeführt zu werden. Es reichte hierbei schon aus, einen Oszillationstest und einem Rotationstest zu betrachten. Bei Letzteren konnten überhaupt nur dann Falten festgestellt werden, wenn kaum Zwischenschritte gemacht werden, sondern zügig und sofort mit (relativ) großen Auslenkungen ($\alpha' = \text{groß}$)^{mmm} gearbeitet wird. Bei jedem der Zwischenschritte vergeht während des Fotografierens ansonsten genug Zeit, in der sich die Probe wieder beruhigt. Dabei baut die Probe durch Fließen ihre inneren Spannungen wieder ab. Weitere signifikante Einflüsse des Fließens sind bei der Rissbildung bereits beschrieben.

Die Faltenbildung tritt bei den untersuchten Membranen noch innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs auf und bildet interessanterweise direkt nach dessen Ende ein als Plateau geformtes Maximum (Abbildung 62). Dieses Plateau hält sich insgesamt über den darauf folgenden *leichten* Abfall der rheologischen Moduln und sinkt wieder mit dem starken Abfall der rheologischen Moduln (Intervall zwischen den roten Linien in Abbildung 62).

^{mmm} Resultiert letztendlich in einer *groben* Auflösung der Deformation.

5.2.5.1.3 Zusammenfassung der Faltenbildung der Alginat-Calcium-Membranen

Insgesamt dominiert bei den Alginat-Membranen das Fließen, wie sich sowohl aus genaueren Betrachtungen der Riss- und der Faltenbildung zeigt [122]. Die geringere Vernetzungsdichte des an Guloronat ärmeren Systems hat dabei einen signifikanten Einfluss auf die Größe der Falten (nah an r_i , Abbildung 59 oder über den kompletten Spalt, Abbildung 60) und auf die Tendenz der Membran zu fließen (stärkeres Fließen bei geringerer Vernetzung, G39 oder schwächeres Fließen bei höherer Vernetzung, G63).

Offensichtlich setzt dabei die Faltenbildung auch erst gegen Ende des Bereichs der linear-viskoelastischen Deformation ein, also unter Bedingungen, bei denen – um im anschaulichen Beispiel der Hooke'schen Feder zu bleiben – der Feder-Anteil anfängt zu überdehnen. Dieses Überdehnen führt im Normalfall zu einem Fließen, welches offenbar im Fall der hier untersuchten Alginat-Membranen notwendig ist, um die Falten überhaupt ausbilden zu können. Um dieses Phänomen und die dem zugrunde liegenden Konzepte besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen notwendig.

5.2.5.2 Gemini-Tensid-vernetztes Alginat-System

Aufgrund des insgesamt ähnlichen rheologischen Verhaltens der Gemini-Tensid/Alginat zum Oktadecylamin-Calcium-Alginat ist für die Membranen ein ähnliches Faltenbildungsverhalten zu erwarten: Da das dem System zugrunde liegende Polymer identisch ist, wird es daher auch das in [122] beschriebene Fließen zeigen. Dieser Sachverhalt wird durch eine Stichprobe bestätigt. Die Tendenz der schlechter beobachtbaren Faltenbildung und des stärkeren Fließens mit sinkender Vernetzungsdichte (entspricht nach Gleichung (28) der Höhe des Speichermoduls) erschwert diesbezüglich eine Untersuchung der Faltenbildung der Gemini-Tensid/Alginat-Membranen.

5.3 Terephthalsäuredichlorid-vernetztes β -Casein

Als bestes Modell-System zur Untersuchung der Faltenbildung hat sich das System aus Terephthalsäuredichlorid und β -Casein erwiesen. Die umfassenden dabei gewonnenen Erkenntnisse werden im Folgenden vorgestellt.

5.3.1 Membrandicke

Die Dicke d der Membranen wird nach dem in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Verfahren bestimmt. Die Werte sind in Abhängigkeit des Membranalters t_a in Tabelle 10 und Abbildung 63 zusammenfassend dargestellt. Es sei hier darauf hingewiesen, dass jede Messung durch den obligatorisch vorzunehmenden Meniskenausgleich einen Eingriff in die Membran darstellt.

Tabelle 10) Dicke der Casein-Membran in Abhängigkeit vom Alter.

Alter t_a [h]	Dicke d [mm]	Alter t_a [h]	Dicke d [mm]
0,0	0,07	191,1	0,39
17,8	0,14	214,5	0,43
25,3	0,15	235,4	0,38
42,8	0,14	311,5	0,50
70,1	0,22	332,5	0,51
141,7	0,29	356,2	0,58
165,6	0,39	408,2	0,58

Neben dem Aufquellen durch die allmählich ablaufenden Zersetzungsprozesse ist die ständige Dickenzunahme auch durch die regelmäßige, mechanische Störung durch die Messung selbst

mitbegründet. Auch in dem abgebildeten maximalen Beobachtungszeitraum von weit über zwei Wochen konnte daher noch keine endgültige Dicke in Form eines Plateaus festgestellt werden.

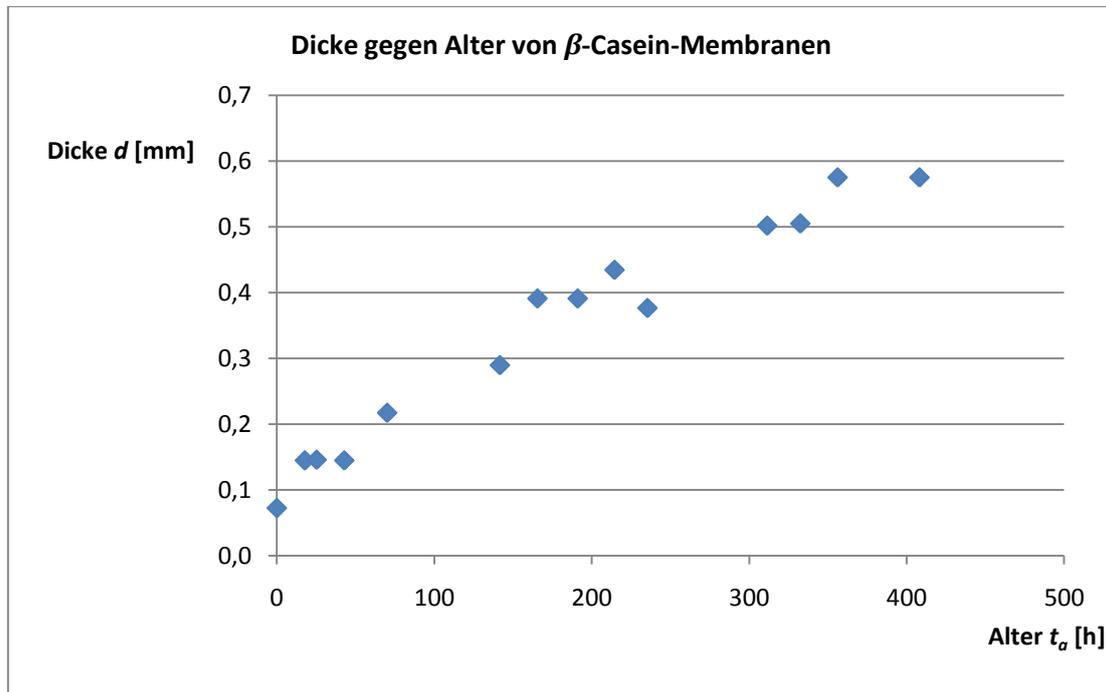


Abbildung 63) Typische Auftragung der Dicke d gegen das Alter t_a der Membran; ein Plateau ist im Beobachtungszeitraum nicht feststellbar.

5.3.2 Rheologie

Der *Time-Sweep-Test* (Abbildung 64) zeigt, dass bereits zu Beginn des Test mit einem höheren zweidimensionalen Speichermodul μ' die Gel-Eigenschaften der Probe überwiegen. Die Reaktion kann nach zehn Stunden als abgeschlossen gesehen werden und zeigt rheologisch in den darauf folgenden drei Stunden keine Alterungen oder andere Veränderungen.

Auffallend in den in Abbildung 64 gezeigten *Time-Sweep-Test* sind die leichten Maxima der Moduln nach sieben Stunden Reaktionszeit. Ein Zusammenhang dieser offensichtlich als strukturabbauende Prozesse zu bezeichnenden Beobachtung mit den weiter unten näher beschriebenen *radialen Ruhefalten* scheint nahe zu liegen.

Blindversuche ohne Vernetzter zeigen, dass sich Casein zwar an der Grenzfläche anreichert, dieses aber ohne Ausbildung eines (am *RFS II*) messbaren Netzwerkes geschieht.

Der in Abbildung 65 gezeigte *Frequency-Sweep-Test* gibt eindeutig die Charakteristika eines schwachvernetzten, permanenten Netzwerkes wieder, so wie sie auch in Lehrbüchern [45] zu finden sindⁿⁿⁿ: Während der zweidimensionale Speichermodul μ' nach einem Anstieg auf einem Plateau bleibt, fällt der zweidimensionale Verlustmodul μ'' nach einem zum zweidimensionalen Speichermodul parallelen Anstieg wieder auf einen tieferen Wert zurück.

ⁿⁿⁿ In [45]: Kapitel 8.4.3 ab S. 146

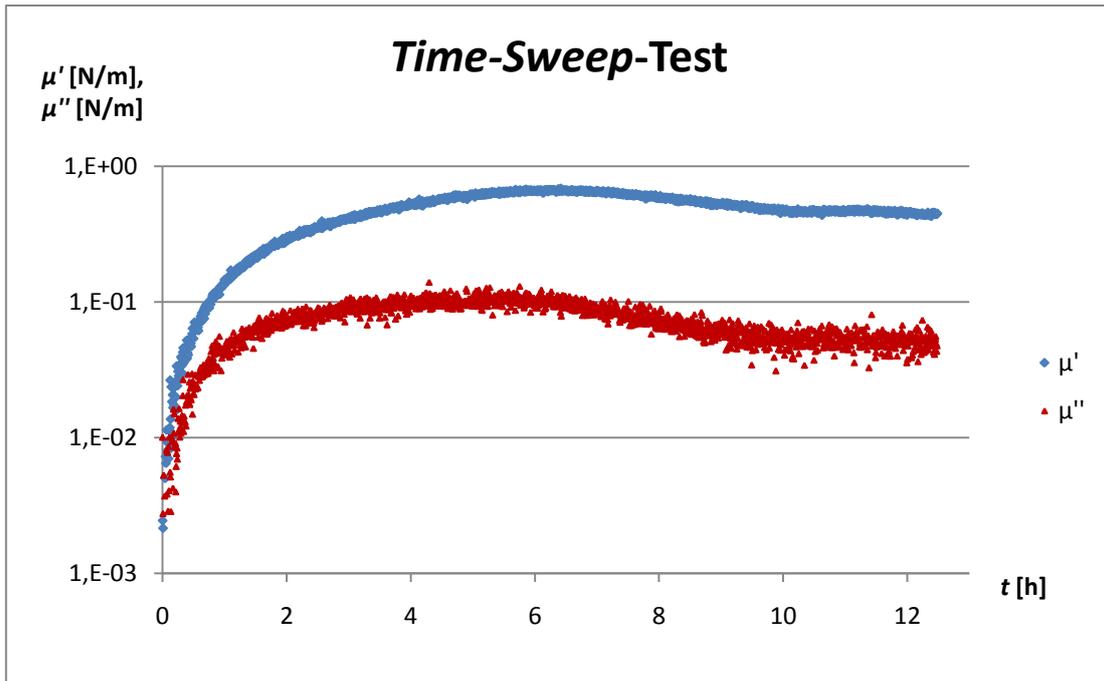


Abbildung 64) Typischer *Time-Sweep-Test* der Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran; hier^{ooo} wird mit $\omega = 0,5$ rad/s und $\gamma_i = 0,025\%$ gemessen; nach zehn Stunden ist die Reaktion abgeschlossen.

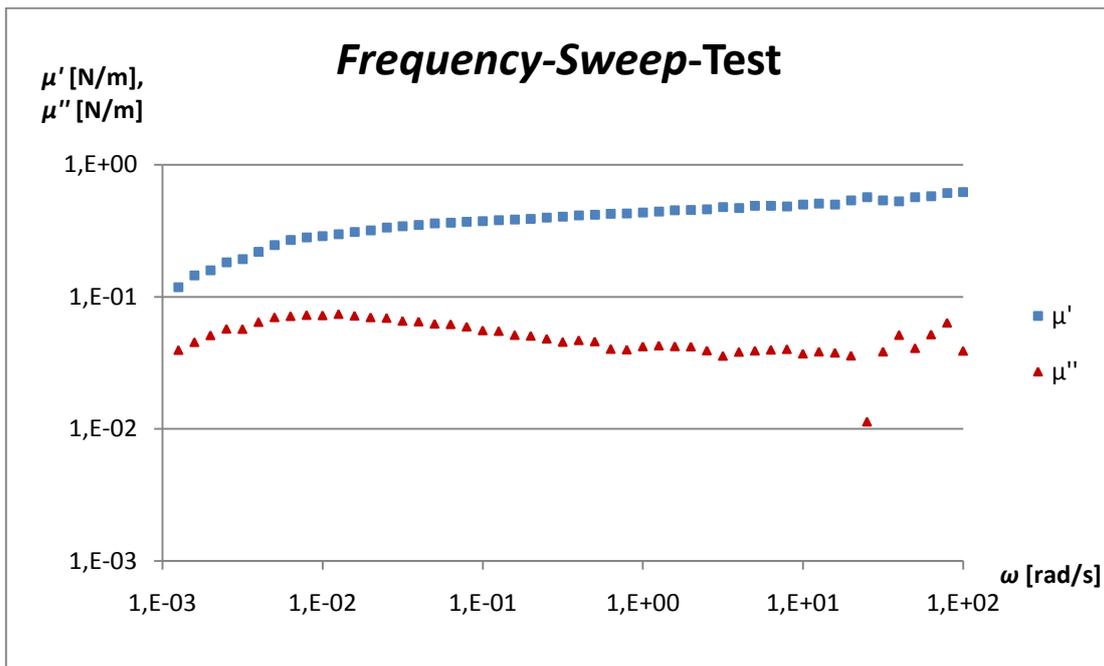


Abbildung 65) Typischer *Frequency-Sweep-Test* der Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran; mit $\gamma_i = 0,1\%$ gemessen.

^{ooo} Die Werte mit dem sonst standardisierten $\omega = 1$ rad/s verlaufen in Form und Höhe identisch und streuen stärker.

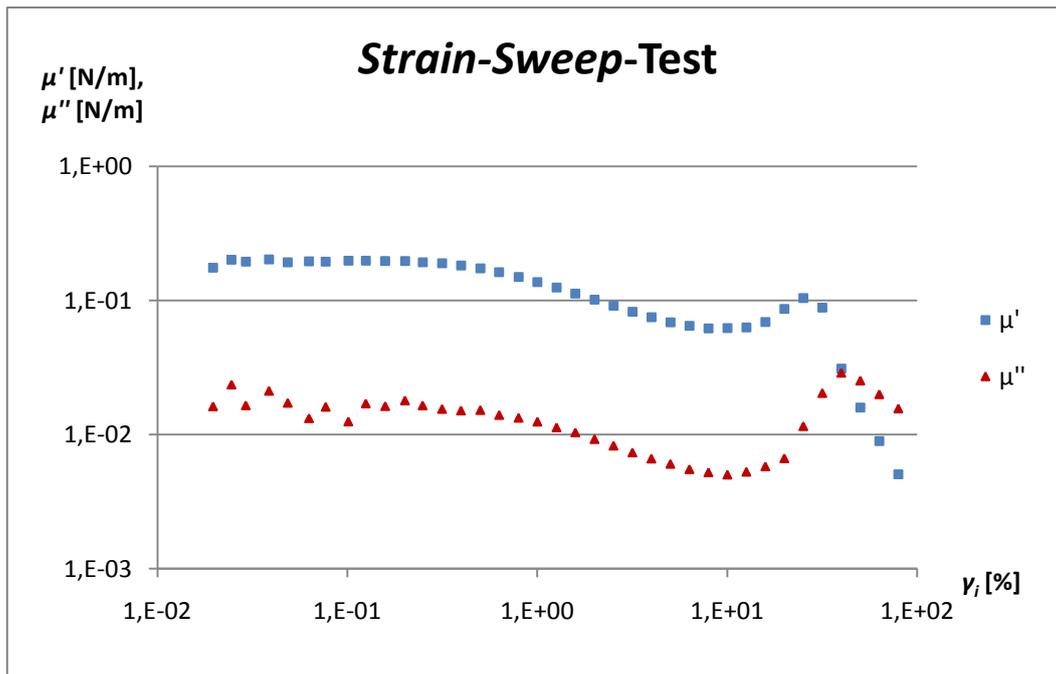


Abbildung 66) Typischer *Strain-Sweep-Test* der Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran; hier^{ooo} wird mit $\omega = 0,5 \text{ rad/s}$ gemessen.

Die dem *Strain-Sweep-Test* (Abbildung 66) entnehmbare Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches liegt in dem gezeigten Beispiel bei rund $\gamma_{i-LVEB} = 0,2\%$. Der Vergleich mit anderen Messungen zeigt, dass diese im Schnitt bei $\gamma_{i-LVEB} = 0,4\%$ liegt. Das bei hohen Deformationen (und damit auch bei hohen Schergeschwindigkeiten) auftretende, sogenannte *Strain-Hardening*^{ppp} ist in vielen der durchgeführten *Strain-Sweep-Tests* beobachtbar. Dies ist eine bei hohen Deformationen typische Eigenschaft, bei der die Probe den Belastungen durch innere Bewegung der Atome/Moleküle nicht mehr nachgeben kann, sondern dass sich die einzelnen Atome/Moleküle nun gegenseitig in ihren Bewegungen behindern^{qqq}. Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingungen eines Relaxationstests ist dieses nicht mehr beobachtbar.

Zu diesen analogen Ergebnisse können auch mit Aldehyden^{rrr} als Vernetzter beobachten werden [125]. Charakteristisch dafür sind höherer Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs.

5.3.3 Faltenbildungsverhalten

Die Casein-Membranen zeigen das im nachfolgenden beschriebene Faltenbildungsverhalten.

5.3.3.1 Allgemeines Deformationsverhalten

Das System Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein zeigt typischerweise das in Abbildung 67 bis Abbildung 71 gezeigte Membranfaltungsverhalten. Neben der weiter unten beschriebenen Abhängigkeit der Faltenzahl zur Deformation ist dabei auffallend, dass bereits im Ruhezustand – das heißt ohne eine anliegende Scherdeformation – eine Art *Crumbled Membrane* zu sehen ist. Dieses (mit den von Lipowsky zusammengefassten Erkenntnissen [113] übereinstimmende) *isotrope* Faltenbild dominiert die Gesamterscheinung der Membranen über einen weiten Deformationsbereich.

^{ppp} Im deutschen ist dies als „Kaltverfestigung“ im Bereich der Werkstoffkunde [48] gut bekannt.

^{qqq} Hierbei handelt es sich rheologisch gesehen um ein der Dilatanz ähnlich beschreibbares Phänomen.

^{rrr} Glutaraldehyd erwies sich als gut brauchbar, Formaldehyd als weniger brauchbar.

Der Gesamteindruck des Bildes der Scherfalten stimmt dabei recht gut mit dem von Roddemann [99] mittels Finite-Elemente-Berechnungen als typisch vorhergesagten überein (vergleiche dazu Abbildung 33).

Bemerkenswert ist dabei auch ein (vorerst augenscheinlicher) Zusammenhang zwischen dem Faltenbild und dem Verlauf des in Abbildung 66 gezeigten *Strain-Sweep*-Tests. Nach dem Abfall sind im lokalen Minimum des zweidimensionalen Speicher- und Verlustmoduls die ersten Falten zu beobachten. Analog zu den Moduln steigt die Anzahl der Falten, bis am Maximum der Ersteren – dem Bereich des *Strain-Hardening* – die Membran einreißt und somit auch keine Kräfte mehr aufnehmen kann.

Bedingt durch die gute Handhabbarkeit des chemischen Systems, des beobachteten Faltenbilds und im aufgrund der am besten erkennbaren Falten hat sich das System Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein insgesamt als das am besten geeignete Modellsystem erwiesen, um in der Falten-Apparatur näher zu beschreiben zu werden. Nachdem an dieser Stelle die charakteristischen Tendenzen dieses System dargestellt sind, werden dessen nähere (Faltenbildungs-) Eigenschaften in Kapitel 5.3.3.6 betrachtet.



Abbildung 67) Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran mit der durch die *isotropen Ruhefalten* angerauten Oberfläche (keine Deformation angelegt).



Abbildung 68) Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran mit einer Deformation von $\gamma_i = 4,92\%$; Einsetzen der ersten scherinduzierten Falten; setzt knapp vor dem Bereich des lokalen Minimums der zweidimensionalen Moduln im in Abbildung 66 gezeigten *Strain-Sweep*-Test ein.

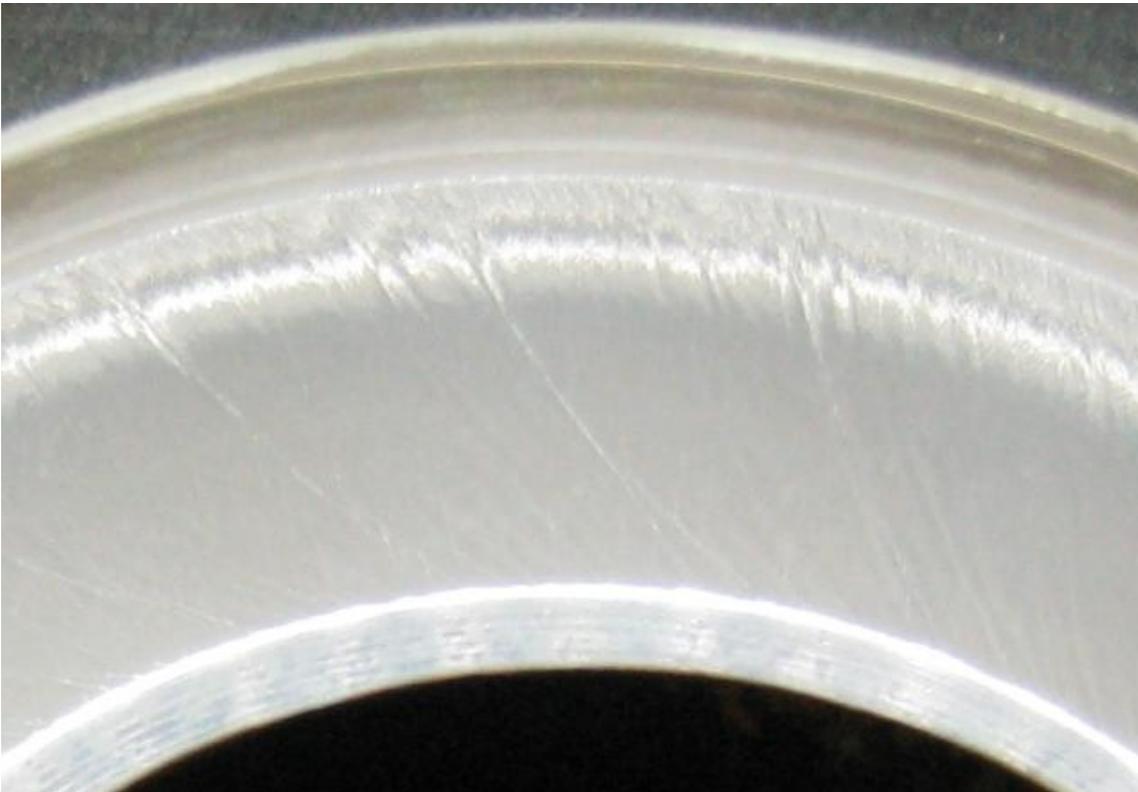


Abbildung 69) Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran mit einer Deformation von $\gamma_i = 7,96\%$; Erhöhung der scherinduzierten Falten in unregelmäßigen Abständen.

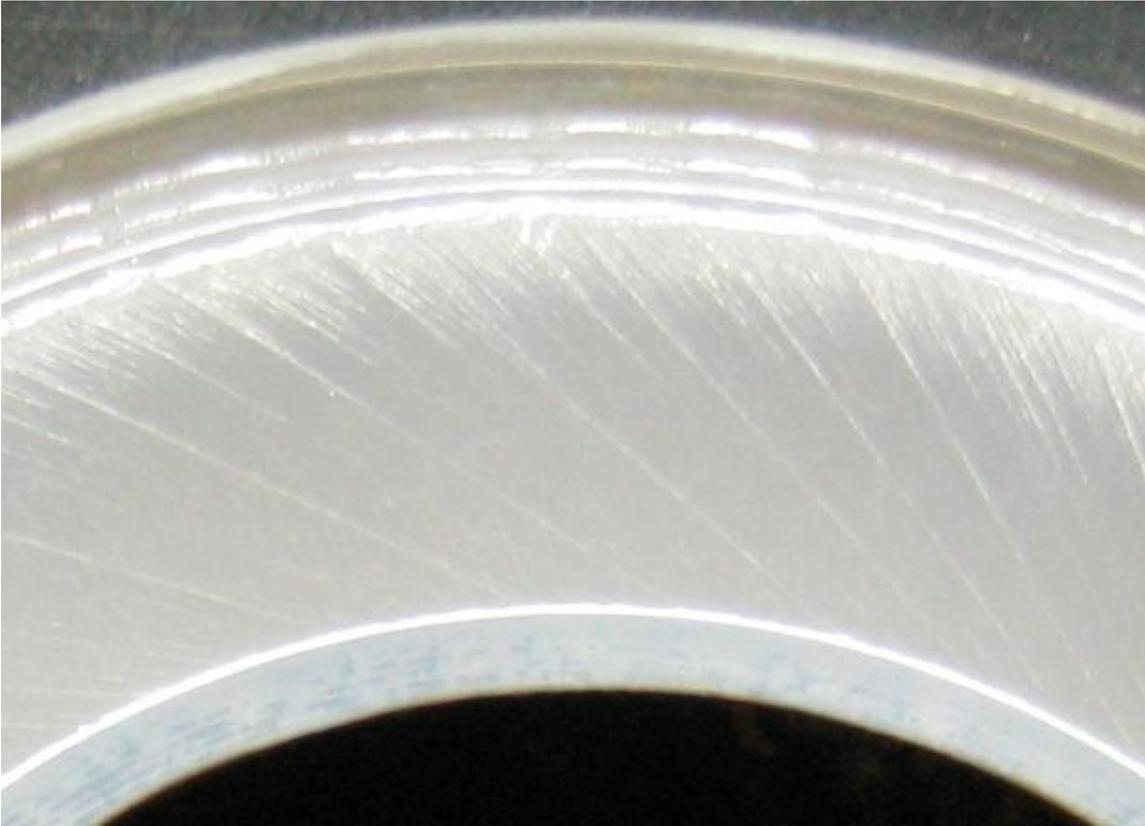


Abbildung 70) Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran mit einer Deformation von $\gamma_i = 31,92\%$; kurz vor der Rissbildung; dieses Faltenbild ist im Bereich des *Strain-Hardening*-Maximums des *Strain-Sweep*-Experimentes beobachtbar.



Abbildung 71) Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran mit einer Deformation von $\gamma_i = 60,48\%$; Bildung der ersten Risse senkrecht zur Orientierung der Falten; das Reißen ist kurz nach dem Maximum des *Strain-Hardening* im *Strain-Sweep*-Experimentes beobachtbar.



Abbildung 72) Terephthalsäuredichlorid/ β -Casein-Membran mit *radialen Ruhefalten* (keine Deformation angelegt).

5.3.3.2 Andere Arten der Ruhefalten

Neben den gerade beschriebenen isotropen Ruhefalten werden sehr häufig auch die in Abbildung 72 gezeigten *radialen* Ruhefalten beobachtet.

Diese Falten lassen sich wie folgt erklären: Durch zurzeit noch ungeklärte Abläufe des Alterungsprozesses dehnt sich die Membran außer in der Dicke (Kapitel 5.3.1) auch in der Fläche aus. Aufgrund der durch inneren und äußeren Radii vorgegebenen Dimensionen kann sich die Membran radial nicht weiter ausdehnen und fängt an durchzuhängen (Abbildung 73), was so auch beobachtet wird. Davon unbeeinflusst dehnt sich die kreisringförmige Membran auch in ihrem Umfang weiter aus, so dass sich letztendlich eine Stauchung entlang des (durchhängenden) Kreisrings ergibt, die nach den in Kapitel 3.4.2.3.4 erläuterten Theorien zwangsläufig zu Falten führen muss (Abbildung 74).



Abbildung 73) Prinzip des Durchhängens durch den radialen Anteil der Ausdehnung.

Das Vorhandensein der radialen Ruhefalten ist – wenn es feststellbar ist – in der Regel bei spätestens zwölf Stunden alten Membranen feststellbar. Aufgrund der wieder zum Straffen der Membran nötigen Kräfte, gehen diese bei den rheologischen Messungen für das Glätten verloren, so dass damit die im *Time-Sweep*-Test beobachteten strukturabbauenden Prozesse erklärbar sind. Auf auffällige Besonderheiten von Membranen mit radialen Ruhefalten wird beim Einreißen der Membranen eingegangen.

Spezielle Bedingungen, an welche die Bildung dieser Falten gebunden sind, werden nicht festgestellt.

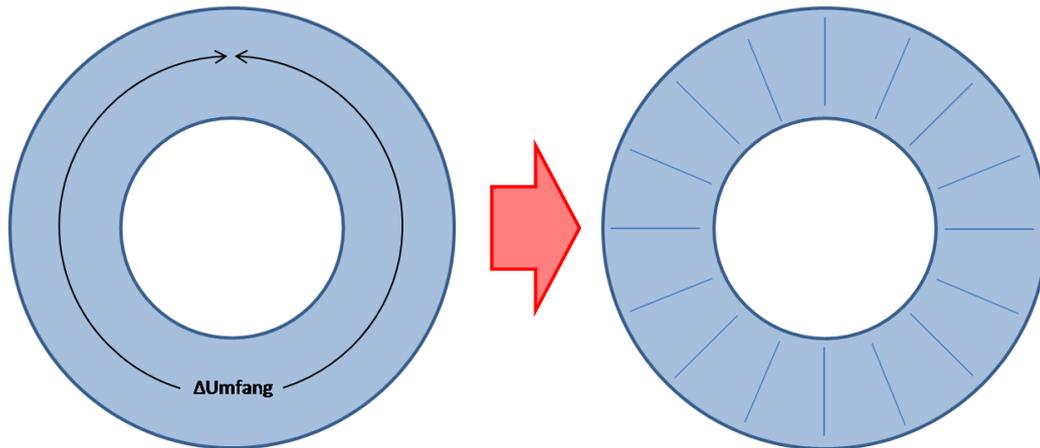


Abbildung 74) Prinzip der Bildung der radialen Ruhefalten durch die Ausdehnung im Umfang.

Alternativ ist auch denkbar, dass durch leichte Inhomogenitäten an den Kontaktstellen am Rand der Membran sich Edukte zwischen den Stempel beziehungsweise Becher und die bereits vorhandene Membran gelangen: Da in einem solchen Fall die Membran nur in radiale Richtung wächst, wird sie zwar nach Abbildung 73 durchhängen, nicht aber ihren Umfang vergrößern und daher auch keine radialen Ruhefalten nach Abbildung 74 bilden.

5.3.3.3 Verlauf und Form der Falten

Wie aus Abbildung 75 ersichtlich ist, entspricht der Verlauf der entstehenden Falten nicht der kürzesten Verbindung s zwischen den Anhaftpunkten der Membran an der Geometrie. Die Falten führen stattdessen in einem wesentlich spitzeren Winkel wieder auf den Kegel und weisen dabei eine Krümmung (mit Pfeilen markierter Abstand zur roten Linie in Abbildung 75) auf^{sss}.

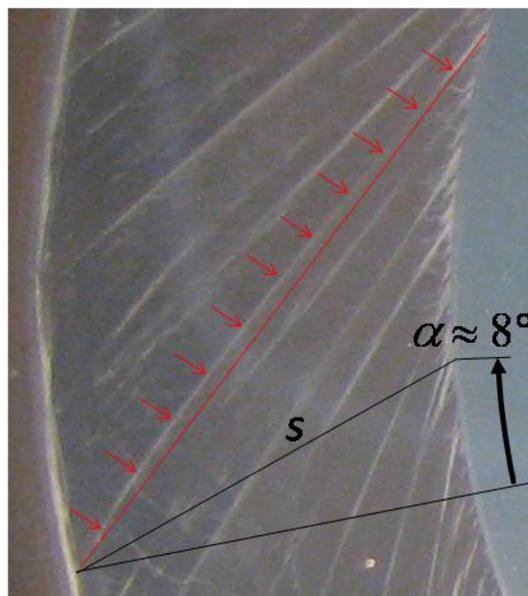


Abbildung 75) der Verlauf und die Form der (gekrümmten) Falten bei einer Auslenkung um $\alpha \approx 8^\circ$ entspricht nicht der kürzesten Verbindung s zwischen den Anhaftungspunkten der Membran an der Geometrie.

^{sss} Optische Verzerrungen durch die Kameraeinstellungen können durch Vergleichsbilder paralleler Linie (Abbildung 48) ausgeschlossen werden.

Nach Unterteilung des Kreisrings in kleine Segmente der Größe α' und r' ergibt sich das in Abbildung 76 gezeigte Bild. Gemäß der bekannten Beobachtungen und Theorien [88] bilden sich in den einzelnen Segmenten bei kleiner Scherung Falten, die diagonal über das gesamte Segment gehen. Eine Aneinanderreihung solcher diagonaler Falten ist in Abbildung 76 mit der dicken roten Linie zu sehen: Es ergibt sich daraus eine gekrümmte Falte, die weit über die (in Abbildung 76 nicht eingezeichnete) kürzeste Verbindung hinaus geht.

Abhängig von der Größe der einzelnen Segmente lassen sich dabei prinzipiell unterschiedliche Verläufe der Falten beobachten.

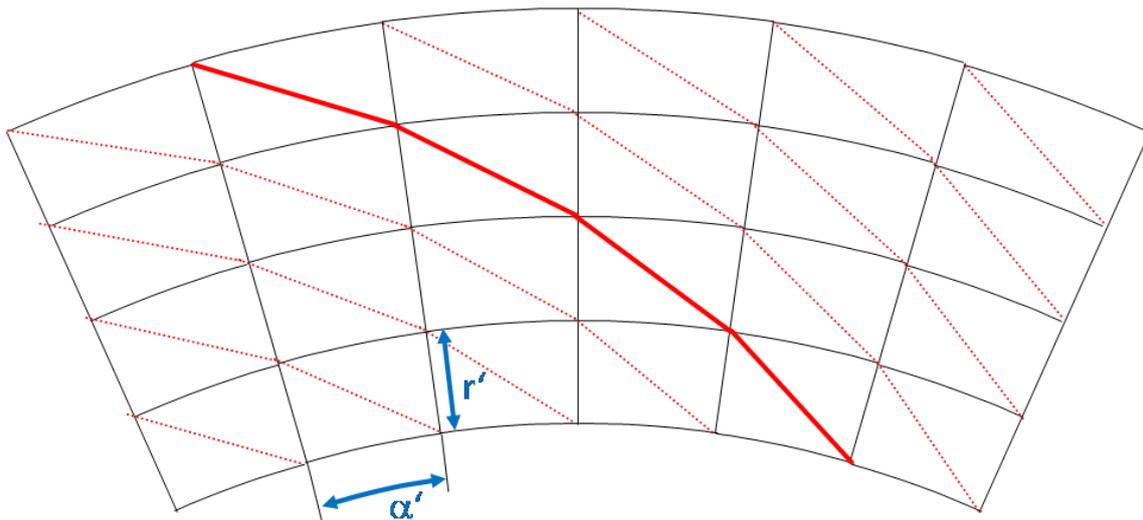


Abbildung 76) Diagonale Falten in mehreren Segmenten erklären das in Abbildung 75 gezeigte Verhalten.

Obwohl der beobachtete Bogen der Falten in Abbildung 75 demjenigen entspricht, den Jarasjarungkiat [61] in Abbildung 33 mit seinen nach außen hin flacher werdenden Falten vorhersagt, wird hier der Faltenwinkel nach außen hin steiler. Letzteres entspricht Lus [73] Modell in Abbildung 34. Dies deutet wahrscheinlich auf eine Überlagerung der beiden Modelle.

5.3.3.4 Einzelne Punkte der Membran

Mit den in Kapitel 4.2.5.6.4 vorgestellten Markern wird die Bewegung einzelner Punkte auf der Membran während der Deformation beobachtet. Die Bewegung der einzelnen Marker wird zwischen den Auslenkwinkeln $\alpha_1 = 0,00^\circ$ ($\gamma_i = 0,00\%$) und $\alpha_2 = 7,20^\circ$ ($\gamma_i = 49,86\%$) verfolgt und ist in Abbildung 77 bis Abbildung 79 gegen den Radius des undeformierten Ausgangszustandes (Abstand des Markers zur Rotationsachse bei $\alpha = 0^\circ$) aufgetragen.

Bei Betrachtung des in Abbildung 77 bis Abbildung 79 gezeigten Bewegungsprofils fällt auf, dass sich mit steigendem Radius sowohl die Gesamtbewegung $|b|$ als auch deren tangentialer Teil $|b_{tan}|$ verringert. Dieses deckt sich in der Tendenz auch mit der in Gleichung (54b) berechneten (und in Abbildung 21 gezeigten) Deformationsverteilung innerhalb des Spaltes. Um die radiale Bewegung zu betrachten, wurde bewusst nicht deren Betrag $|b_{rad}|$ gegen den Radius aufgetragen: Nur bei Auftragung der Radiendifferenz Δr wird erkennbar, dass bei Radien von kleiner als 32 mm die Partikel sich nicht nach innen, sondern nach außen bewegen.

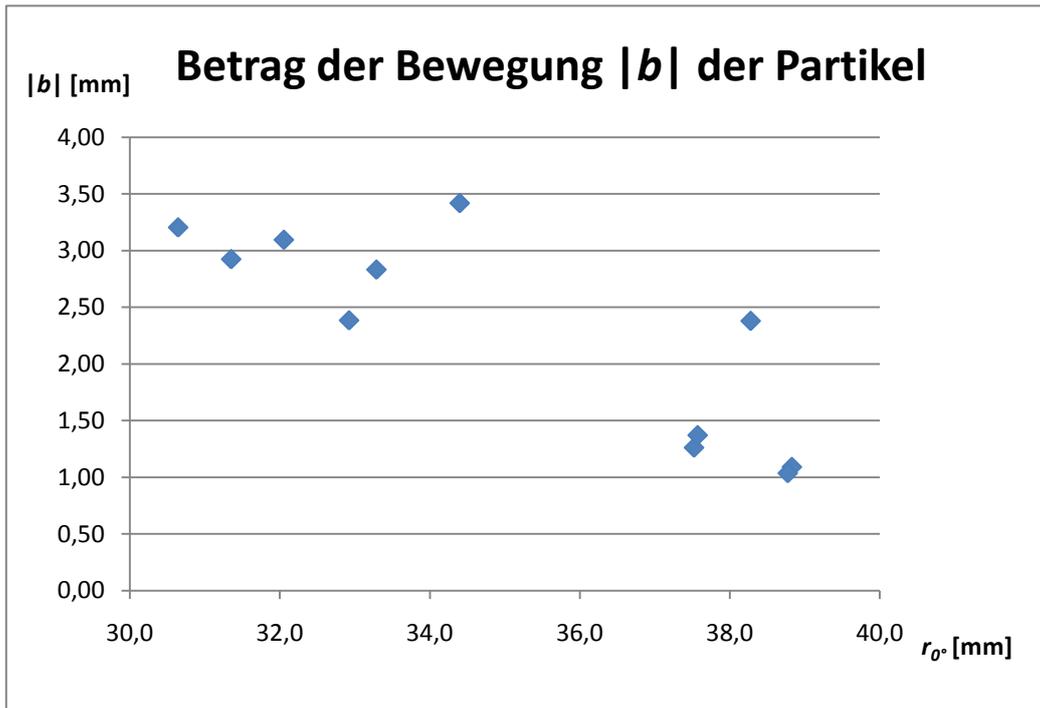


Abbildung 77) Die Gesamtbewegung $|b|$ der Marker nimmt mit steigendem Abstand vom Mittelpunkt ab.

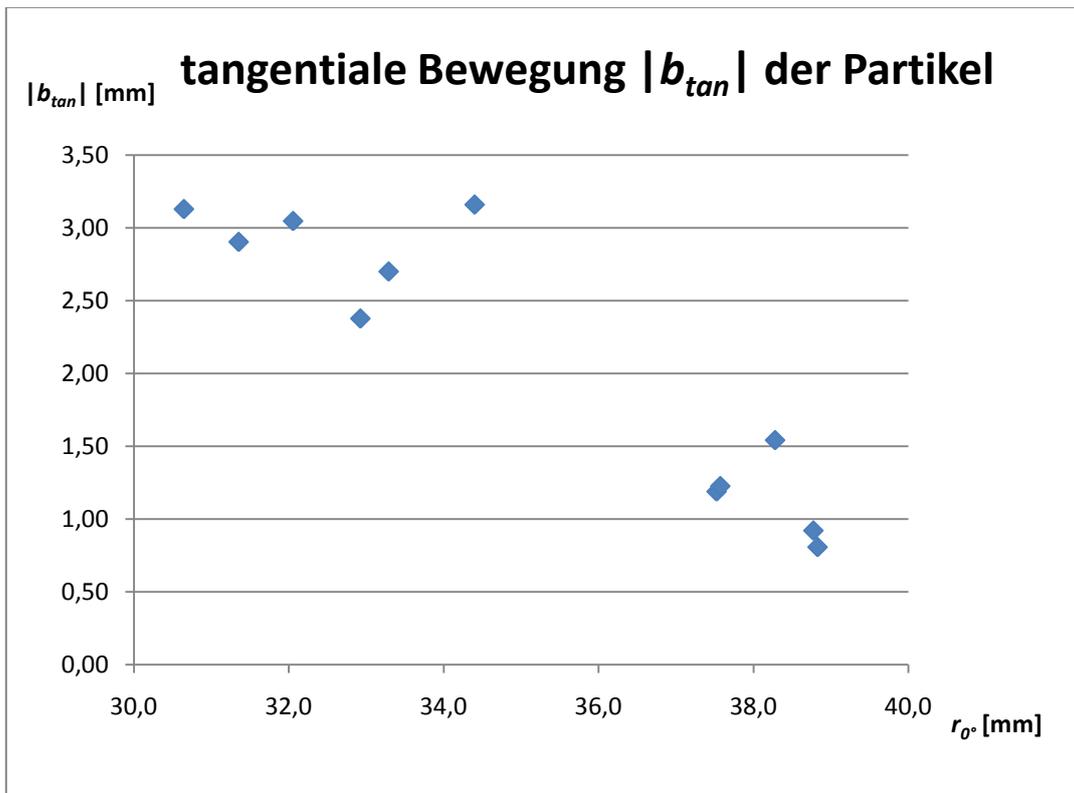


Abbildung 78) Die tangentielle Bewegung $|b_{tan}|$ der Marker nimmt mit steigendem Abstand vom Mittelpunkt ab.

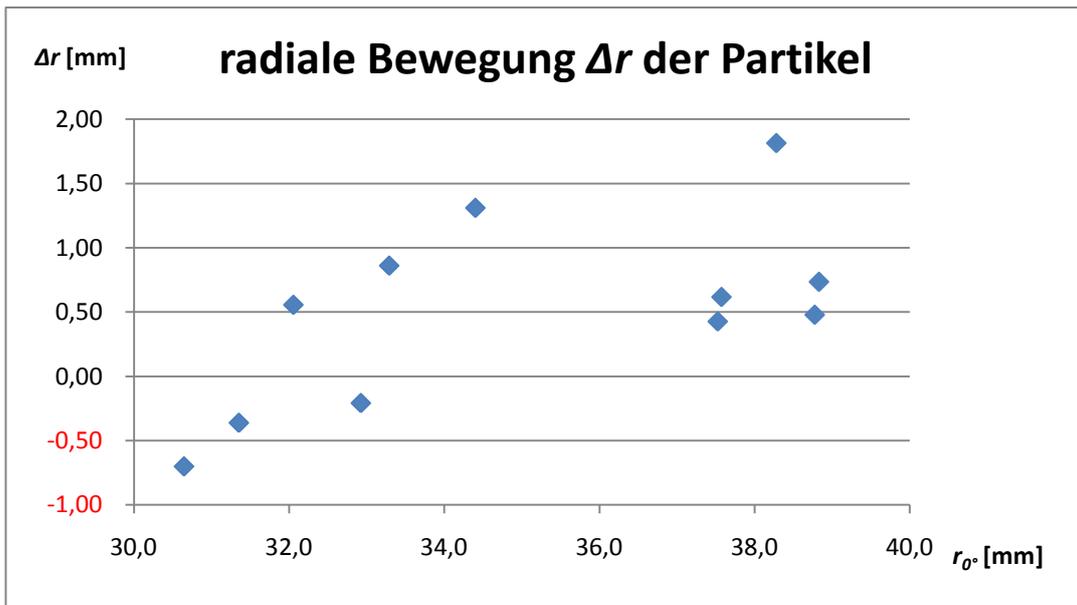


Abbildung 79) Die radiale Bewegung Δr der Marker nimmt mit steigendem Abstand vom Mittelpunkt zu und scheint einen Plateauwert zu erreichen; Bemerkenswert dabei ist, dass bei $r_0 < 32$ mm die Marker sich nicht nach innen, sondern nach außen bewegen.

Die beobachtete Bewegung der Marker deckt sich mit der in Abbildung 80 schematisch dargestellten Auslenkung: Punkte die nahe am inneren Rand liegen bewegen sich insgesamt und auch entlang ihrer Kreisbahn mehr als Punkte, die außen liegen.

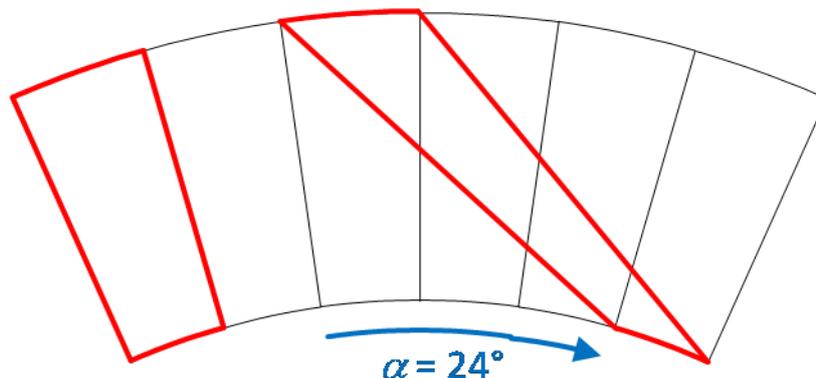


Abbildung 80) Das linke rote Kreissegment wird durch Auslenkung in das rechte rote Segment überführt: Je näher ein Punkt dabei am inneren Radius liegt, desto größer ist auch seine (hauptsächlich durch die Auslenkung der Scherung bedingte) Bewegung; weitere Details sind im Text.

Die in Abbildung 81 durchgeführte detailliertere Betrachtung zu Abbildung 80 zeigt, dass am inneren Radius eine wesentlich größere Stauchung des Segments stattfindet als dies außen der Fall ist. Unter der Annahme, dass sich die Strecke b über ihre gesamte Länge gleichmäßig ausdehnt, spricht die geringere Stauchung für ein Ausdünnen der Membran in ihrem Äußeren gegenüber ihrem Inneren.

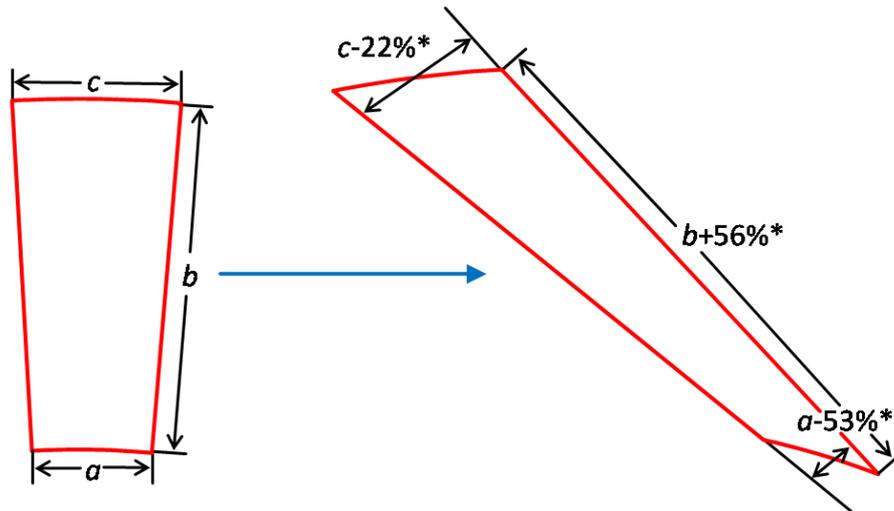


Abbildung 81) Nähere Betrachtung von Abbildung 80; *) die Änderungen der Parameter sind Näherungen (am Modell ausgemessen).

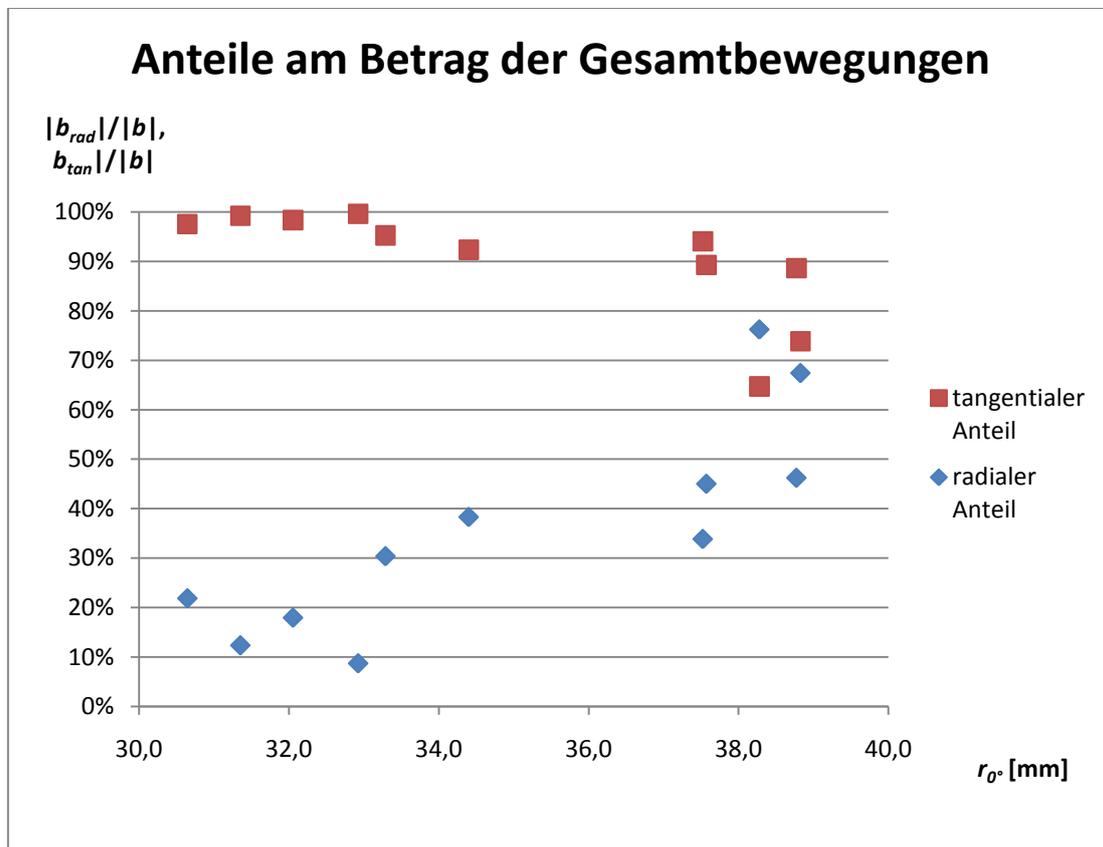


Abbildung 82) Aufschlüsselung der Gesamtbewegung in Relation zu ihren tangentialen und radialen Anteilen.

Letztere Annahme wird durch die in Abbildung 82 vorgenommene Aufschlüsselung der Gesamtbewegung $|b|$ in deren tangentialen und radialen Anteil ($|b_{tan}|/|b|$ und $|b_{rad}|/|b|$) bekräftigt. Es zeigt sich dabei, dass bei innen liegenden Punkten die Bewegung überwiegend als tangentiale Bewegung stattfindet. Bei größeren Radien gewinnt der radiale Anteil der Bewegung, also das Nach-Innen-Wandern immer mehr an Bedeutung. Die radiale Bewegung wird aber im Gegensatz zur tangentialen Bewegung nicht durch den anliegenden Auslenkwinkel α mit

unterstützt^{ttt}, so dass dieser radiale Teil der Bewegung eine stärkere Belastung für die Membran darstellt.

Schaut man sich ergänzend dazu Abbildung 67 bis Abbildung 70 noch einmal näher an, fällt auf, dass neben der steigenden Anzahl der Falten diese am inneren Radius – das heißt am Kegel – seitlich „verschoben“ werden. Dadurch überlagern die bereits bestehenden Falten weitere, ursprünglich benachbarte Falten. Im gleichen Betrachtungsabschnitt ergibt sich dadurch eine höhere Faltdichte am inneren Radius. Es lässt sich dabei auch ein *Wegziehen* der Membran vom äußeren Rand erkennen. Dieses Komprimieren am Kegel mit gleichzeitigem Losziehen vom äußeren Rand ist insbesondere in vielen Videos aus Aufnahmen aufeinander folgender, steigender Deformationen besonders deutlich zu beobachten.

Das gerade beschriebene Verhalten zeigt sich auch beim *Aufwickeln von Spaghetti auf eine Gabel* (Abbildung 83): Je weiter weg von der Rotationsachse die Spaghetti sind, desto stärker dünne sie aus. Das außen fehlende Material verdichtet sich im Inneren, so dass dort mehrere Schichten übereinander entstehen. So ist es dabei zum Beispiel nicht ungewöhnlich, dass sich nach einer halben Umdrehung die erste Spaghetti über ihr an der Rotationsachse gegenüberliegendes Gegenstück windet und somit ihren Abstand zum Mittelpunkt wieder vergrößert (entspricht $\Delta r < 0$).

Anschaulich kommt dieses Phänomen auch einem Strudel oder auch Wirbel (*Vortex*) nahe.

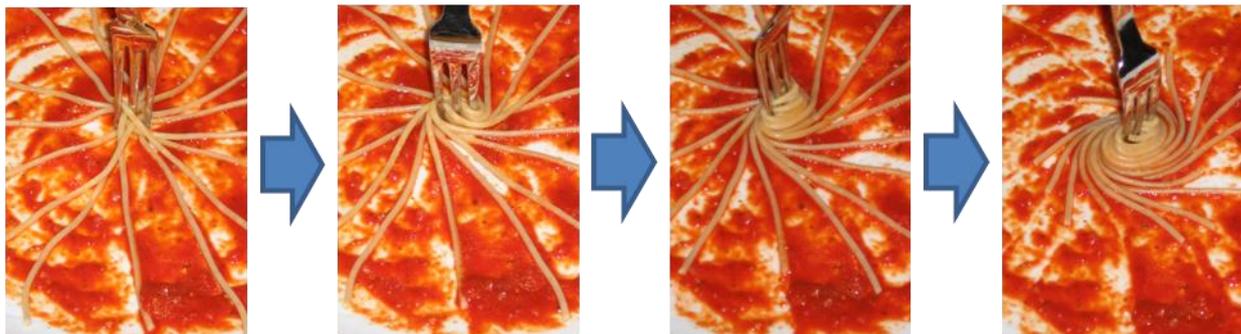


Abbildung 83) Das Aufwickeln von Spaghetti auf einer Gabel zeigt ein dem Beschriebenen ähnliches Verhalten: an der Rotationsachse überlagern sich die einzelnen Spaghetti, während es außen weniger werden.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass dieses Bewegungsprofil mit einer viskoelastischen Protein-Membran durchgeführt wurde. In wie weit eine Übertragung der Erkenntnisse auf *andere* viskoelastische oder (ideal-) elastische System möglich ist, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht angegeben werden.

5.3.3.5 Rissbildung

Wesentlich relevanter als das Entstehen von Falten ist das Einreißen der Membran für deren Stabilität. Diesbezüglich können bei den Casein-Membranen interessante Erkenntnisse gewonnen werden.

5.3.3.5.1 Anzahl und Entstehungsort

Insgesamt werden 25 Risse während 13 Messungen erfasst (Tabelle 11). Auffallend dabei ist, dass die Risse immer nahezu senkrecht zu den bestehenden Falten entstehen und eine Tendenz haben, von außen her zu entstehen: Über die Hälfte aller Risse fangen außen an.

^{ttt} Die radiale Bewegung (das heißt, die ursprüngliche *Scherung*) wird vom Kegel durchgeführt und durch diesen wird wiederum auch die Membran „(ab-) gestützt“, so dass hierbei die Belastungen für das Material geringer sind.

Tabelle 11) Überblick über die Rissbildung; n ist die Anzahl, der Index gibt den Entstehungsort wieder.

	n_{Gesamt}	n_{innen}	$n_{\text{außen}}$	$n_{\text{nicht zuordbar}}$
6 Oszillationstests	9	1	3	5
2 Relaxationstests	8	2	5	1
5 Rotationstests	8	3	5	-
alle 13 Messungen	25	6	13	6

Nach Abbildung 21 und Gleichung (54b) ist am inneren Zylinder die Deformation am größten, so dass rein vom Betrag der Deformation her nur Risse von innen her entstehen sollten. Der beobachtete und auf den ersten Blick ungewöhnliche Sachverhalt ist aber naheliegend, wenn man dazu folgende Punkte betrachtet:

1. Gemäß dem in Abbildung 84 gezeigten Mechanismus gelangen durch das größere Einzugsvolumen am inneren Teil der kreisringförmigen Membran mehr Edukte an diese Stelle, so dass die Membran dort dicker und somit stabiler werden kann, als dies an der Außenseite der Fall ist.

Die Messungen mit dem nach Art der dreidimensionalen COUETTE-Geometrie gebauten Zylinders zeigen aber ebenfalls eine Tendenz des Einreißen der Membran von außen nach innen.

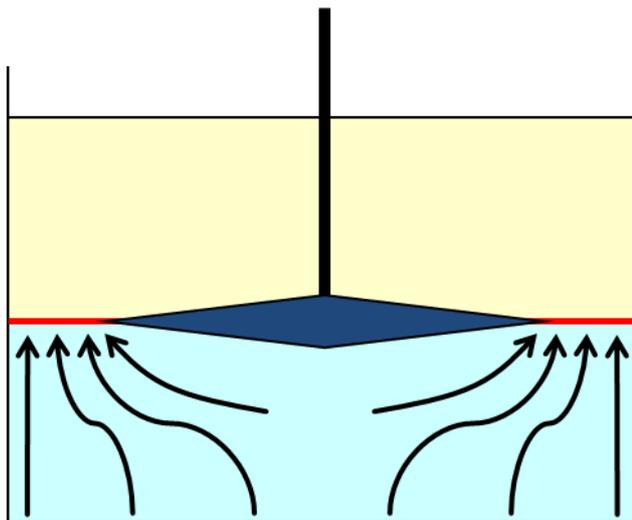


Abbildung 84) Unter dem Kegel befindliche Lösung diffundiert an den inneren Teil der kreisringförmigen Reaktionsfläche und sorgt somit für dickere und stabilere Membranen am inneren Teil des Rings.

2. An dem äußeren aus Glas bestehenden Rand der Geometrie haftet die Membran aufgrund der geringeren Rauheit (im Vergleich zum Aluminium des Kegels) schlechter. Es ist der Membran dort leichter möglich, sich an einigen Stellen von der Geometrie zu lösen. Bei der Bildung eines Risses reicht bereits eine kleine Stelle aus, an der die Membran nicht haftet: An dieser Schwachstelle wird das umgebende Material stärker belastet, so dass dort die Zerstörung der Membran begünstigt ist. Diesen Ansatz gilt es mittels einer hydrophobierenden Vorbehandlung des Glases zu prüfen.
3. Die vom Radius abhängige Anhafte-„Fläche“ der Membran ist außen um 42% größer als innen. Damit steigt dort die Wahrscheinlichkeit von rissfördernden Störungen.

4. Aufgrund des in Kapitel 5.3.3.4 diskutierten radienabhängigen Deformationsverhaltens kann davon ausgegangen werden, dass im äußeren Bereich des Kreisrings die Membran stärker ausdünn. Dies schwächt die Membran an der Außenseite, so dass sie dort für Risse anfälliger wird.

Weiterhin kann, wenn einer der unter 1 bis 4 genannten Begründungen alleine nicht ausreicht, eine (vollständige oder teilweise) Überlagerung dieser genannten Punkte letztendlich die bevorzugte Bildung der Risse an der Außenseite begünstigen.

Ein Einfluss der Art der Ruhefalten (isotrop, radial) auf den Anfangspunkt (innen, außen) der Rissbildung wird nicht beobachtet.

5.3.3.5.2 Rissdeformation

In Bezug auf diejenige Deformation, die das Einreißen der Membran herbeiführt werden Membranen mit isotropen und radialen Ruhefalten beobachtet. In beiden Fällen zeigt sich, dass der Einfluss der Art des durchgeführten Tests (Rotations-, Oszillations- oder Relaxationstest) zu vernachlässigen ist.

Abbildung 85 zeigt die Auftragung der inneren Rissdeformation γ_{i-Riss} gegen das Alter t_a für die Membranen mit isotropen Ruhefalten. Die Höhe der Balken gibt dabei die Auflösung der Messung wieder, das heißt, der Balken entspricht dem Bereich zwischen dem letzten Bild ohne und dem ersten Bild mit Riss. Die innere Rissdeformation ist für die Membranen mit isotropen Ruhefalten bei $\gamma_{i-Riss} = (49 \pm 7)\%$. (Die Angabe bezieht sich dabei auf die Mitte des abgebildeten Balkens und berücksichtigt die zwei als Ausreißer^{uuu} betrachteten Rissdeformationen $\gamma_{i-Riss} \leq 45\%$.)

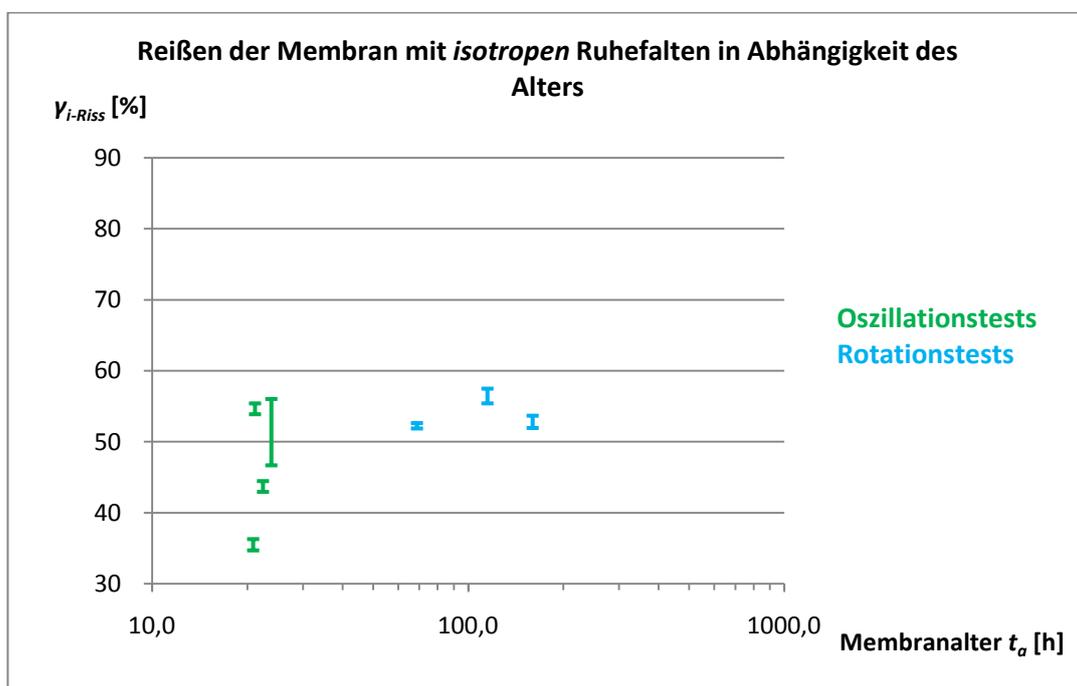


Abbildung 85) Die innere Rissdeformation zeigt bei Membranen mit isotropen Ruhefalten im Wesentlichen keine Zeitabhängigkeit; die Höhe der Balken gibt hier die Auflösung^{vvv} der Messung wieder; bei Relaxationstest wurden keine isotropen Ruhefalten beobachtet.

^{uuu} Ohne diese Ausreißer ergibt sich $\gamma_{i-Riss} = (54 \pm 2)\%$

^{vvv} Intervall zwischen letztem Bild ohne und erstem Bild mit Riss

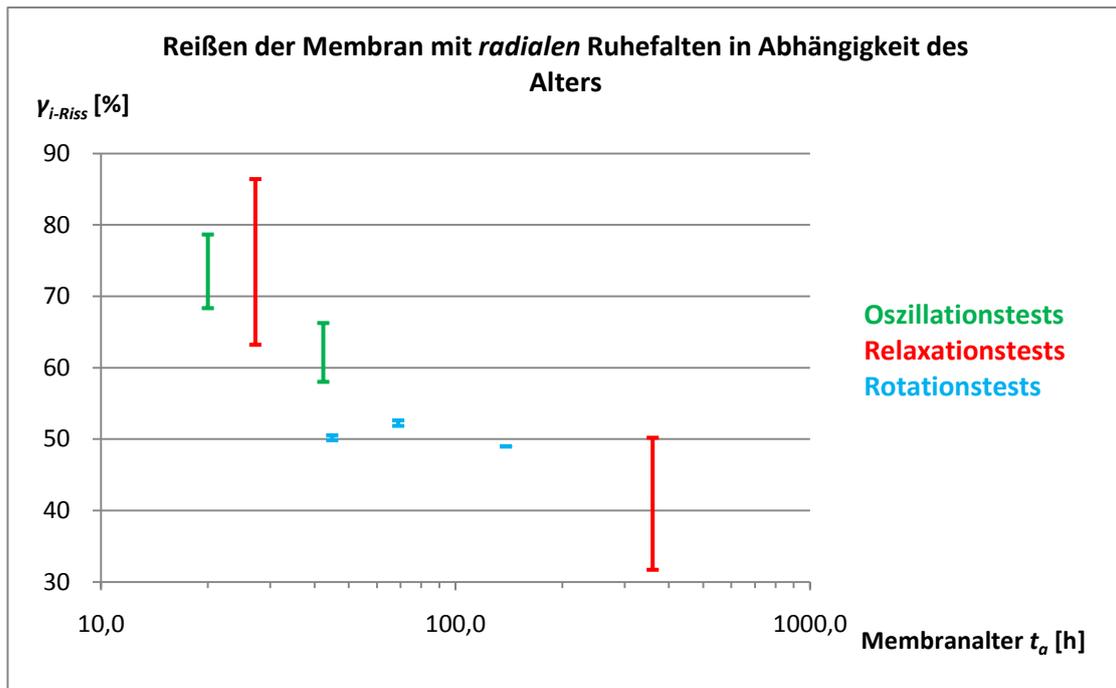


Abbildung 86) Die innere Rissdeformation zeigt bei Membranen mit radialen Ruhefalten zeitabhängige Alterung; auffallend ist auch die signifikant höhere innere Rissdeformation bei Membranen, die jünger als 20 Stunden sind; die Höhe der Balken gibt hier die Auflösung^{www} der Messung wieder.

Anders sieht dies jedoch bei den Membranen mit radialen Ruhefalten in Abbildung 86 aus: Das für radiale Ruhefalten typische Durchhängen (vergleiche Abbildung 73) ermöglicht eine höhere innere Rissdeformation als dies bei den isotropen Ruhefalten der Fall ist. Beim Deformieren muss dieses Durchhängen vor dem eigentlichen Reißen erst wieder gespannt werden, so dass sich dadurch eine höhere innere Rissdeformation ergibt.

Bei den isotropen Ruhefalten ist ein solches Spannen nicht nötig, da hierbei die Membran nicht durchhängt.

Es zeigt sich in Abbildung 86 aber auch, dass trotz der steigenden Dicke (Abbildung 63) die Stabilität der Membran deutlich abnimmt. Dieses ist ein klares Anzeichen für eine Alterung der Membran.

5.3.3.6 Auswertung der Anzahl der Falten

Ergänzend zu diesem Abschnitt wird auf zum Stichwort *Strain-Hardening* (Seite 80) gemachten Erläuterungen verwiesen.

5.3.3.6.1 Rotationstests

Insgesamt zeigt sich, dass die Rotationstests nach der von Wong [1] vorgeschlagenen Methode beschreibbar sind. Um passende Ergebnisse dazu zu erhalten, muss allerdings in Wongs Gleichung eine kritische Mindestdeformation γ_{krit} eingeführt werden^{www}, um welche die aktuelle Deformation reduziert wird:

$$(79) \quad n_{Falten} = \sqrt{\frac{\pi \cdot (r_a - r_i)^2}{4 \cdot H \cdot d}} \cdot \sqrt[4]{3 \cdot (1 - \nu^2)} \cdot \sqrt[4]{\gamma_m - \gamma_{m-krit}}$$

$$(80a) \quad n_{Falten} = c_1 \cdot c_2 \cdot \sqrt[4]{\gamma_m - \gamma_{m-krit}}$$

^{www} Im konkreten, ausformulierten Fall handelt es sich um die mittlere kritische Mindestdeformation γ_{m-krit} .

$$(80b) \quad n_{\text{Falten}} = c \cdot \sqrt[4]{\gamma_m - \gamma_{m\text{-krit}}}$$

Abbildung 87 zeigt den Verlauf zweier Messungen mit der entsprechend angepassten Funktion. Insgesamt zeigt sich bei den Rotationstests eine gute Reproduzierbarkeit der Werte.

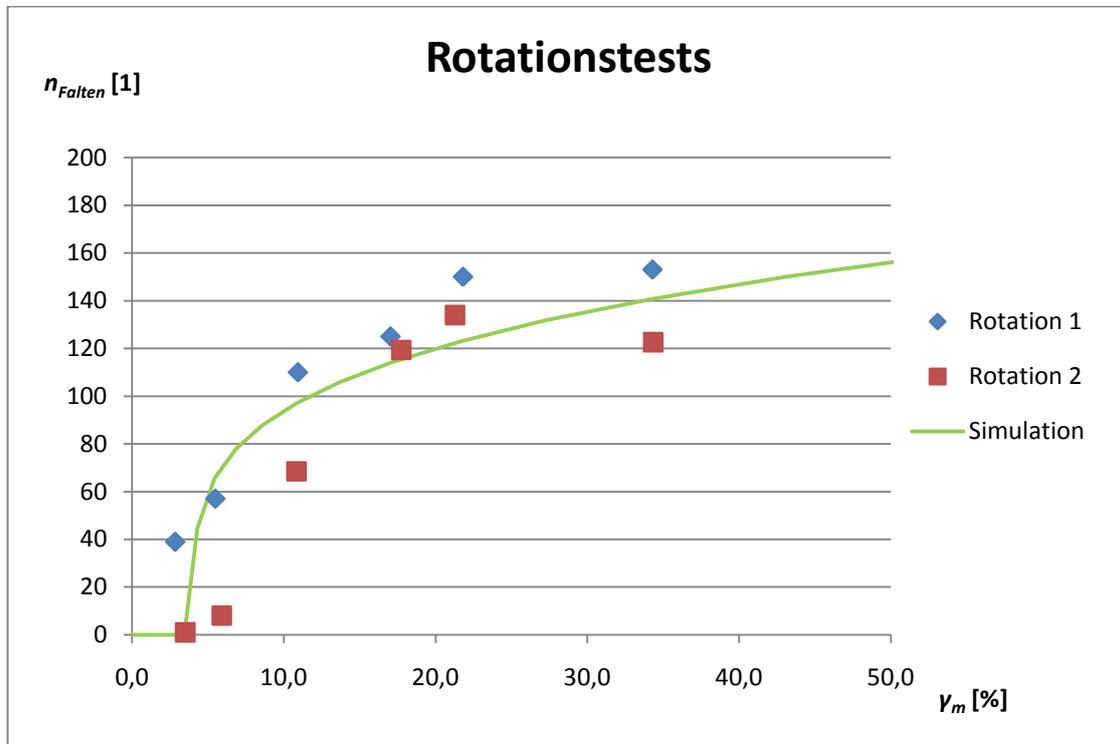


Abbildung 87) Vergleich der Messdaten ausgewählter Rotationstests mit Gleichung (80b) mit den Parametern $\gamma_{m\text{-krit}} = 4\%$, $c = 60$.

Im Vergleich zur kritischen Faltenmindestdeformation liegt die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs bei den neun diesbezüglich auswertbaren rheologischen Messungen im Schnitt bei $\gamma_{i\text{-LVEB}} = 0,4\%$ und ist somit um circa ein 15-faches kleiner als die angepasste kritische Faltenbildungsmindestdeformation $\gamma_{i\text{-krit}} = 5,9\%$ (entspricht $\gamma_{m\text{-krit}} = 4\%$). Ein direkter Zusammenhang zwischen der kritischen Mindestdeformation und der Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs konnte daher mit den hierbei vorliegenden Daten nicht festgestellt werden^{xxx}.

Aufgrund der real existierenden Dicke der Membran (Kapitel 5.3.1) ist es möglich, dass die Membran die anfängliche Deformation in Form einer Dickenänderung umsetzt (dreidimensionale Querkontraktion). Auch durch die nachweislich existierenden viskosen Eigenschaften (ausführlicher in Kapitel 5.3.3.6.3) könnte dies prinzipiell erklärbar sein.

Der in [133] zusammengefasste Ansatz der Membran als (annähernd) zweidimensionales Knäuel – welches Abbildung 67 bestätigt – könnte einen Ansatz zur Erklärung der kritische Faltenbildungsmindestdeformation $\gamma_{m\text{-krit}}$ sein: Diese kritische Mindestdeformation ist nötig, die geknäulte Membran zu *entknäulen*, so dass diese erst nach diesem Prozess in der Lage ist Falten zu bilden. Aufgrund mangelnder Auflösung der Bilder ist es nicht möglich, diese Erklärung zu überprüfen.

Mit dem in der Anpassung angenommenen Wert von $c = 60$ wurde aus den bekannten Geometriedaten und der gemessenen Membrandicke auf die Querkontraktionszahl ν rückgerechnet:

^{xxx} Bei den Falten in den Alginate-Membranen scheint es zur Grenze des Linear-Viskoelastischen Bereichs hingegen schon einen Zusammenhang zu geben (siehe Kapitel 5.2.5).

Im konkreten Fall ergeben sich aus $c = 60$ und $c_1 \approx 6$ für $c_2 \approx 10$ und damit für das Quadrat der Querkontraktionszahl $\nu^2 \approx -3000$ (!).

Dieser Wert ist aus folgenden zwei Gründen unrealistisch:

- i. Die Querkontraktionszahl ist als reelle Zahl (und nicht als komplexe Zahl) definiert (81a):
(81a) $\nu \in \mathbb{R}$
Daher muss Gleichung (81b) gelten
(81b) $\nu^2 \geq 0$
- ii. Obwohl für zweidimensionale Netzwerke negative Werte für ν bekannt sind [126], liegt erfahrungsgemäß der Betrag der Querkontraktionszahl zwischen 0 und 0,5 [127]:
(82) $0 \leq |\nu| \leq 0,5$

Dass sich trotzdem ein solcher berechneter Wert für das Quadrat der Querkontraktionszahl ergibt, kann folgende Ursachen haben:

1. Mathematisch gesehen ist die Berechnung – insbesondere die Berechnung von ν aus c_2 – sehr anfällig für kleine Schwankungen und Abweichungen in den eingesetzten Rohdaten (welche letztendlich durch die Anzahl der Falten und die Membrandicke vorgegeben werden). Eine Verringerung des c_2 -Wertes um 8% bewirkt schon eine Verringerung des berechneten ν um 25%. Um diesbezüglich auswertbare Daten zu erhalten, reicht die momentan erzielbare Genauigkeit in der Auswertung der Falten nicht aus.
2. Mit der Annahme, Wongs Gleichung sei korrekt, bewirkt eine zu hohe Querkontraktionszahl einen zu hohen Vorfaktor c_2 . Wenn die restlichen Parameter unverändert bleiben, ist c_2 gemäß Gleichung (80a) direkt proportional zur Faltenzahl n_{Falten} . Im konkreten Fall ergibt das eine circa zehnfach (!) zu hohe Anzahl der Falten. Der Einfluss der Membrandicke ist unter diesen Annahmen eher gering und wirkt sich in der beispielhaft durchgeführten Berechnung kaum noch auf die Querkontraktionszahl aus. Daraus ergibt sich das Bild, dass die Ungenauigkeiten der Messungen hierbei keine dominierende Rolle spielen. Die beobachteten Abweichungen der Querkontraktionszahl sind daher nicht auf die Streuungen der einzelnen Messwerte zurückführbar.
3. Die Einführung der mittleren kritischen Mindestdeformation γ_{m-krit} beeinträchtigt die Gültigkeit von Wongs Gleichung. Durch entsprechende Betrachtungen und Herleitungen muss dieses näher untersucht werden.
4. Die Annahmen über den Wert des Faktors c in der Gleichung von Wong sind in diesem Falle nicht haltbar. Wong geht von ideal-elastischen Proben aus, was bei den untersuchten Casein-Membranen nicht der Fall ist (siehe Auswertung der Relaxationstests, Kapitel 5.3.3.6.3). Dafür spricht auch, dass bei den Oszillationstests (siehe nächstes Kapitel) die viskosen Tendenzen der Probe sichtbar werden und sich der Vorfaktor c gegenüber dem im Rotationstest gemessenen verändert. Wongs Theorien müssen daher zusätzlich noch mit anderen hiervon unabhängigen Experimenten mit rein ideal-elastischen Materialien überprüft werden. Es sollte auch geprüft werden, ob wie von Stein [95] eine variable Querkontraktionszahl genutzt oder die durch Miyamura [101] festgestellte Abhängigkeit zur Biegesteifigkeit mit zu berücksichtigen sind.
5. Dass die geometrische Form des Kreisrings mit dieser Theorie nicht kompatibel ist, scheint eher unwahrscheinlich, da die hier genutzten Radien nur eine geringe Abweichung zur Vorgabe der Norm (vergleiche Abbildung 42) besitzen und dadurch das (im Querschnitt rechteckige) Zwei-Platten-Modell (Abbildung 9) gut anwendbar ist.

Letztendlich konnte im Kapitel 3.4.2.4 im Rahmen der bisherig bestehenden Kreisring-Systeme aber gezeigt werden, dass die bereits vorhandenen Theorien teilweise gegensätzliche Ergebnisse (Abbildung 34/Abbildung 35: Falten steiler/flacher) zueinander liefern oder, wie bei Hornig [104], nur Tendenzen widerspiegeln können. Aus diesen Gründen sind daher die hier gewonnen Ergebnisse als im Rahmen des aktuellen Wissensstands zu sehen.

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass aufgrund der Streuung der Messwerte auch eine Auftragungen der Faltenanzahl jeweils gegen die dritte und fünfte Wurzel der (modifizierten) Deformation zu ähnlichen Verläufen führt. Abbildung 88 verdeutlicht den diesbezüglich größeren Einfluss der Streuungen der einzelnen Messwerte gegenüber der Abweichung durch die Wahl des Wurzelexponenten.

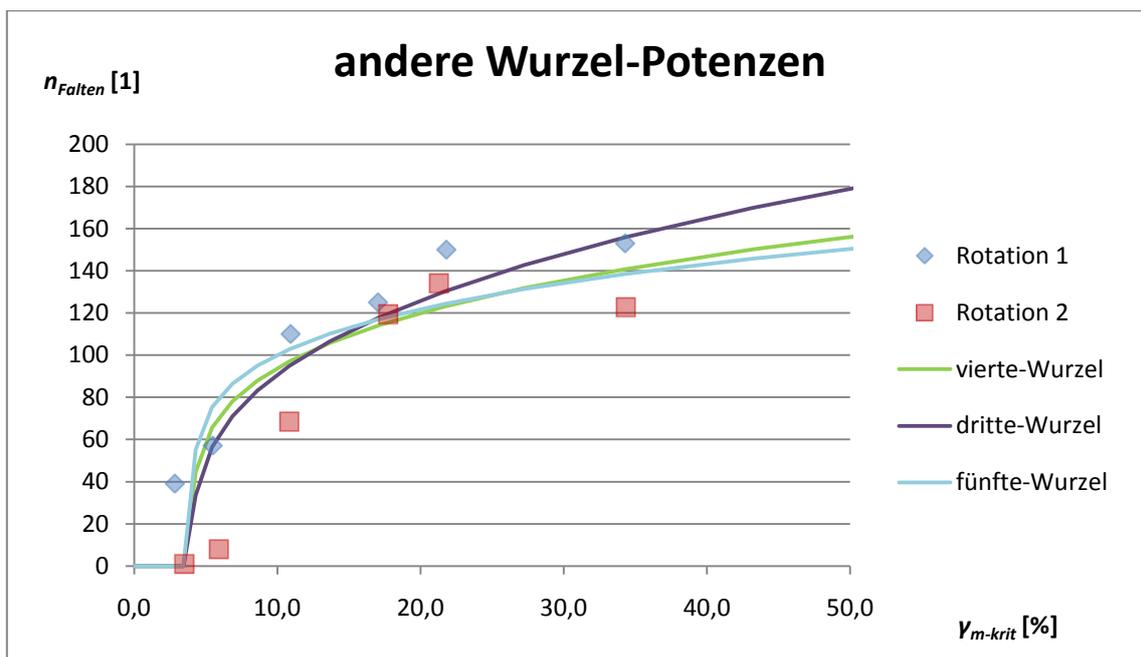


Abbildung 88) Die zu Abbildung 87 zusätzliche Auftragung entsprechender Funktionen der dritten und fünften Wurzel zeigt deutlich die Ungenauigkeiten der Messdaten ($c_{dritte-Wurzel} = 50$, $c_{fünfte-Wurzel} = 70$, andere Parameter aus Abbildung 87 übernommen).

5.3.3.6.2 Oszillationstests

Um die Auswertung übersichtlich zu halten, wird bei der Durchführung der Tests auf negative Auslenkwinkel α_n verzichtet. Wie aus Abbildung 89 zu erkennen ist, lässt sich die Anzahl der Falten wieder mit der modifizierten Wong-Gleichung (80b) beschreiben. Die dazu benötigte kritische Mindestdeformation liegt mit $\gamma_{m-krit} = 4\%$ wieder bei dem Wert, der auch bei den Rotationstests angenommen werden kann und somit bestätigt wird.

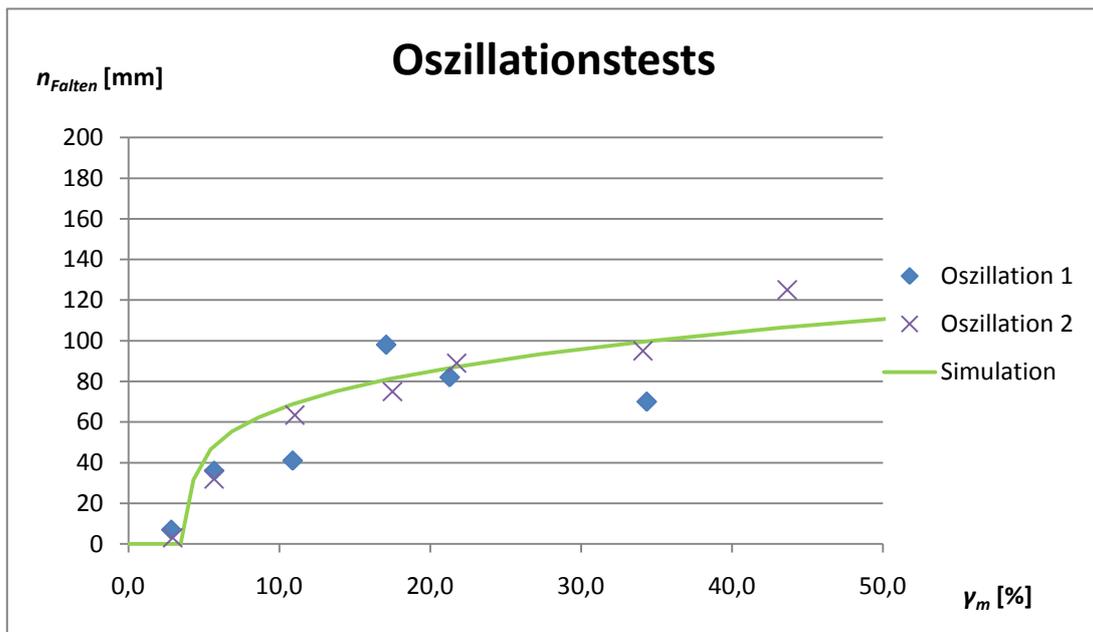


Abbildung 89) Vergleich der Messdaten ausgewählter Oszillationstests mit Fit nach Gleichung (80b) mit den Parametern $\gamma_{m\text{-krit}} = 4\%$, $c = 42,5$; die bei $\gamma = 0\%$ verbliebenen Falten (*Ruhefalten*) sind in dieser Auftragung nicht berücksichtigt.

Lediglich der Wert der Konstanten $c = 42,5$ ist wesentlich kleiner als bei den Rotationstests. Sofern man die im vorherigen Abschnitt zur Bedeutung dieser Konstanten gemachten Aussagen bezüglich Genauigkeit und Gültigkeit berücksichtigt, ist dieser Abweichung keine weitere Beachtung zu schenken. Ein Einfluss durch die Vorbelastung der Probe (siehe weiter unten und Kapitel 4.2.5.5.3: Durchführung des Oszillationstests) ist allerdings nicht auszuschließen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beim Oszillationstest liegt schlechter als bei den Rotationstests. Dies ist unter anderem durch die manuell gesteuerte dynamische Belastung und die unterschiedliche Häufigkeit der Deformation-Rückdeformations-Durchführung bedingt.

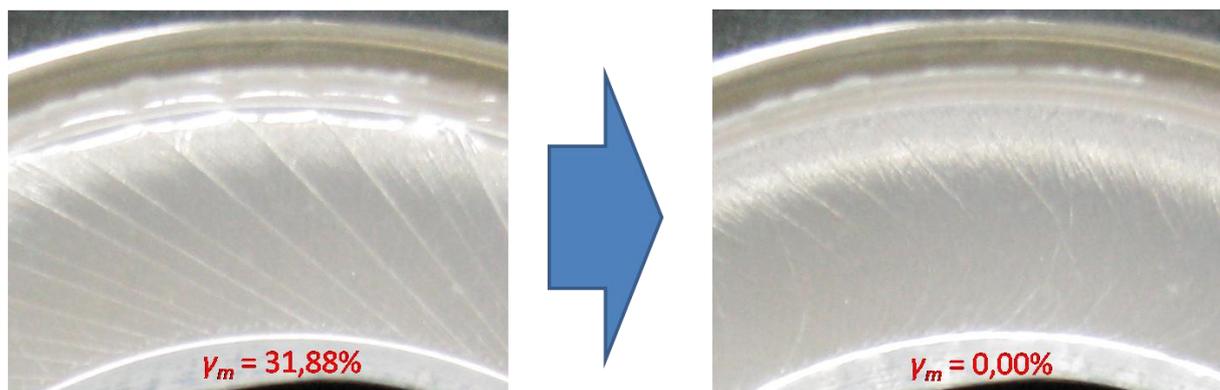


Abbildung 90) Nach Rückdeformation bleiben von den entstandenen Scherfalten einige erhalten und es entstehen der ursprünglichen Faltenrichtung entgegengesetzte *Gegenfalten* (unten im rechten Bild erkennbar); dies beides deutet auf ein bei hohen Deformationen überwiegendes plastisches Verhalten hin.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Probe beim Zurückstellen auf die Ausgangsdeformation $\gamma = 0\%$: Dabei bleiben einige der Scherfalten erhalten (Abbildung 90). Ebenfalls in Abbildung 90 zu erkennen sind Ansätze von *Gegenfalten*, welche sich – wenn auch weniger stark ausgeprägt – entgegen der ursprünglichen Deformationsrichtung ausbilden.

Diese Veränderung tritt ab einer Deformation von circa $\gamma_m = 10\%$ beziehungsweise $\gamma_i = 15\%$ auf und bleibt von da an erhalten oder prägt sich weiter aus. Dieses spricht für das Vorhandensein einer Fließgrenze, oberhalb derer die gerade beschriebenen plastischen Verformungen einsetzen. Das plastische Verhalten zeigt sich auch in der Auftragung der verbliebenen Falten nach einer Deformation ($\gamma = 0$; Abbildung 91): Wongs Funktion ist hier nicht anwendbar.

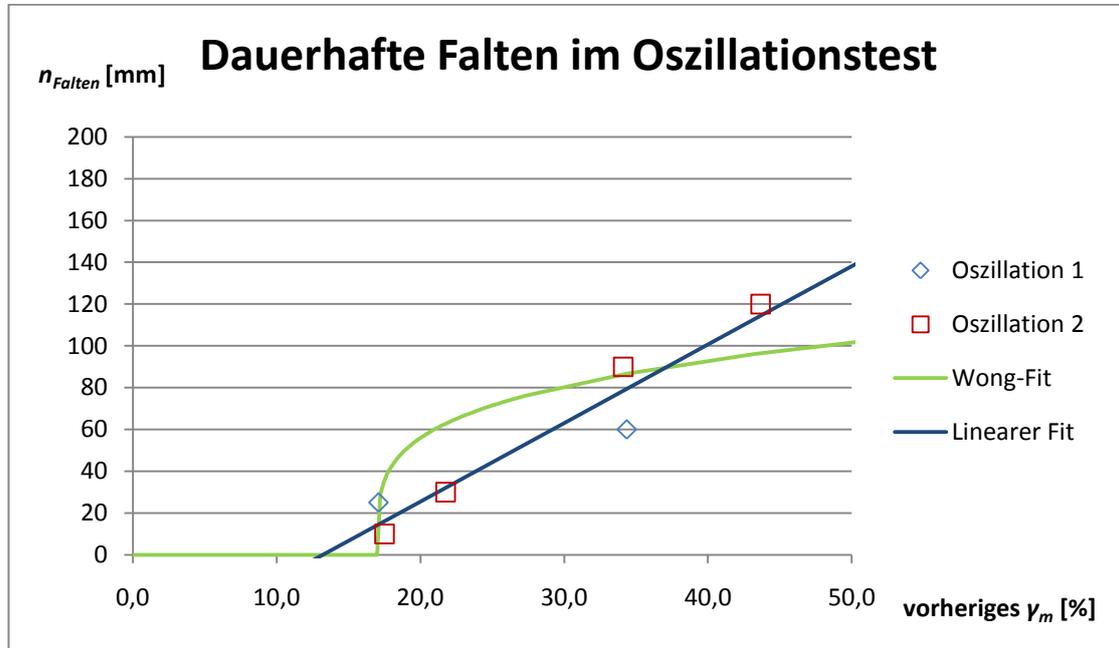


Abbildung 91) Anzahl der dauerhaft bleibenden Falten bei Rückdeformation ($\gamma = 0$); dieses Verhalten lässt sich eher über die Gerade $n_{Falten} = 3,8 \cdot \gamma_m - 50$ beschreiben als über die Gleichung (80b) ($\gamma_{m-krit} = 17\%$; $c = 42,5$); tendenziell passt hier die lineare Auftragung besser mit den experimentellen Daten überein.

Die bei der Rückdeformation entstehenden Gegenfalten sind sehr klein und gehen selten über mehr als die halbe Spaltbreite hinaus. Sie sind daher schwer zu erkennen und auszuzählen. Die aus den Oszillationstest gewonnen Daten zeigen – wenn überhaupt – eher einen exponentiellen Zusammenhang. Aufgrund der vielen dabei bestehenden Unsicherheiten wird auf eine detailliertere Auswertung verzichtet.

5.3.3.6.3 Relaxationstests

Wie für Relaxationstests bei viskoelastischen Proben zu erwarten ist, lässt sich eine Relaxation der rheologisch Moduln bis zum Abfall auf Höhe des Plateaus $\mu_{plateau}$ beobachten (Abbildung 92). Den Anfang des in Abbildung 92 gezeigten Intervalls gibt das Faltenbilder in Abbildung 93 wieder, das Ende des Intervalls ist in Abbildung 94 gezeigt. Der dabei ablaufende Relaxationsprozess bewirkt auf die (hierbei mit einer Minute Abstand) aufgenommenen Fotos nur geringe, kaum erkennbare Änderung, so dass die Gesamtänderung dargestellt wird^{yy}. Sehr deutlich zeigt sich dabei eine Änderung des Faltenbildes direkt am (inneren) Kegel: Sind die aus der vorherigen Rückdeformation entstandenen Gegenfalten in Abbildung 93, noch vorhanden, so sind sie bis Abbildung 94 durch die Relaxation nahezu vollständig verschwunden. Dieser Prozess konnte auch bei den bei der Rückdeformation bleibenden dauerhaften Falten und den neu entstehenden Gegenfalten beobachtet werden. Insgesamt ändert sich die Anzahl der Falten dabei nur unwesentlich.

^{yy} Über ein entsprechendes Video lässt sich hierbei der gesamte Prozess der Relaxation aber gut beobachten.

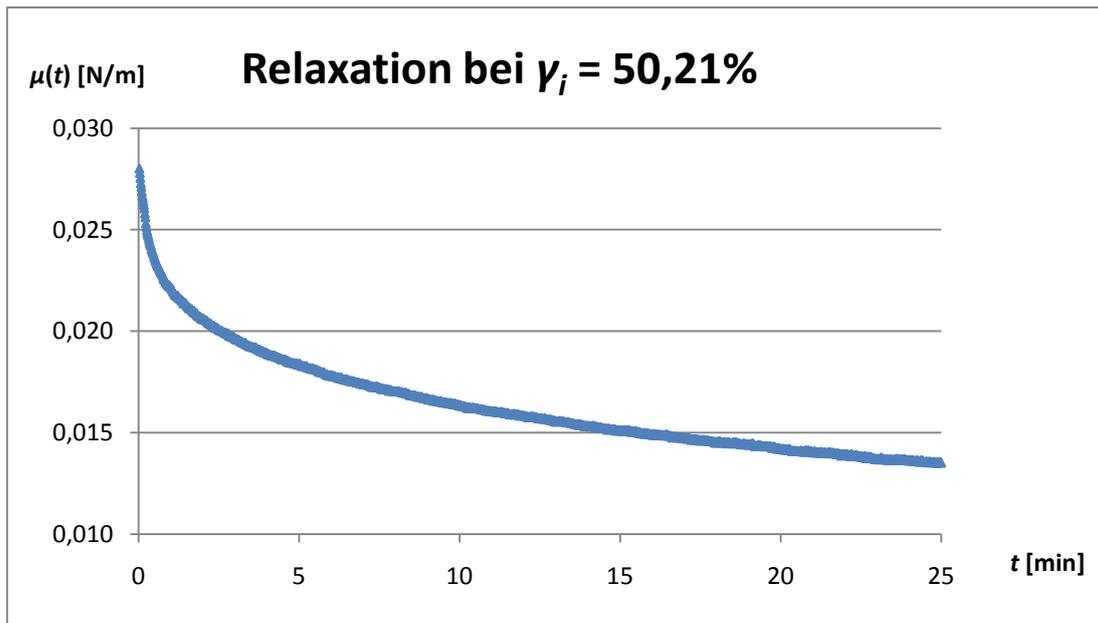


Abbildung 92) Zeitlicher Abfall des Moduls in rheologischer Messung bei einer konstanten inneren Deformation von $\gamma_i = 50,21\%$ ($\alpha = 7,25^\circ$); Abbildung 93 und Abbildung 94 zeigen jeweils ein Foto der Membran am Anfang und Ende des hier gezeigten Intervalls.



Abbildung 93) Typisches Faltenbild zu Beginn des in Abbildung 92 gezeigten Relaxationsvorgangs ($t \approx 0$ Minuten).



Abbildung 94) Typisches Faltenbild gegen Ende des in Abbildung 92 gezeigten Relaxationsvorgangs ($t \approx 25$ Minuten); die Änderungen zeigen sich hauptsächlich am unteren Rand des Bildes.

5.3.3.6.3.1 Plateaus des zweidimensionalen Relaxationsmoduls $\mu(t)$

Eine Auftragung des Plateauwertes der Relaxationsmoduln μ_{plateau} gegen die innere Deformation γ_i ergibt den in Abbildung 95 gezeigten, einem typischen *Strain-Sweep*-Experiment (beispielhaft in Abbildung 96 gezeigt) ähnlichen, Verlauf. Weit häufiger wird der in Abbildung 97 gezeigte Verlauf des Moduls beobachtet: Nach einem Abfall der Plateauwerte des Moduls μ_{plateau} bei geringen Deformationen nimmt es bei mittlerer Deformation für eine Dekade einen konstanten Wert an, um danach weiter zu fallen.

Zusätzlich zu den verschiedenen gerade beschriebenen Ergebnissen der rheologischen Relaxationstests wirken sich neben der im Oszillationstest genannten belastungsbedingten Alterung noch andere, bisher unkalkulierbare Effekte ungünstig auf die Reproduzierbarkeit aus. Dass die tieferen Moduln daran liegen, dass bei den Messwerten das Gleichgewicht nicht erreicht sei, kann ausgeschlossen werden: Bei allen Messungen wird jeweils bis zum Erreichen des Gleichgewichts gewartet und die erfahrungsgemäß dafür nötigen Zeiten werden bei keinem der Tests unterschritten. Analog zu der ähnlichen Fragestellung, unter welchen Bedingungen sich isotrope oder radiale Ruhefalten bilden, können hier (sowohl in Bezug auf eine gemeinsame mögliche Ursache als auch in Bezug auf die Art der Falten als Ursache) keine Zusammenhänge erkannt werden^{zzz}. Dieses und die aufwändige Durchführung der Relaxationstests bedingen, dass nur wenige Daten zur Auswertung zur Verfügung stehen. Die aktuell dazu bestehenden Auswertungen müssen daher verifiziert werden.

^{zzz} Eine Zuordnung, ob dabei ein Zusammenhang zu den isotropen oder radialen Ruhefalten existiert, ist mit den derzeit vorliegenden Daten nicht möglich.

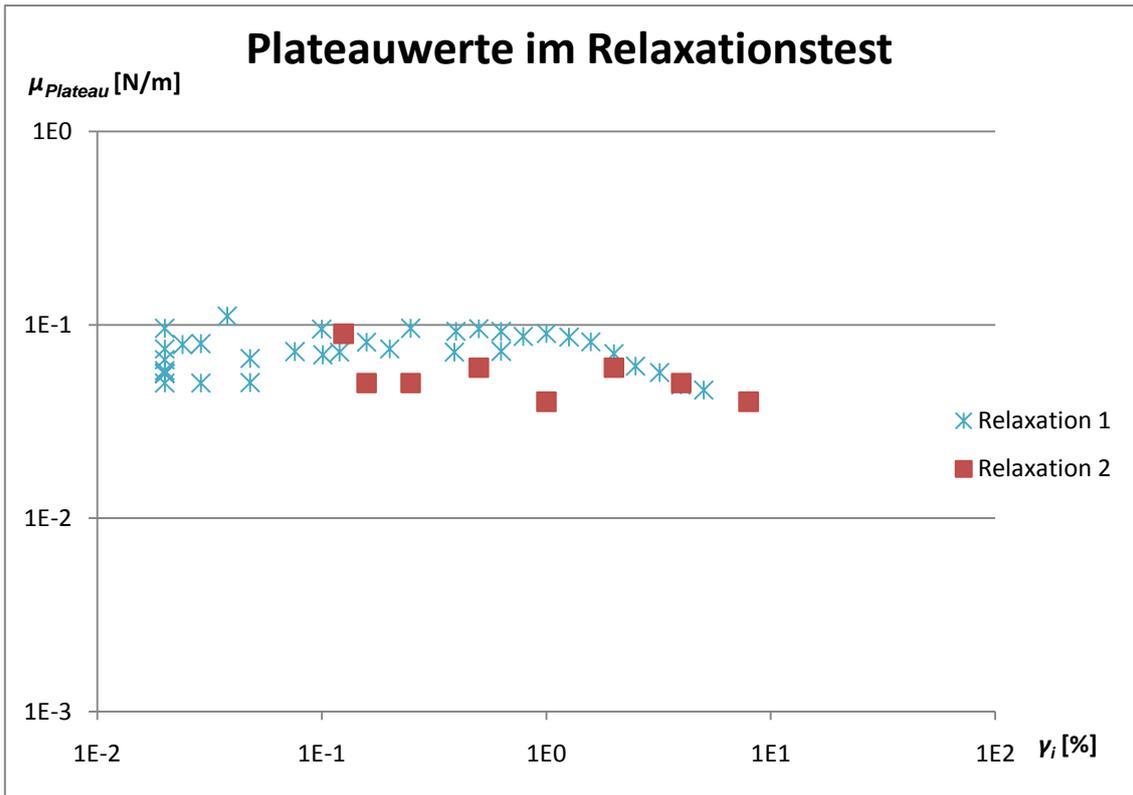


Abbildung 95) Auftragung der Moduln des Plateaus μ_{plateau} gegen die angelegte innere Deformation γ_i ; der Verlauf ähnelt dem des in Abbildung 96 gezeigten dynamischen *Strain-Sweep*-Tests.

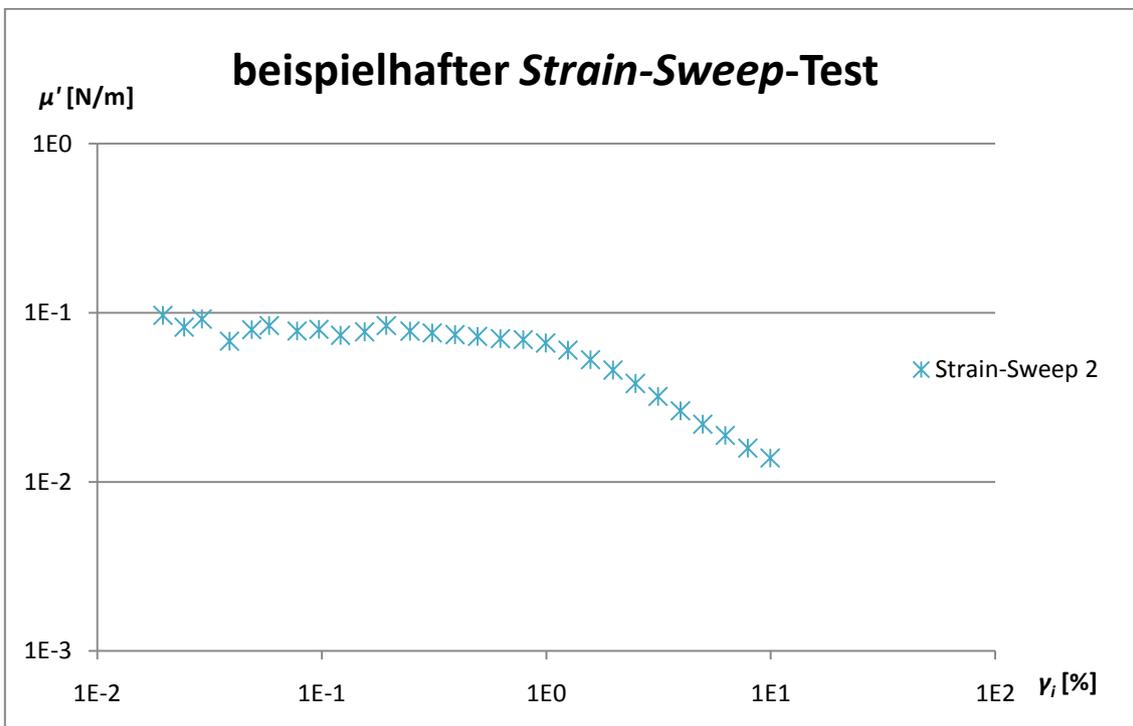


Abbildung 96) Ausschnitt eines gemessenen, beispielhaften Verlauf eines *Strain-Sweep*-Tests einer Terephthal-säuredichlorid/ β -Casein-Membran; die Auftragung des zweidimensionalen Speichermoduls μ' erfolgt gegen die innere Deformation γ_i .

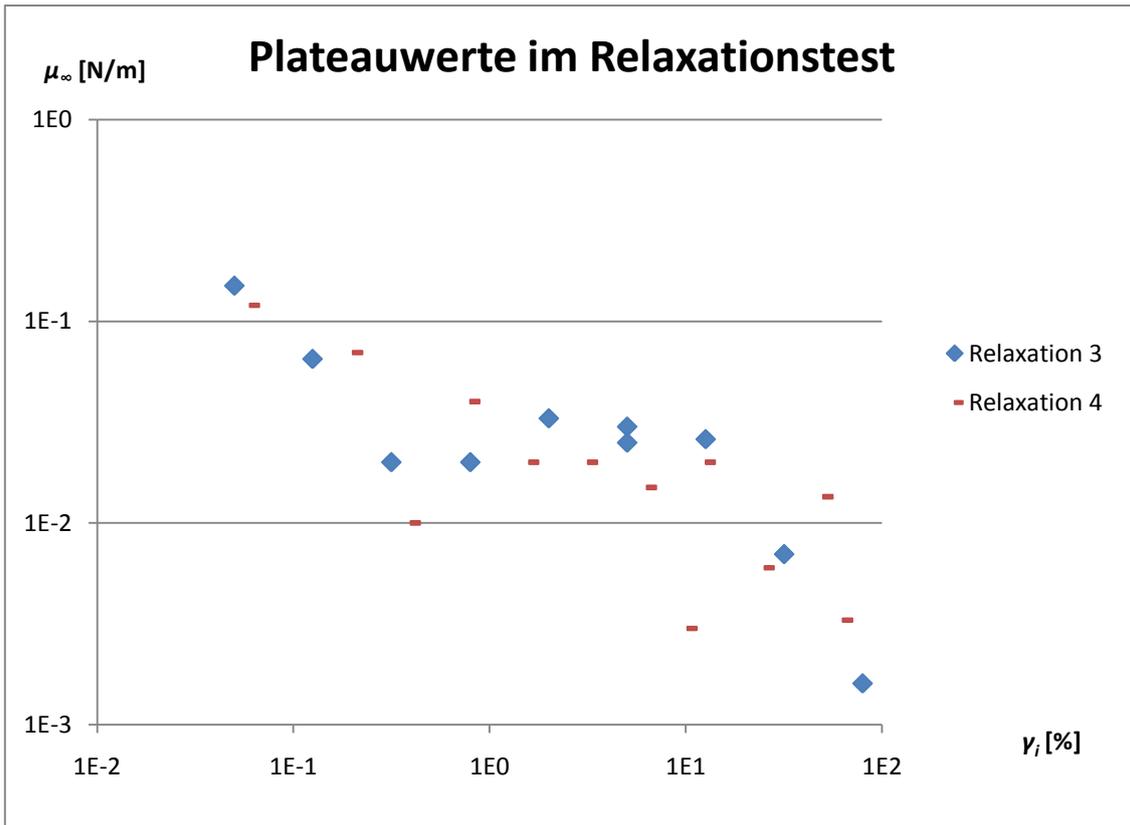


Abbildung 97) Häufig beobachteter Verlauf der Moduln des Plateaus $\mu_{plateau}$ aufgetragen gegen die angelegte innere Deformation γ_i ; weitere Informationen dazu sind im Text zu finden.

5.3.3.6.3.2 Relaxation in der Anzahl der Falten

Wie aus Abbildung 98 bis Abbildung 100 ersichtlich wird, ergeben sich keine Abweichungen zur Anzahl der Falten zu Beginn und am Ende der einzelnen Messzeiten (übereinander befindliche Punkte). Aufgrund dessen und der wenigen verfügbaren Daten werden die Anzahl der Falten zu Beginn und am Ende der einzelnen Messzeiten hier in der Auswertung als gleichwertig behandelt, was im Rahmen der Genauigkeit der Auswertungen vertretbar ist. Es zeigt sich, dass in den aus Relaxationstests gewonnenen Daten Tendenzen schwer zu erkennen sind. Diese Auswertung ist daher als konzeptioneller Ansatz zu sehen.

Ähnlich den dauerhaften Falten im Oszillationstest (Abbildung 91) lässt sich im Relaxationstest sowohl die Anzahl der normalen (Deformations-) Falten (Abbildung 98) als auch die Anzahl der dauerhaften Falten (Abbildung 99) und die der Gegenfalten (Abbildung 100) eher mit einer linearen Funktion, als mit der Vierte-Wurzel-Funktion nach Wong [1] beschreiben. Dies zeigt sich in Abbildung 98 bis Abbildung 100 insbesondere bei einem Vergleich der jeweiligen Auftragungen der gemessenen Daten mit der darauf angepassten linearen Funktion und der Vierten-Wurzel-Funktion.

Wie bei den im Oszillationstest (Abbildung 91) festgestellten dauerhaften, plastischen Verformungen wird im Relaxationstest eine solche dauerhafte Verformung bereits durch die Versuchsbedingungen vorgegeben. Dass sich die viskosen Anteile der verwendeten Probe in derselben Art wie beim Oszillationstest zeigen, ist daher zu erwarten.

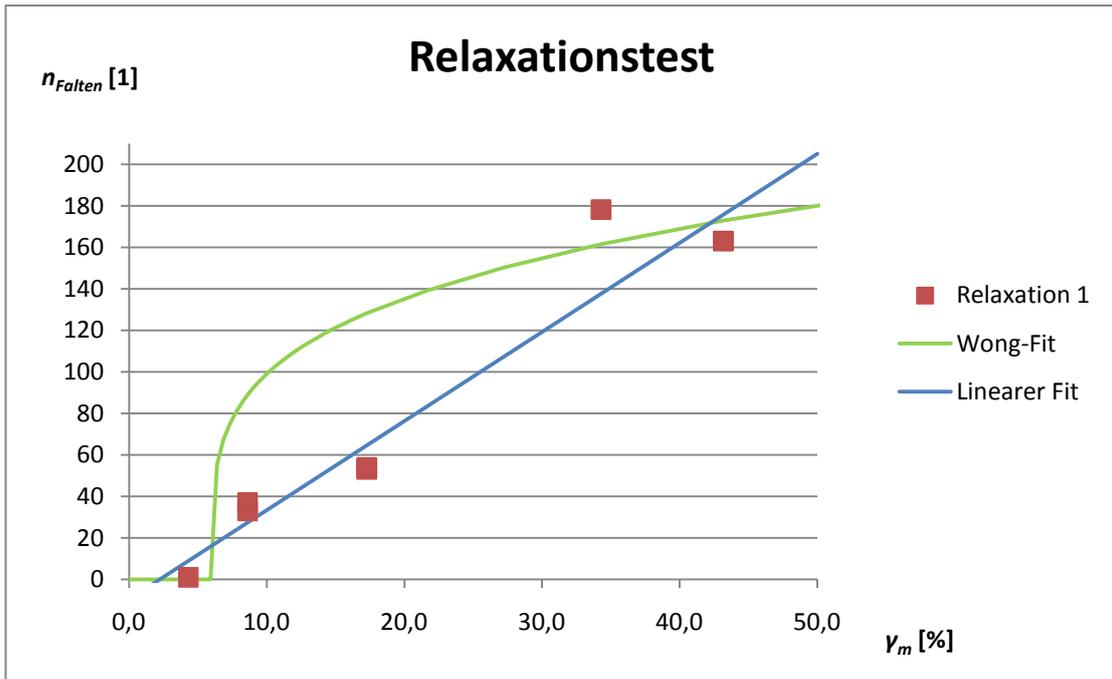


Abbildung 98) Vergleich der Messdaten des Relaxationstests mit Anpassung nach Gleichung (80b) ($\gamma_{m-krit} = 6\%$, $c = 70$); die eingezeichnete lineare Funktion lautet $n_{Falten} = 4,3 \cdot \gamma_m - 10$; die bei $\gamma = 0\%$ verbliebenen Falten (Ruhefalten) und die Gegenfalten sind in dieser Auftragung nicht berücksichtigt; tendenziell scheint hier die lineare Auftragung eine genauere Übereinstimmung aufzuweisen.

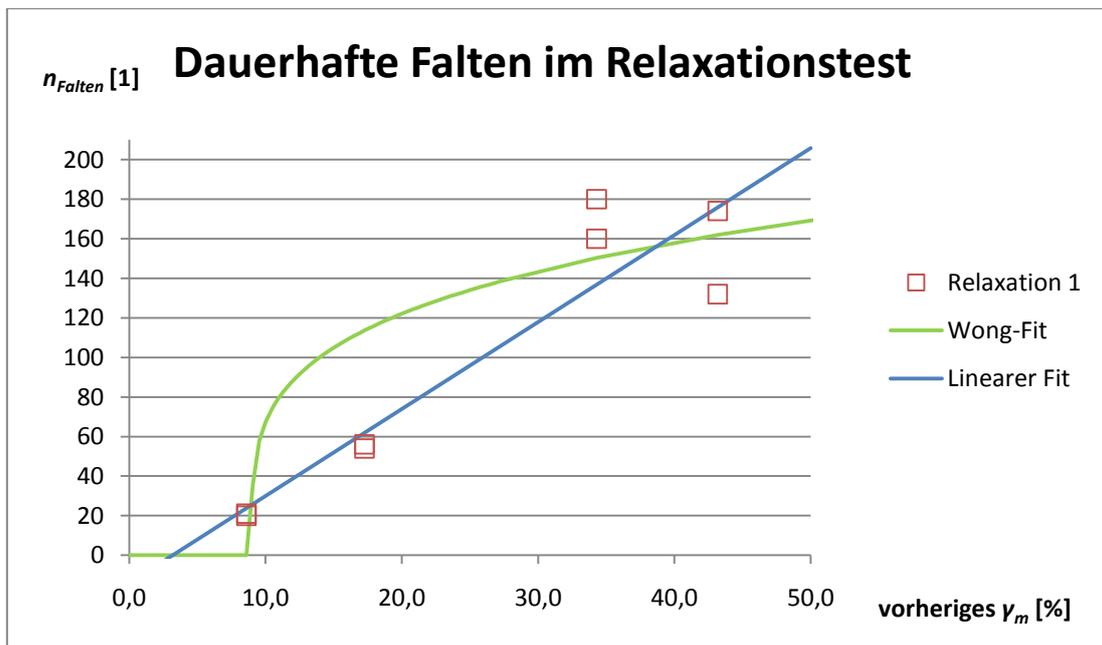


Abbildung 99) Vergleich der dauerhaften Falten des Relaxationstests mit Anpassung nach Gleichung (80b) ($\gamma_{m-krit} = 9\%$, $c = 60$); die eingezeichnete lineare Funktion lautet $n_{Falten} = 4,4 \cdot \gamma_m - 14$; tendenziell scheint auch hier die lineare Auftragung eine bessere Übereinstimmung aufzuweisen.

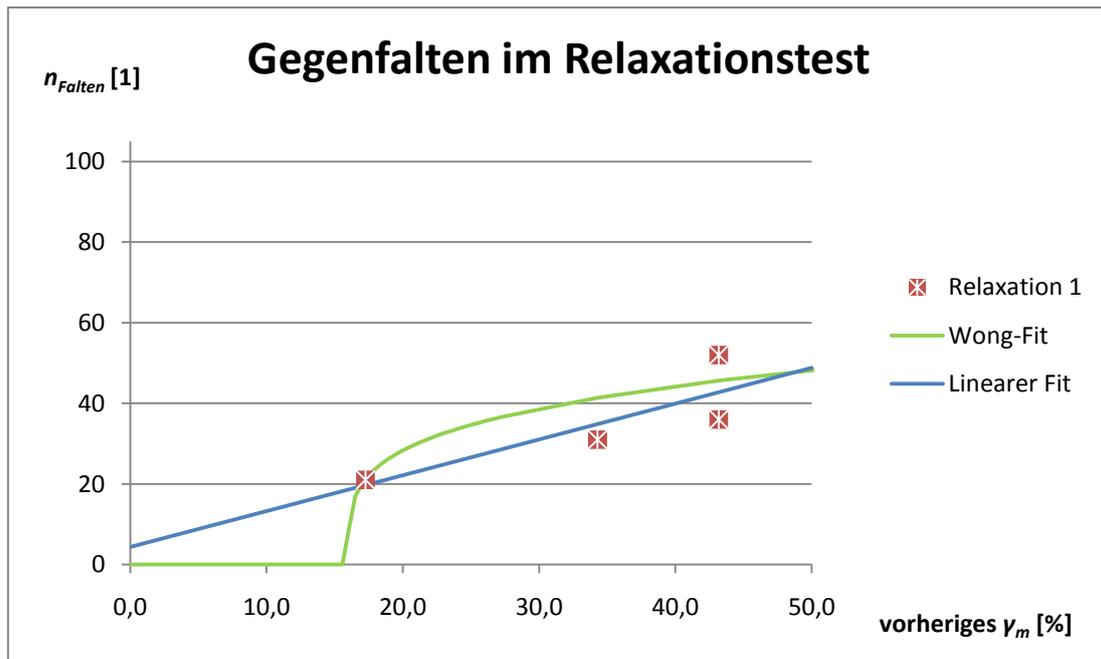


Abbildung 100) Vergleich der Gegenfalten des Relaxationstests mit Anpassung nach Gleichung (80b) ($\gamma_{m-krit} = 16\%$, $c = 20$); die eingezeichnete lineare Funktion lautet $n_{\text{Falten}} = 0,89 \cdot \gamma_m - 4,3$; bei lediglich vier Punkten haben die hier angepassten Funktionen eine geringe Aussagekraft und dienen daher zum anschaulichen Vergleich mit den anderen Daten des Relaxationstests.

5.3.3.6.4 Zusammenfassung der Auswertung der Falten

Prinzipiell kann die von Wong [1] gemachte Vorhersage der Abhängigkeit der Faltenanzahl zur vierten Wurzel der Deformation bestätigt werden. Im Gegensatz zur ursprünglichen Postulierung der Gleichung muss die Deformation um eine kritische Mindestdeformation γ_{krit} ergänzt werden: Unterhalb dieser kritischen Mindestdeformation sind in der Membran keine Falten sichtbar. Die bis dahin von der Membran aufgenommene Deformation muss daher durch andere Phänomene umgesetzt werden. Alternativ zum Ansatz der *Crumpled Membrane* (Kapitel 3.4.3.2 und 5.3.3.6.1) ist für den gerade betrachteten kleinen Deformationsbereich zum Beispiel eine Kompression in der Dicke der untersuchten Membranen denkbar. Da eine solche Kompression nicht durch die klassischen Membrantheorien berücksichtigt wird, folgt unter Umständen daraus die starke Diskrepanz zwischen Wongs berechneten Vorfaktor und dem den experimentellen Daten angepassten Vorfaktor.

Die Abweichung im Vorfaktor zeigt sich besonders deutlich, wenn über die experimentellen Werte aus der Theorie auf die Querkontraktionszahl zurückgerechnet wird: Aus den so bestimmten Werten ist ersichtlich, dass die Theorie in dieser Auswertung ihre Grenzen über die Ungenauigkeiten und Schwankungen des Messaufbaus überschritten hat. Zu berücksichtigen ist dabei auch, dass Wong seine Theorie auf Basis ideal-elastischer Festkörper entwickelt hat, die vorliegenden Experimente aber eindeutig mit viskoelastischen Proben durchgeführt worden sind. Unabhängig davon bleibt die experimentelle Bestätigung der Abhängigkeit der modifizierten Deformation zur vierten Wurzel bestehen. Aufgrund der Streuungen der Messwerte sind aber *prinzipiell* auch Funktionen mit drei oder fünf als Wurzelexponent geeignet.

Das viskoelastische Verhalten zeigt sich in den dauerhaften und denjenigen Falten, die aufgrund der dabei vorliegenden, messtechnisch bedingten Probenvorbelastung als Gleichgewichtszustand angesehen werden können (Relaxationstest). Bei diesen Falten wird dabei von einer plastischen, also

dauerhaften Verformung der Membran ausgegangen, die durch die viskosen Anteile des Materials erklärt wird. Obwohl das beobachtete Verhalten auf das einer viskoelastischen Flüssigkeit hindeutet, ist nach aktuellem Stand nicht geklärt, nach welchem Modell diese plastische Verformung abläuft. Durch das Vorhandensein eines solchen plastischen Fließverhalten ist wiederum auch das beobachtete, als *Strain-Hardening* beschriebene Phänomen erklärbar: Ähnlich der *Kaltverfestigung* beim Tiefziehen von Metallen – also dem härter werden während und durch die plastische Verformung – findet bei der Membran ein messbarer Anstieg der Moduln statt, bevor diese schließlich einreißt. Letzteres lässt sich mit dem (Aus-) Stanzen in der Metall-Verarbeitung vergleichen. (Tiefergehende Informationen dazu sind in entsprechenden Werkstoffkunde-Lehrbücher wie [48] zu finden.)

Interessanterweise scheinen sich die Anzahl der genannten, plastischen Falten durch eine lineare Auftragungen als durch die modifizierte Wong-Funktion beschreiben zu lassen. Es ist daher zu prüfen, ob das beobachtete Verhalten durch Berücksichtigung viskoser und/oder mathematisch nicht-linearer Anteile in der Theorie beschrieben werden kann.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Kapitel fasst alle in der Arbeit gewonnenen Ergebnisse zusammen und stellt Aussichten für zukünftige mögliche Untersuchungen auf.

6.1 Die neue Apparatur

Neben der Zusammenfassung der wesentlichen gewonnenen Erkenntnisse wird hier ein Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der neu entwickelten Apparatur gegeben. Dabei wird auf sinnvolle Modifikationen der Apparatur und *denkbare* Folgeexperimente eingegangen.

6.1.1 Möglichkeiten und mögliche Verbesserungen der 2D-COUETTE-Folding-Cell

Mit der hier vorgestellten *2D-COUETTE-Folding-Cell* können scherinduzierten Faltungsprozesse einer Membran beobachtet werden.

Die Apparatur ist zurzeit mit einer handelsüblichen Digitalkamera ausgestattet. Neben der Verwendung für andere Zwecke bietet diese Kamera auch den Vorteil, die gesamte Kreisring-Fläche der Membran mit zur Auszählung der Falten ausreichender Genauigkeit abzubilden. Ergänzend dazu ist zu prüfen, ob mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera oder einer höher auflösenden Mikroskopie-Kamera (in einem kleinen Ausschnitt der Membran) detailliertere Informationen gewonnen werden können.

Für die bisher durchgeführten Untersuchungen ist die manuelle Steuerung der Deformation ausreichend. Es sollte diesbezüglich geprüft werden, inwiefern eine Steuerung der Deformation analog den Steuerungsprogrammen der Oszillations-Rheometer umsetzbar und sinnvoll ist. Der Steuerung sollte der Aufnahmezeitpunkt der Kamera angepasst werden (zum Beispiel in der Art „*mache immer automatisch an den maximalen Deformationen und dem Nulldurchgang ein Foto*“). Problematisch bei der eingesetzten Kamera ist dabei, dass durch die Übertragungs- und Speichergeschwindigkeit die zeitliche Auflösung auf fünf Sekunden^{aaaa} limitiert ist.

Auch wenn die Kamera weiterhin nur im manuellen oder Intervall-Modus betrieben werden kann, so bringt ein Deformations-Steuerprogramm (speziell in der langwierigen und aufwendigen Durchführung der Relaxationstests) doch gewisse Erleichterungen in der Durchführung mit sich. Durch den so gewonnenen Vorteil wird die Handhabung insgesamt wesentlich vereinfacht und die Messung dadurch effizienter.

Weitere Vorteile der *2D-COUETTE-Folding-Cell* ergeben sich aus der Möglichkeit, in der Messzelle Membranen herzustellen und anschließend direkt zu vermessen. So können Systeme analysiert werden, die sich aufgrund ihrer geringen Stabilität nicht in andere Apparaturen einspannen lassen. Um auch solche Proben vermessen zu können, ist der Bau dazu geeigneter Messzellen – sowohl für die *2D-COUETTE-Folding-Cell*, als auch für das genutzte Rheometer Typ *RFS II* – in Auftrag gegeben. Bei den damit folgenden Messungen muss darauf geachtet werden, dass das dabei auftretende Drehmoment die eigentlichen Messgeräte nicht überlastet und dadurch beschädigt. Auch sollte die Anisotropie der dann verwendbaren Proben berücksichtigt werden: Durch die Herstellung von Haushaltsfolie bedingt sind bevorzugte Orientierungen der einzelnen Polymermoleküle (mit entsprechend anisotropen Eigenschaften) zu erwarten. Die durch das Auswalzen bei der Herstellung von Aluminiumfolie entstehende Anisotropie kann durch geeignete Thermobehandlungen wieder aufgehoben werden [48]. Es sollte darauf geachtet werden, die Folien einzuspannen. Das andernfalls

^{aaaa} Bei dieser Angabe handelt es sich um die kleinste Vorgabe der Fernsteuerungssoftware. Wenn diese modifiziert wird, muss die tatsächlich mögliche zeitliche Auflösung neu bestimmt werden.

resultierende Verlassen der Membranebene durch Durchhängen erschwert die Auswertung unnötig (vergleiche [101]).

Hervorzuheben ist an dieser Stelle auch die Möglichkeit, über die entstehenden Falten einen Einblick in/auf die Probe während einer laufenden (zweidimensionaler) rheologischer Messungen zu erhalten. Abhängig von den zur Faltenauswertung in Zukunft entwickelten Theorien, könnte es eines Tages unter Umständen möglich sein, allein aus der Art und Anzahl der dabei entstehenden Falten in einer solchen *Folding-Cell* die mechanischen Moduln (wie Speicher- und Verlustmodul) zu ermitteln. Ein wesentlicher Vorteil eines solchen Messgeräts wäre das Fehlen einiger sehr aufwendiger (und damit auch teurer) Präzisionsbauteile – wie es hier in dieser Arbeit beispielsweise dem Drehmomentaufnehmer entspricht.

Über den durch die Apparatur erhaltenen Einblick in die laufende rheologische Messung sind auch neue Ansätze zum Verständnis dessen möglich, was während der Messung innerhalb der Messzelle geschieht: Die über die Faltenbildung sichtbar gemachten Spannungsverhältnisse stellen diesbezüglich den Ansatzpunkt dar, um die bei plastischen Verformungen angenommene inhomogene Scherratenverteilungen besser zu verstehen. Dadurch kann das Verständnis über die Grenzen der mathematisch linear beschreibbaren Bereiche erhöht werden.

6.1.2 Verbesserungsvorschläge zur Auszählung der Faltenanzahl

Eine auf *ImageJ* [123] basierende automatisierte Auswertung sollte aufgrund der vielfältig verfügbaren *PlugIns* [128] realisierbar sein. Das Vorhandensein von Burgers Lehrbuchs [129] ist bei der Umsetzung mit der zugrundeliegenden Programmiersprache *Java* nützlich.

Mittels einer geeigneten automatisierten Auswertung ist es möglich, innerhalb der bisherigen (den Experimentator in Anspruch nehmenden) Auswertezeit von einer halben bis ganzen Stunde pro Bild zu verkürzen. Man könnte zum Beispiel eine vollständige Messserie in das Programm laden und diese dann beispielsweise über Nacht auszählen zu lassen. Aufgrund der dadurch verbesserten Menge an aufgearbeiteten Daten lassen sich die Aussagen stärker untermauern: Die daraus resultierende höhere Auflösung – das heißt die geringeren Punktabstände in den Auftragungen – sorgen für eine größere Aussagekraft bezüglich der darauf angepassten Funktionen. Da die bestehenden Theorien erst anhand eines Vergleichs ihrer postulierten Funktion mit der den Messergebnissen angepassten Funktion überprüft werden, verschafft eine aussagekräftigere *angefittete* Funktion der entsprechenden Theorie eine wesentliche deutlichere Bestätigung (oder auch Verwerfung) und dient somit als geeignetes Mittel der zukünftigen Forschung in diesem Bereich.

6.1.3 Überlegungen zum Modell der kreisringförmigen Membran

Der den rheologischen Normen [51,52] nähere Ansatz im Aufbau der *2D-COUPETTE-Folding-Cell* wird als ein *sich unendlich wiederholendes Rechteck* gesehen. Im Gegensatz dazu ist dies bei den bekannten Ansätzen nach dem 1924 von Dean [94] eingeführten *rotierenden-Stab-Modell* nicht der Fall ist. Obwohl das in der *2D-COUPETTE-Folding-Cell* verwendete Radienverhältnis unterhalb dem durch die Normen empfohlenen liegt, hat sich das zu Grunde liegende zweidimensionale COUPETTE-System in der internationalen Fachliteratur als Analysemethode bewährt.

Der Vorteil ist, dass zur Untersuchung der Scherung mit der Rheologie bereits ein etablierter Wissenschaftsbereich existiert, der sich dabei auch nicht zu scheuen braucht, mit viskoelastischen Systemen zu arbeiten. Eine Betrachtung der einzelnen Kreissegmente als die sich unendlich wiederholenden Rechtecke ermöglicht dabei die (mathematisch) schwerer verständlichen Randphänomene zu umgehen und so die Auswertung und damit den Vergleich zu den aufgestellten Theorien zu verbessern.

6.1.4 Die Ergebnisse zur Auswertung der Faltenbildung

Ausgehend von den 2006 veröffentlichten formalen Zusammenhängen von Wong [1] wird ein Modell-System aus mit Terephthalsäuredichlorid vernetztem β -Casein für die Auswertung genutzt. Wie sich dabei zeigt, gelten die Theorien von Wong nur eingeschränkt:

Die postulierte Abhängigkeit der halben Wellenlänge der Falten (eine Funktion der geometrischen Daten und des Kehrwerts der Faltenanzahl) zur vierten Potenz der (*ad hoc* reduzierten) Deformation kann bestätigt werden. Durch die Streuungen der einzelnen Messwerte bedingt, benötigt diese Bestätigung jedoch weitere Daten.

Es hat sich im Vergleich zu Wongs Theorie eine Reduzierung der Deformation um eine *kritische Mindestdeformation* als notwendig erwiesen ($\gamma - \gamma_{krit}$). Dies wird über die beobachtete, immer leicht angeraute Oberfläche der Membran in Kombination mit dem Ansatz der Membran als zwei-dimensionales Knäuel [113] erklärt: Bevor sich Falten bilden wird die Membran erst entknäuel.

Ebenfalls nicht bestätigt werden kann der von der Membran-Geometrie und der *Querkontraktionszahl* abhängende Vorfaktor der Theorie. Anhand der bekannten, eingesetzten Werte der Geometrie wurde auf eine *nicht definierbare* Querkontraktionszahl zurückgerechnet. Als mögliche Ursachen werden primär entweder mangelnde Genauigkeit der Messungen oder mögliche Unzulänglichkeiten in Wongs Theorie ausgemacht. Speziell letzter Fall scheint wahrscheinlich, da Wong in seiner Arbeit nur die *elastischen* Teile der Probe berücksichtigt, sich das Modellsystem aber eindeutig als *viskoelastisch* herausgestellt hat.

Dieses zeigt sich in den Fällen, bei denen die Membran in ihren Falten deutlich ein Fließen erkennen lässt (vergleiche Übergang Abbildung 93/Abbildung 94): Hierbei ist der Kehrwert der oben genannte halben Wellenlänge (*1/halbe Wellenlänge* \propto Faltenanzahl) eher mittels linearer Funktionen beschreibbar. Physikalisch fundierte theoretische Berechnungen können zum jetzigen Zeitpunkt nicht vorgelegt werden.

6.2 Die chemischen Systeme

Neben den Erkenntnissen zur Faltenbildung erhöhen die hier zusammengefassten Ergebnisse das Verständnis der (potentiellen) Modell-Systeme.

6.2.1 *n*-Oktadecyltrichlorsilan

Trotz der eindeutig bestehenden Membran lassen sich im aus *n*-Oktadecyltrichlorsilan bestehenden System mit der genutzten handelsüblichen Kamera keine Membranfalten oder Risse erkennen. Dieses wird auf eine der beiden folgenden Ursachen zurückgeführt:

- a) Bei einer geringen Menge an *n*-Oktadecyltrichlorsilan ist die entstehende Membran zu dünn, um mit dem hier beschriebenen experimentellen Aufbau erkannt zu werden.
- b) Die Menge an *n*-Oktadecyltrichlorsilan ist ausreichend um die Membran zu fotografieren. Dabei ist letztere jedoch so steif, dass sie sich vom Kegel löst, anstatt scherinduzierte Falten zu werfen.

6.2.2 Alginat-Systeme

Es werden in dieser Arbeit Vernetzungen von Alginat an der Phasengrenze von Wasser und Öl vorgestellt. Dabei werden verschiedene Tenside einmal in der Rolle als *Vernetzter* des Alginates (kationisches Gemini-Tensid) und einmal als *Hilfsstoff* eingesetzt (Oktadecylamin). Im letzteren Fall reichern sie aufgrund ihrer elektrostatischen Wechselwirkungen das bereits mit Calcium vernetzte Alginat an der Grenzfläche an. In der Diskussion der entsprechenden Bildungsmechanismen dieser beiden vorgestellten, unterschiedlichen Vernetzungen werden die Auswirkungen des jeweiligen Mechanismus auf die Dicke und die allgemeinen rheologischen Eigenschaften (wie die der Stabilität)

erläutert. Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung des für die Vernetzung des Alginats mit Calcium-Ionen wichtigen Egg-Box-Modells. Wie zu erwarten ist das Egg-Box-Modell bei der Vernetzung mit dem Gemini-Tensid nicht anwendbar ist, im anderen Fall zeigt es sich aber als dominierend.

Das diesen neuen Membranen zugrunde liegende Prinzip der Vernetzung an der Öl-Wasser-Phasengrenze ermöglicht vom Prinzip her, Kapseln herzustellen, bei denen aufgrund der geringen eingesetzten Konzentrationen keine vollständige Gelierung (*Bead*-Herstellung) möglich ist. Sofern diese Kapseln aus dabei Emulsionen hergestellt werden, können sie kleiner werden, als es mit den bisherigen Verfahren möglich ist. Die in der Patent-Literatur zur Kapselherstellung bekannten Verfahren müssten mit diesem Hintergedanken noch einmal genauer betrachtet werden.

Anstelle der für die Faltenbildung wichtigen elastischen Eigenschaften sind in den hier vorgestellten Alginat-Membranen die viskosen Eigenschaften ausschlaggebend gewesen: Es lassen sich nur bei schneller Scherungen der Membran Falten beobachten. Diese zerfließen aber bereits nach kurzer Zeit wieder und sind dadurch nicht mehr erkennbar. Eine quantitative Auswertung ist dabei unmöglich.

6.2.3 Casein-Membran

Das bereits zur Kapselbildung durch Vernetzung mit Terephthalsäuredichlorid bekannte Prinzip der Umsetzung von Proteinen [44] wird in dieser Arbeit auf die Reaktion von β -Casein an der ebenen Grenzfläche übertragen. Die dabei resultierenden Membranen werden rheologisch charakterisiert und aufgrund ihrer Eigenschaften als Modell-System für die Untersuchung der scherinduzierten Faltenbildung viskoelastische Membranen verwendet. Die quantitativen Auswertungen dieser Messungen sind bereits in Kapitel 6.1.4 zusammengefasst.

7 Literaturverzeichnis

- [1] **Wong, W. Y. und Pellegrino, S.** Wrinkled Membranes Part I: Experiments. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*. 2006, Bd. 1, 1, S. 3-26.
- [2] **Bornscheuer, U., et al., [Hrsg.]**. *Römpf Lexikon Chemie*. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2006.
- [3] **Onken, U. und Behr, A.** *Chemische Prozeßkunde - Lehrbuch der technischen Chemie*. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1996. Bd. 3.
- [4] **Grant, G. T., et al.** Biological Interactions between Polysaccharides and Divalent Cations: the Egg-Box-Model. *FEBS Letters*. 1973, Bd. 32, 1, S. 195-198.
- [5] **Achenbach, B., Husmann, M. und Rehage, H.** Rheological Properties of Ultrathin Crosslinked Membranes at the Interface between Oil and Water. *Dechema Monographie*. 2000, S. 136-158.
- [6] **Husmann, M.** *Polyorganosiloxa-Filme zwischen fluiden Phasen: Rheologisches Verhalten von ultradünnen Membranen, Mikrokapseln und Kapselsuspensionen*. Essen : Shaker Verlag, 2001. Dissertation. ISBN 3-8265-9420-7.
- [7] **Husmann, M., Achenbach, B. und Rehage, H.** Ultrathin Cross-linked Polysiloxane Networks at Interface between Fluids: Structure, Properties and Preparative Prospectives. *Wiley Polymer Network Group Series 2*. 1999, S. 444-459.
- [8] **Ulman, A.** "Self-Assembled Monolayers of Alkyltrichlorosilanes: Building Blocks For Future Organic Materials. *Advanced Materials*. 2, 1990, Bd. 12, S. 573-582.
- [9] **Nuhn, P.** *Naturstoffchemie*. 3. Auflage, Stuttgart, Deutschland : Hirzel Verlag, 1997, S. 236 ff.
- [10] **Budavary, S. [Hrsg.]**. *Merck Index*. Rahway : Merck and Company, 1990, Bd. 231.
- [11] **Ullmann, F. [Hrsg.]**. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5. Auflage, Weinheim, Deutschland : Wiley, 1996, Bd. A11, S. 503-563.
- [12] **Winnacker, K., et al. [Hrsg.]**. *Chemische Technologie*. 3. Auflage, München, Deutschland : Hanser Verlag, 1970, Bd. 5, S. 301 ff.
- [13] **Zimmermann, U. und Behringer, M.** *Verfahren zur Gewinnung hochgereinigter Alginate*. EP 1 109 837 B1 Deutschland, 8. August 1999. Europäische Patentschrift.
- [14] **Haug, A, Larsen, B. und Smidsrod, O.** Studies on the Sequence of Uronic Acid Residues in Alginic Acid. *Acta Chemica Scandinavica*. 1967, Bd. 21, S. 691-704.
- [15] **Stokke, B. T., et al.** Small-Angle X-ray Scattering and Rheological Characterization of Alginate Gels. 1. Ca-Alginate Gels. *Macromolecules*. 2000, Bd. 33, 5, S. 1853-1863.
- [16] **Braccini, I. und Perez, S.** Molecular Basis of Ca²⁺-Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited. *Biomacromolecules*. 2001, Bd. 2, S. 1089-1096.
- [17] **Fang, Y., et al.** Multiple Steps and Critical Behaviors of the Binding of Calcium to Alginate. *Journal of Physical Chemistry B*. 2007, Bd. 111, S. 2456-2462.
- [18] **Nickerson, M. T. und Paulson, A. T.** Rheological properties of gellan, κ -carrageenan and alginate polysaccharides: effect of potassium and calcium ions on macrostructure assemblages. *Carbohydrate Polymers*. 2004, Bd. 58, 1, S. 15-24.
- [19] **Stauffer, D.** *Introduction to percolation theory*. 1. Auflage, London, England : Taylor & Francis, 1985.
- [20] **Stauffer, D., Coniglio, A. und Adam, M.** Gelation and critical phenomena. *Advances in Polymer Science*. 1982, Bd. 44, S. 103-158.
- [21] **Dörfler, H.-D.** *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. 1. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York, USA : Springer Verlag, 2002.

- [22] **Roland.chem.** User Wikipedia.de. [Online] 20. August 2006. [Zitat vom: 28. Januar 2010.] <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:TensideHyrophilHydrophob.png&filetimestamp=20091118134344>
- [23] **Zana, R.** Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2002, Bd. 97, S. 205-253.
- [24] **Hoffmann, H. und Ulbricht, W.** Physikalische Chemie der Tenside. [Hrsg.] K. Kosswig und H. Stache. *Die Tenside*. München : Carl Hanser Verlag, 1993.
- [25] **Bunton, C. A., et al.** Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents. *Journal of Organic Chemistry*. 1971, Bd. 36, S. 2346-2350.
- [26] **Devínsky, F., Masárová, L. und Lacko, I.** Surface activity and micelle formation of some new bisquaternary ammonium salts. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1985, Bd. 105, S. 235-239.
- [27] **Devínsky, F., et al.** Relationship between structure, surface activity, and micelle formation of some new bisquaternary isosteres of 1,5-pentanediammonium dibromides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1986, Bd. 114, S. 314-322.
- [28] **Rosen, M. J. und Liu, L.** Surface activity and premicellar aggregation of some novel diquaternary gemini surfactants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1996, Bd. 73, S. 885-890.
- [29] **Hoyt, J. L., Sones, E. L. und Sooter, A. J.** Separation and quantitative determination of active ingredients in detergent formulations. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1979, Bd. 56, 12, S. 1015-1021.
- [30] **Lafont, S., et al.** Monitoring the Nucleation of Crystalline Films of Cholesterol on Water and in the Presence of Phospholipid. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998, Bd. 102, S. 761–765.
- [31] **Wu, D., et al.** Comparative study on interaction of bovine serum albumin with dissymmetric and symmetric gemini surfactant by spectral method. *Colloid and Polymer Science*. 2009, Bd. 287, 2, S. 225-230.
- [32] **Kahner, R., et al.** New Types of Self-Organizing Interfacial Alginate Membranes. *Colloid and Polymer Science*. 2010, Bd. 288, 4, S. 461-468.
- [33] **Arslan, H. K.** *Kolloidchemische Untersuchung des Grenzflächen- und Aggregations-Verhalten neuartiger Gemini- Pyridinium-Tenside*. Physikalische Chemie II, Technische Universität Dortmund, 2008. Masterarbeit.
- [34] **Bu, H., et al.** Characterization of interactions in aqueous mixtures of hydrophobically modified alginate and different types of surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007, Bd. 293, S. 105.
- [35] **Bu, H., et al.** Interaction of unmodified and hydrophobically modified alginate with sodium dodecyl sulfate in dilute aqueous solution Calorimetric, rheological, and turbidity studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006, Bd. 278, S. 166–174.
- [36] **Fang, H.-B.** Dilational viscoelasticity of anionic polyelectrolyte/surfactant. *Colloid and Polymer Science*. 2009, Bd. 287, S. 1131-1137.
- [37] **Jollègs, P.** Fortschritte auf dem Gebiet der Casein-Chemie. *Angewandte Chemie*. 1966, Bd. 78, 26, S. 629–637.
- [38] **Barth, C. A. und Behnke, U.** Ernährungsphysiologische Bedeutung von Molke und Molkebestandteilen. *Nahrung/Food*. 1997, Bd. 41, 1, S. 2-12.
- [39] **Pion, R., et al.** Amino Acid Composition of β -Casein Genetic Variants. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 1965, Bd. 20, 3, S. 246-250.

- [40] **Krätz, O.** Stein aus Milch: Aufstieg und Niedergang des Galaliths. *Chemie in unserer Zeit*. 2004, Bd. 38, S. 133–137.
- [41] **Levy, M. C. und Gourdier, B.** *Microcapsules with walls formed of a mixture of crosslinked polyholosides and proteins*. EP 95968 A1 19831207 1983.
- [42] **Chatterji, P. R.** Gelatin with Hydrophilic/Hydrophobic Grafts and Glutaraldehyde Crosslinks. *Journal of Applied Polymer Science*. 1989, Bd. 37, S. 2203-2212.
- [43] **Levy, M. C. und Guerin, D.** Microencapsulation. V. Wall-type microcapsules obtained by crosslinking of milk proteins. *Expo. - Congr. Int. Technol. Pharm.* 3, 1983, Bd. 3, S. 185-194.
- [44] **Lefebvre, Y., et al.** Flow of artificial microcapsules in microfluidic channels: A method for determining the elastic properties of the membrane. *Physics of Fluids*. 2009, Bd. 20, 12, S. 123102/1-123102/10.
- [45] **Mezger, T. G.** *Das Rheologiehandbuch*. 2. Auflage. Hannover, Deutschland : Vincentz Network, 2006.
- [46] DIN 1342-1 *Viskosität - Teil 1: Rheologische Begriffe*. [Deutsche Industrie Norm]. Berlin, Deutschland : Deutsches Institut für Normung e.V., November 2003. DIN 1342-1.
- [47] DIN 1342-3 *Viskosität - Teil 3: Nicht newtonsche Flüssigkeiten*. [Deutsche Industrie Norm]. Berlin, Deutschland : Deutsches Institut für Normung e.V., November 2003. DIN 1342-3.
- [48] **Läpple, V., et al.** *Werkstofftechnik Maschinenbau - Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen*. 1. Auflage, Haan-Gruiten, Deutschland : Verlag Europa-Lehrmittel, 2007.
- [49] **Leick, S., et al.** Film formation and surface gelation of gelatin molecules at the water/air interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009, Bd. 11, S. 2468-2474.
- [50] **Krägel, J., et al.** Measurement of interfacial shear rheological properties: An apparatus. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1994, Bd. 91, C, S. 169-180.
- [51] ISO 3219 - *Plastics -- Polymers/resins in the liquid state or as emulsions or dispersions -- Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate*. [ISO-Norm]. Genf, Schweiz : International Organization for Standardization, 23. September 1993. ISO 3219:1993.
- [52] DIN 53019-2 - *Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 2: Viskosimeterkalibrierung und Ermittlung der Messunsicherheit*. [Deutsche Industrie Norm]. Berlin, Deutschland : Deutsches Institut für Normung e.V., Februar 2001.
- [53] **Flory, P. J., Jackson, J. G. und Wood, C. J.** *Statistical mechanics of chain molecules*. München : Hanser Verlag, 1988.
- [54] **Ferry, J. D.** *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3. Auflage, New York, USA : John Wiley & Sons, 1980.
- [55] TA Instruments. Formulas - Applicable to the TA Instruments ARES and RSA II. September 2004. Revision B, S. 36.
- [56] **Storz, H., et al.** Physicochemical features of ultra-high viscosity alginates. *Carbohydrate Research*. 2009, Bd. 344, 8, S. 985-995.
- [57] **Brandrup, J., Immergut, E. H. und Grulke, E. A., [Hrsg.]**. *Polymer Handbook*. 4. Auflage, Weinheim, Deutschland : Wiley, 2003.
- [58] **Berry, G. C. und Fox, T. G.** The viscosity of polymers and their concentrated solutions. *Advances in Polymer Science*. 1968, Bd. 5, S. 261-357.

- [59] Produktbeschreibung Vibo-Viscometer SV-10 auf der Homepage des Herstellers A&D Company. [Online] A&D Company, 2010. [Zitat vom: 28. Januar 2010.]
http://www.aandd.jp/products/test_measuring/sv10/sv10.html
- [60] User's Handbook SV-10 Vibro Viscometer. [Online] 2010. [Zitat vom: 27. Januar 2010.]
http://www.aandd.jp/products/test_measuring/sv10/handbook/sv_users_handbook_v1.13e.pdf
- [61] **Jrusjrunkiat, A., Wüchner, R. und Bletzinger, K.-U.** A wrinkling model based on material modification for isotropic and orthotropic membranes. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2008, Bd. 197, 6-8, S. 773-788.
- [62] **Jenkins, C. H. und Leonard, J. W.** Nonlinear dynamic respons of membranes: State of the Art. *Applied Mechanics Reviews*. 1991, Bd. 44, 7, S. 319-328.
- [63] **Jenkins, C. H.** Nonlinear dynamic respons of membranes: State of the Art - Update. *Applied Mechanics Reviews*. 1996, Bd. 49, 10/2, S. 41-48.
- [64] *SciFinder Scholar*. Columbus, Ohio, USA : Chemical Abstracts Service, 2007.
- [65] *WEMA*. Frankfurt am Main, Deutschland : Fachinformationszentrum Technik e.V, 2009.
- [66] *INSPEC*. New York, USA : Ovid Technologies, Inc., 2009.
- [67] **Wagner, H.** Flat Sheet Metal Girders with very thin Metal Web. *Zeitschrift für Flugtechnik und Motorluftschiffahrt*. 1929, Bd. 20, S. 200-207.
- [68] **Reissner, E.** New York, USA : Wiley VCH, 1938. Proceedings of the 5th International Congress for Applied Mechanics. S. 88-92.
- [69] **Braess, D.** *Finite Elemente - Theorie, schnelle Löser und Anwendungen in der Elastizitätstheorie*. 3. Auflage, Hamburg, Deutschland : Springer-Verlag, 2002.
- [70] **Kang, S. und Im, S.** Finite element analysis of dynamic response of wrinkling membranes. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 1999, Bd. 173, 1-2, S. 227-240.
- [71] **Sriram, S. und Wagoner, R. H.** Adding bending stiffness to 3-D membrane FEM programs. *International Journal of Mechanical Science*. 2000, Bd. 42, S. 1753-1782.
- [72] **Mansson, J. und Söderqvist, J.** *Finite Element Analysis of Thin Membrane Wrinkling*. Royal Institute of Technology - Department of Mechanics, Kungliga Tekniska Högskolan i Stockholm. Stockholm, Schweden. 2003. Master of Science Thesis.
- [73] **Lu, K., Accorsi, M. und Leonard, J.** Finite element analysis of membrane wrinkling. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 2001, Bd. 50, S. 1017-1038.
- [74] **Massabo, R. und Gambarotta, L.** Wrinkling of Plane Isotropic Biological Membranes. *Journal of Applied Mechanics*. 2007, Bd. 74, S. 550-559.
- [75] **Roddemann, D.G., et al.** The Wrinkling of Thin Membranes: Part I - Theory. *Applied Mechanics Reviews*. 1987, Bd. 54, S. 885-887.
- [76] **Roddemann, D. G., et al.** The Wrinkling of Thin Membranes: Part II - Numerical Analysis. *Applied Mechanics Reviews*. 1987, Bd. 54, S. 888-892.
- [77] **Rossi, R., et al.** Simulation of light-wight membrane Structures by wrinkling model. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 2005, Bd. 62.
- [78] **Stafford, C.M., et al.** Combinatorial and high-throughput measurements of the modulus of thin polymer films. *Review of Scientific Instruments*. 2005, Bd. 74, S. 062207.
- [79] **Pocivavsek, L., et al.** Stress and Fold Localization in Thin Elastic Membranes. *Science*. 2008, Bd. 320, S. 912-916.
- [80] **Binks, B.P., et al.** Measurement of Film Rigidity and Interfacial Tension in Serval Ionic Surfactant-Oil-Water Micromulsion Systems. *Langmuir*. 1989, Bd. 5, S. 415-421.

- [81] **Binks, B.P., Kellay, H. und Meunier, J.** Effects of Alkane Chain Length on the Bending Elasticity Constant K of AOT Monolayers at the Planar Oil-Water Interface. *Europhysics Letters*. 1991, Bd. 16, 1, S. 53-58.
- [82] **Hirtz, A., Bonkhoff, K. und Findeneegg, G. H.** Optical studies of liquid interfaces in amphiphilic systems: how wetting and adsorption are modified by surfactant aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1993, Bd. 44, S. 241-281.
- [83] **Lee, L. T., Langevin, D. und Strey, R.** Relationship between Microemulsion Structure and Surfactant layer Bending Elasticity. *Physica A*. 1990, Bd. 168, S. 210-219.
- [84] **Lee, L. T., et al.** Film bending elasticity in microemulsions made with nonionic surfactants. *Progress in Colloid and Polymer Science*. 1990, Bd. 81, S. 209-214.
- [85] **Meunier, J. und Binks, B. P.** Measurement of the bending elasticity of a monolayer: ellipsometry and reflectivity. *Progress in Colloid and Polymer Science*. 1989, Bd. 79, S. 178-183.
- [86] **Schulz, J., Hirtz, A. und Findeneegg, G. H.** Near-critical liquid/liquid interfaces of simple and complex mixtures probed by ellipsometry. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*. 1997, Bd. 244, 1-4, S. 334.
- [87] **Yi, Z., Nagao, M. und Bossev, D. P.** Bending elasticity of saturated and monounsaturated phospholipid membranes studied by the neutron spin echo technique. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009, Bd. 21, S. 155104.
- [88] **Jenkins, C. H., Haugen, F. und Spicher, W. H.** Experimental Measurement of Wrinkling in Membranes Undergoing Planar Deformation. *Experimental Mechanics*. 1998, Bd. 38, 2, S. 147-152.
- [89] **Bao, W., et al.** Controlled ripple Texturing of Suspended Graphene and ultrathin graphite Membranes. *Nature Nanotechnology*. 2009, Bd. 4, S. 562-566.
- [90] **Liu, X., Jenkins, C. H. und Schur, W. W.** Fine Scale Analysis of Wrinkled Membranes. *International Journal of Computational Engineering Science*. 2000 Bd. 1, 2, S. 281-298.
- [91] **Shrivastava, S. und Wu, J.** Tension field finite element analyses and experiments related to the wrinkling of membranes. *Journal of Strain Analysis for Engineering Design*. 2007, Bd. 42, 8, S. 605-620.
- [92] **Wong, W. Y. und Pellegrino, S.** Wrinkled Membranes Part II: Analytical Models. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*. 2006, Bd. 1, 1, S. 27-62.
- [93] **Wong, W. Y., Pellegrino, S.** Wrinkled Membranes Part III: Numerical Simulations. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*. 2006, Bd. 1, 1, S. 63-95.
- [94] **Dean, W. R.** The Elastic Stability of an Annular Plate. *Proceedings of the Royal Society of London - Series A: Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 1924, Bd. 106, S. 168-284.
- [95] **Stein, M. und Hedgepeth, J. W.** Analysis of Partly Wrinkled Membranes. *NASA Technical Note*. 1961, Bde. D-813.
- [96] **Li, X. und Steigmann, D. J.** Finite Plane Twist of an Annular Membrane. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*. 1993, Bd. 46, S. 604-625.
- [97] **Miyazaki, Y.** Wrinkle/slack model and finite element dynamics of membrane. *International Journal for numerical Methods in Engineering*. 2006, Bd. 66, S. 1179-1209.
- [98] **Mikulas, M. M. Jr.** Behavior of a Flat Stretched Membrane Wrinkled by the Rotation of an attached Hub. *NASA Technical Notes*. 1964, Bde. D-2456.
- [99] **Roddemann, D. G.** Finite-Element Analysis of Wrinkling Membranes. *Communications in Applied Numerical Methods*. 1991, Bd. 7, S. 299-307.

- [100] **Mosler, J.** A novel variational algorithmic formulation for wrinkling at finite strains based on energy minimization: Application to mesh adaption. *Computational Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2008, Bd. 197, 9-12, S. 1131-1146.
- [101] **Miyamura, T.** Wrinkling on stretched circular membrane under in-plane torsion: Bifurcation analysis and experiments. *Engineering Structures*. 2000, Bd. 23, S. 1407-1425.
- [102] **Wang, C. G., et al.** Wrinkling Behaviors of Gossamer Structure with Stretched Annulus-Shape under In-Plane Torsion. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 2008, Bd. 15, 2, S. 157-164.
- [103] **Coman, C. D. und Bassom, A. P.** Wrinkling of Pre-stressed Annulat Thin Films under Azimuthal Shearing. *Mathematics and Mechanics of Solids*. 2008, Bd. 13, 6, S. 513-531.
- [104] **Hornig, J.** *Analyse der Faltenbildung in Membranen aus unterschiedlichen Materialien*. Verkehrs- und Maschinensysteme, Technischen Universität Berlin. Berlin, Deutschland. 2004. Dissertation.
- [105] **Jenkins, C. H. und Leonard, J. W.** Dynamic Wrinkling of Viscoelastic Membranes. *Journal of Applied Mechanics*. 1993, Bd. 60, S. 575-582.
- [106] **Huang, R. und Suo, Z.** Wrinkling of a compressed elastic Film on a viscous layer. *Journal of Applied Physics*. 2002, Bd. 91, S. 1135-1142.
- [107] **Fast, J. D.** *Entropie - Die Bedeutung des Entropiebegriffes und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik*. Eindhoven, Niederlande : Centrex-Verlag, 1960.
- [108] **Kantor, Y., Kardar, M. und Nelson, D. R.** Statistical Mechanics of Tethered Surfaces. *Physical Review Letters*. 1986, Bd. 57, 7, S. 791-794.
- [109] **Kantor, Y., Kardar, M. und Nelson, D. R.** Tethered surfaces: Statics and dynamics. *Physical Review A*. 1987, Bd. 35, 7, S. 3056-3071.
- [110] **Kantor, Y. und Nelson, D. R.** Crumpling Transition in Polymerized Membranes. *Physical Review Letters*. 1987, Bd. 58, 26, S. 2774-2777.
- [111] **Paczuski, M., Kardar, M. und Nelson, D. R.** Landau Theory of the Crumpling Transition. *Physical Review Letters*. 1988, Bd. 60, 25, S. 2638-2640.
- [112] **Lipowsky, R.** Renormalized Interaction of Interfaces, Membranes and Polymers. *Physica Scripta*. 1989, Bd. T29, S. 259-264.
- [113] **Lipowsky, R.** The Conformation of Membranes. *Nature*. 1991, Bd. 349, S. 475-481.
- [114] **Benyoussef, A., et al.** Phase diagram of randomly polymerized membrane. *European Physican Journal B*. 1998, Bd. 6, 4, S. 503-510.
- [115] **Chen, M.-J., et al.** *Method for preparing alginate capsules*. US 020070048295 A1 1. März 2007.
- [116] **Orlich, B., et al.** *Washing and Cleaning Agents Comprising Readily Soluble Capsules*. WO 002007017070 A1 15. Februar 2007.
- [117] **Vigo, D., et al.** *Capsules Containing Seminal Material for Artificial Insemination*. WO 002006106400 A2 12. Oktober 2006.
- [118] **Chai, Y., et al.** Gelation conditions and transport properties of hollow calcium alginate capsules. *Biotechnology and Bioengineering*. 2004, Bd. 87, 2, S. 228-233.
- [119] **Blandino, A., Macías, M. und Cantero, D.** Formation of calcium alginate gel capsules: Influence of sodium alginate and CaCl₂ concentration on gelation kinetics. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 1999, Bd. 88, 6, S. 686-689.
- [120] **Mulder, M.** *Basic principles of membrane technology*. 2. Auflage, Dordrecht, Niederlande : Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [121] JPGVideo. [Online] 1.05.0.0, 2004. [Zitat vom: 15. Januar 2010.] <http://www.ndrw.co.uk/>

- [122] **Samli, G.** Physikalische Chemie II, Technische Universität Dortmund. 2010. Forschungspraktikumsbericht.
- [123] **Rasband, W.** ImageJ. [Online] 1.40g. [Zitat vom: 13. Januar 2010.] <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [124] *Microsoft Excel. 12*, Redmont, Washington, USA : Microsoft Corporation, 2007.
- [125] **Rodermund, K.** *Protein-Adsorption an der Grenzfläche mit anschließender Vernetzung durch Paraformaldehyd und Glutaraldehyd*. Physikalische Chemie II, Technische Universität. 2008. Forschungspraktikumsbericht.
- [126] **Boal, D. H, Seifert, U. und Shillcock, J. C.** Negative Poisson ratio in two-dimensional networks under tension. *Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids and Related Interdisciplinary Topics*. 1993, Bd. 48, 6, S. 4274-4283.
- [127] DIN 13343. *Mechanik idealelastischer Körper (Begriffe, Größen, Formelzeichen)*. [Deutsche Industrie Norm]. Berlin, Deutschland : Deutsches Institut für Normung e.V., 1980.
- [128] ImageJ - Image Processing and Analysis in Java. [Online] National Institutes of Health, USA. [Zitat vom: 20. Januar 2010.] <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [129] **Burger, W. und Burge, M. J.** *Digitale Bildverarbeitung*. 2. Auflage, Berlin, Heidelberg, Hamburg, Deutschland : Springer-Verlag, 2006.

8 Verzeichnis der Variablen und Abkürzungen

Folgende Abkürzungen werden in dieser Arbeit genutzt.

8.1 Auf griechischen Buchstaben basierend

α	Auslenkwinkel, Deformationswinkel; $[\alpha] = ^\circ$; bei numerische Indizierung gilt $ \alpha_n < \alpha_{n+1} $
α'	relativer Auslenkwinkel
α'_{min}	kleinster relativer Auslenkwinkel
α_{n+}	positiver Auslenkwinkel; $\alpha_{n+} > 0^\circ$
α_{n-}	positiver Auslenkwinkel; $\alpha_{n-} : -\alpha_{n+} < 0^\circ$,
$ \alpha_{n\pm} $	Betrag des Auslenkwinkels; $ \alpha_{n\pm} = \alpha_{n-} \equiv \alpha_{n+}$
α_0	Auslenkwinkel im Deformationslosen Zustand; $\alpha_0 : 0^\circ$
α_{Riss}	Auslenkwinkel bei dem Rissbildung beobachtet wird
γ	(Gesamt-) Deformation, Scherdeformation
$\gamma(t)$	zeitlich abhängige Deformation
$\gamma(\alpha, r)$	allgemeine von α und r abhängige Deformation
γ_a	äußere Deformation; $\gamma_a = \gamma(r_a)$
$\gamma_{elastisc\ h}$	elastischer Anteil der Deformation
γ_i	innere Scherdeformation; $\gamma_i = \gamma(r_i)$
$\gamma_{i-LVE-B}$	Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches bei der inneren Deformation
γ_{krit}	allgemeine kritische Mindestdeformation
γ_m	mittlere Deformation; $\gamma_m = \gamma(r_m)$
γ_{m-krit}	kritische Mindestdeformation am Radius r_m
γ_{RFS_II}	durch das Rheometer Modell <i>RFS 2</i> angegebene Deformation
γ_{viskos}	viskoser Anteil der Deformation
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\dot{\gamma}_{elastisc\ h}$	elastischer Anteil der Scherrate
$\dot{\gamma}_{viskos}$	viskoser Anteil der Scherrate
$\hat{\gamma}$	Amplitude der Deformation
δ	Phasenverschiebung
η	Viskosität
η^*	komplexe Viskosität
η_L	Viskosität des reinen Lösungsmittels
η_{red}	reduzierte Viskosität
η'	Realteil der komplexen Viskosität η^*
η''	Imaginärteil der komplexen Viskosität η^*
$[\eta]$	<i>intrinsic viscosity</i> ; englische Bezeichnung des STAUDINGER-Index
θ	Winkel der Polarkoordinate; $[\theta] = ^\circ$
Φ	Auslenkwinkel, Deformationswinkel; $[\Phi] = rad$
λ	halbe Wellenlänge der Falten, das heißt der Abstand von <i>Minimum</i> zu <i>Maximum</i>
μ	allgemeiner zweidimensionaler Modul
$\mu(t)$	zweidimensionales Relaxationsmodul
$\mu_{Plateau}$	gegen Plateau des zweidimensionalen Relaxationsmoduls bei unendlicher Zeit; $\mu_{Plateau} = \lim_{t \rightarrow \infty} \mu_{Plateau}$
μ'	zweidimensionaler Speichermodul
μ''	zweidimensionaler Verlustmodul

ω	Kreisfrequenzen
ν	zweidimensionale Querkontraktionszahl
ν_{3D}	(dreidimensionale) Querkontraktionszahl; im Englischen als POISSON'S Ratio bekannt
ν_D	Vernetzungsdichte
σ	Schubspannung; je nach Kontext auch für $\sigma_{2D-COUETTE}$ gebraucht
$\sigma(t)$	zeitlich abhängige Schubspannung
$\sigma_{2D-COUETTE}$	eindimensionale Schubspannung
σ_a	äußeren Schubspannung; $\sigma_a = \sigma(r_a)$
$\sigma_{elastisch}$	elastischer Anteil der Schubspannung
σ_i	innere Schubspannung; $\sigma_i = \sigma(r_i)$
σ_{viskos}	viskoser Anteil der Schubspannung
$\dot{\sigma}$	zeitliche Ableitung der Schubspannung σ
$\hat{\sigma}$	Amplitude der Schubspannung
τ	mechanische Spannung

8.2 Auf kleinen lateinischen Buchstaben basierend

a	Konstante zur Berechnung von M aus dem STAUDINGER-Index
$ b $	Betrag der absoluten Bewegung des Markerpartikel
$ b_{rad} $	Betrag der radialen Bewegung des Markerpartikel
$ b_{tan} $	Betrag der tangentialen Bewegung des Markerpartikel
c	Produkt aus c_1 und c_2
c_1	Zusammenfassung der Geometrieabhängigen Größen aus [1]
c_2	von der Querkontraktionszahl abhängiger Term aus [1]
$c_{Polymer}$	Polymerkonzentration
c_{Tensid}	Konzentration der gelösten Tenside
d	Membrandicke
d_{Kegel}	Kegeldurchmesser; $d_{Kegel} = 2 \cdot r_i = 60,0$ mm
d/dt	allgemeine zeitliche Ableitung
$f(\sigma)$	allgemeine Funktion der Schubspannung
h	Plattenabstand
h'	durch Scherung des Rechtecks aus h resultierende, länger gewordene Seite
i	imaginäre Zahl; es gilt $i^2 = -1$
k	BOLTZMANN-Konstante; $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J/K
l	Kapillarlänge
n	allgemeine Anzahl
$n_{außen}$	Gesamtzahl der beobachteten von außen entstehenden Risse in den Membranen
n_{Falten}	Anzahl der Falten
n_{Gesamt}	Gesamtzahl der beobachteten Risse in den Membranen
n_{innen}	Gesamtzahl der beobachteten von innen entstehenden Risse in den Membranen
$n_{nicht\ zuordbar}$	Gesamtzahl der beobachteten Risse in den Membranen, denen kein Entstehungsort zugeordnet werden konnte
Δp	Druckdifferenz vor und nach Durchströmen der Kapillare
r_a	äußeren Radius (in der Regel Radius des Bechers)
r_i/r_a	Radienverhältnis
r_i	inneren Radius (in der Regel Radius des Stempels)
r	(allgemeiner) Radius

	Abstand bei Polarkoordinaten
Δr	Differenz der Radien eines Markerpartikels, <i>radiale Bewegung</i> ; es gilt $\Delta r = r(\alpha_1) - r(\alpha_2)$
r_{Ka}	Kapillarradius
r_{Ku}	Kugelradius
r_m	mittleren Radius; $r_m = \frac{r_i + r_a}{2}$
s_x	relative Verschiebung der Platten zueinander
s	kürzeste Verbindung zwischen zwei Anhaftpunkten der Membran an der inneren und äußeren Geometrie
t	Zeit; in [1] für die Dicke genutzte
t_a	Membranalter
v	Bewegungsgeschwindigkeit
v_x	relative Geschwindigkeit der Platten zueinander
x	metrische skalierte Abszisse
y	metrische skalierte Ordinate

8.3 Auf großen lateinischen Buchstaben basierend oder diesen Ähnliche

A	Fläche
\mathbb{C}	Menge der komplexen Zahlen
F	Kraft (senkrecht zur Flächennormalen)
F_R	Reibungskraft
G	allgemeiner dreidimensionaler Modul
$G(t)$	(dreidimensionales) Relaxationsmoduls
G_0	Schubmodul
G^*	komplexer Schubmodul
$ G^* $	Betrag des komplexen Schubmoduls
G'	(dreidimensionaler) Speichermodul
$G'_{plateau}$	Plateau des Speichermoduls bei kleinen Frequenzen; $G'_{plateau} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'$
G''	(dreidimensionaler) Verlustmodul
$G39$	Alginate mit dem Handelsnamen <i>MANUCOL DM</i>
$G63$	Alginate mit dem Handelsnamen <i>MANUGEL DMB</i>
H	Spaltbreite; $H_{2D-COULETTE} = 12,6 \text{ mm}$
J_g	STAUDINGER-Index
K	Konstante zur Berechnung von M aus dem STAUDINGER-Index
L	Länge des Zylinders der dreidimensionalen Geometrie
$LVE-B$	linear-viskoelastischer Bereich
M	Drehmoment
$M_{polymer}$	mittlere molare Masse des Polymers
\mathbb{R}	Menge der Reellen Zahlen
T	absoluter Temperatur
T_K	KRAFFT-Temperatur (entspricht auch <i>KRAFFT-Punkt</i>)
\dot{V}	Volumenstrom (Durchflussvolumen pro Zeit)

9 Anhang

9.1 Liste der Veröffentlichungen

9.1.1 Artikel in wissenschaftlichen Fachzeitschriften

- Degen, P., Paulus, M., Maas, M., Kahner, R., Schmacke, S., Struth, B., Tolan, M. & Rehage, H. (2008). In Situ Observation of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Adsorption under different Monolayers at the Air/Water Interface. *Langmuir* 24, 12958-12962
- Degen, P., Paulus, M., Maas, M., Kahner, R., Schmacke, S., Struth, B., Tolan, M. & Rehage, H. (2009). In situ Observation of maghemite nanoparticle adsorption water/gas interface. *European Physical Journal – Special Topics* 167, 133-136
- Kahner R., Waerder B., Arslan H.K., Rehage H. (2009). New Types of Self-Organizing Interfacial Alginate Membranes (2010) *Colloid and Polymer Science* 288(4) 461-468

9.1.2 Präsentierte Poster auf internationalen Tagungen

- Kahner, R., Rehage, H.: New Types of self-organizing, ultra-thin membranes: Synthesis and mechanical properties. Poster 4th Zsigmondy Colloquium, Essen, 3.-4. April 2008, Abstract: Tagungsband P2
- Kahner, R., Rehage, H.: Scherinduzierte Faltenbildung von Membranen. Poster 3. Tag der Chemie, Dortmund, 5. Februar 2010, Abstract: Tagungsband P-24

9.1.3 Vorträge auf interantionalen Tagungen und geladene Vorträge

- Kahner, R., Rehage, H.: Self-organizing, ultra-thin gel structures at the interface between oil and water: Synthesis, structure and dynamic properties. Vortrag 5th Zsigmondy Colloquium, Bayreuth, 16.-17. März 2009, Abstract: Tagungsband Talk 21
- Kahner, R.: Reaktionen von Iridium(III) mit Acetylaceton, Vortrag Oberseminar Anorganische Chemie Ludwig-Maximilians-Universität, München, 24. Mai 2007, Abstract: siehe unten

9.1.3.1 Abstract des geladenen Vortrags

Abstract: Für viele Anwendungen wie zum Beispiel zur Beschichtung poröser Katalysatoren oder zur Herstellung elektronischer Bauteile und Gassensoren wird das Platinmetall *Iridium* benötigt. Aufgrund seines hohen Siedepunktes von $T_{\text{Siede}} \approx 2500 \text{ °C}$ (bei 10^{-3} mbar) ist ein Aufdampfen mittels *physical vapor deposition* (PVD) äußerst schwierig. Stattdessen wird das Iridium als metallorganische Verbindung im Verfahren der *metalorganic chemical vapor deposition* (MOCVD) aufgedampft und anschließend thermisch oder oxidativ zersetzt. Als stabiler und gut zu handhabender Ligand zur MOCVD hat sich das *2,5-Pentandionat* (weitgehend auch als *Acetylacetonat* bekannt) bewährt.

Im Rahmen des Vortrags für das Oberseminar der Anorganischen Chemie wird eine weitere, bisher unbekannte Verbindung des Iridiums vorgestellt, die unter den Reaktionsbedingungen einer optimierten Synthese für *Iridium(III)acetylacetonat* entsteht. Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, ¹³C- und ¹H-NMR-Messungen, Massenspektroskopischen Untersuchungen und der Elementaranalyse kann diese neue Verbindung eindeutig als *Iridium(IV)acetat-diacetylacetonato-hydroxid* charakterisiert werden. Des Weiteren sind sowohl vom bereits bekannten *Iridium(III)acetylacetonat* als auch von dem neuen *Iridium(IV)acetat-diacetylacetonato-hydroxid* erstmalig RAMAN- und IR-spektroskopische Messungen über einen weiten Frequenzbereich vorgenommen worden.

9.2 Eidesstaatliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dortmund, 26.02.2010

Rainer Kahner