

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Chemie

der Technischen Universität Dortmund

Synthese von Mikrokapseln und deren Deformationsverhalten unter äußeren Stimulationen

vorgelegt von

M. Sc. Zhao Chen

Dortmund 2012

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen Oktober 2008 und Februar 2012 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. Metin Tolan

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Ermöglichung dieser Arbeit, für die interessante Themenstellung und Betreuung. Seine stetige Unterstützung und wertvollen Anregungen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Metin Tolan, dem Prorektor der NRW Forschungsschule „Forschung mit Synchrotronstrahlung in den Nano- und Biowissenschaften“, danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens. Der NRW Forschungsschule danke ich für die Förderung und Finanzierung dieser Arbeit.

Für die Bereitstellung der Laborräume und Apparaturen sowie für die Durchsicht der Arbeit bin ich Herrn Dr. Reiner Große sehr dankbar. Herrn Jens Beneken danke ich für die Konstruktion einiger Versuchsapparaturen.

Bei Frau Christel Becker und Frau Monika Voits-Besli möchte ich mich an dieser Stelle für ihre Unterstützung bei den im Alltag anfallenden Arbeiten herzlich bedanken.

Frau Laura Nachtigall gilt mein herzlichster Dank für die gemeinsame Bearbeitung einiger Aspekte sowie die Durchsicht dieser Arbeit. Herrn Florian Wirkert (Experimenteller Physik I, TU Dortmund) gilt mein großes Dankeschön für die Durchführung der Röntgenreflektometrie-Messungen.

Für die konstruktive Kritik bei der Durchsicht dieser Dissertation bin ich Herrn Dr. Patrick Degen, Herrn Christian Strötges und Frau Anja Unverfehrt zu Dank verpflichtet.

Ferner möchte ich mich bei Herrn Dr. Rainer Kahner, Frau Dr. Ivanka Koleva sowie allen Angehörigen der beteiligten Arbeitskreise für die anregenden Diskussionen und das freundliche Arbeitsklima bedanken.

谨以此文献给我的父亲和母亲

Für meine lieben Eltern

Inhaltverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Grenzflächenphänomene	4
2.1.1 Oberflächen- und Grenzflächenspannung	4
2.1.2 Verhalten eines liegenden bzw. hängenden Tropfens	5
2.1.3 Amphiphile Moleküle und ihr Verhalten an der Grenzfläche	8
2.2 Grundlagen der Rheologie	13
2.2.1 Definition „viskoelastischer Substanzen“	13
2.2.2 Grundlagen scherrheologischer Untersuchungen	14
2.2.3 Kriechen und Rückverformung	15
2.2.4 Prinzip der Oszillationsscherversuche	19
2.2.5 Darstellung eines 2D-Rheometers	21
2.2.6 Beziehung zwischen Scherung und Dehnung – Die Poissonzahl	23
2.2.7 Verhalten einer Kapsel im Zentrifugalfeld – Die „Spinning-Capsule“	25
2.3 Bildung eines ultradünnen Polymerfilms an Phasengrenzen	30
2.3.1 Prinzip der Grenzflächenpolymerisation	30
2.3.2 Polyorganosiloxane und ihre Synthese	32
2.3.3 Polyacrylamide und ihre Synthese	34
2.3.4 Bildung und Struktur zweidimensionaler Netzwerke	36
2.3.5 Charakterisierung der Polymerfilme – die Röntgenreflektometrie	38
2.4 Elektrisch schaltbare Kapseln	40
2.4.1 Deformation eines Tropfens im elektrischen Feld	40
2.4.2 Deformation eines Polymergels im elektrischen Feld	43
2.5 „Selbst-pulsierende“ Kapseln	44
2.5.1 Chemische Oszillation – Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion	45
2.5.2 Verhalten von Polysäuren/-basen bei pH-Änderungen	48

3 Experimentelles	50
3.1 Bildung einer hängenden/liegenden Kapsel	50
3.1.1 Bildung einer Kapsel mit Polysiloxan-Membran	51
3.1.2 Bildung einer Kapsel mit Polyacrylamid-Membran	51
3.2 Konturanalyse an hängenden/liegenden Tropfen bzw. Kapseln.....	53
3.2.1 Aufbau der Apparatur.....	53
3.2.2 Modifikation für Messungen im elektrischen Feld	53
3.2.3 Modifikation für Messungen bei pH-Oszillationen.....	55
3.2.4 Messung der Grenzflächenspannung	56
3.2.5 Messung der Tropfen- bzw. Kapseldeformation.....	57
3.3 Grenzflächen(2D)-scherrheologische Untersuchungen	58
3.3.1 Aufbau der Apparatur.....	58
3.3.2 Probenvorbereitung und Durchführung	58
3.4 „Spinning Capsule“ Messungen.....	62
3.4.1 Aufbau der Apparatur.....	62
3.4.2 Probenvorbereitung und Durchführung	63
3.5 Die Röntgen-Reflektometrie	63
4 Ergebnisse und Diskussion	65
4.1 Bildungskinetik und mechanische Eigenschaften der Polymerfilme	65
4.1.1 Polysiloxanfilme.....	66
4.1.2 Polyacrylamidfilme	67
<i>a) Einfluss der Monomer-Zusammensetzung</i>	72
<i>b) Einfluss der Konzentration des linearen unvernetzten Polyacrylamids</i>	76
<i>c) Einfluss der Kettenlänge des linearen unvernetzten Polyacrylamids</i>	78
<i>d) Einfluss der Konzentration des Vernetzers</i>	79
<i>e) Einfluss des pH-Wertes</i>	82
<i>f) Einfluss der Tenside</i>	83
4.2 Deformationsverhalten der Tropfen/Kapseln in unterschiedlichen Kraftfeldern.....	100
4.2.1 Das Verhalten im Zentrifugalfeld.....	100
4.2.2 Das Verhalten im elektrischen Feld	105
<i>a) Hängende Tropfen/Kapseln</i>	105
<i>b) Liegende Tropfen/Kapseln</i>	117
<i>c) Einfluss von Tensiden auf die Deformation</i>	121

4.3 Verhalten von Polyacrylamid-Kapseln bei pH-Oszillationen	126
4.3.1 Verhalten der Kapsel bei manuellen pH-Änderungen	126
a) <i>Liegende Kapseln</i>	126
b) <i>Hängende Kapseln</i>	131
4.3.2 Verhalten der Kapsel im pH-selbstoszillierenden Medium	132
a) <i>Liegende Kapseln</i>	133
b) <i>Hängende Kapseln</i>	134
5 Zusammenfassung	136
6 Summary	140
7 Ausblick	144
8 Anhang	146
9 Literatur	147
10 Variablen- und Abkürzungsverzeichnis	156

1 Einleitung

Die Bezeichnung „Intelligente Materialien“ hat in den vergangenen Jahren viel Interesse in der wissenschaftlichen Forschung erweckt. Als „Intelligentes Material“ kann ein Stoff bezeichnet werden, wenn er die Veränderungen der äußeren Bedingungen wahrnimmt, die empfangenen Informationen verarbeitet und schließlich Entscheidungen (in Form von Bewegungen) trifft, ob er zum Reiz hin oder von ihm weg geht.^[1] In dieser Hinsicht gibt es kein besseres intelligentes Material als Polymergele, die auf die verschiedensten Reize, wie Temperatur, pH-Wert, elektrisches oder magnetisches Feld etc. reagieren können. Viele Arten solcher Gele sind bezüglich ihrer Anwendungen in biomedizinischen und industriellen Bereichen bereits intensiv studiert worden. Zum Beispiel kann die empfindliche Reaktion einiger Polymergele auf elektrische Signale genutzt werden, um in absehbarer Zukunft künstliche Muskeln zu entwickeln.^[2,3]

Die menschlichen Muskelzellen, die stark vereinfacht als ein Flüssigkeitskern umhüllt von einer feststoffartigen Membran dargestellt werden können, ähneln in ihrem Aufbau den Mikrokapseln, die sich durch die Umschließung eines Flüssigkeitstropfens durch eine Polymermembran erzeugen lassen. Die Mikrokapseln eignen sich daher ideal als Modellsysteme für Studien menschlicher Zellen. In dieser Arbeit wird das Verhalten solcher Kapseln im elektrischen Feld untersucht, um beispielsweise die Expansion und Kontraktion der Muskelzellen zu simulieren. Die Mikrokapseln finden außerdem zahlreiche Anwendungen in der Lebensmitteltechnik, in der Pharmazie oder Medizin sowie in agrochemischen, kosmetischen und technischen Bereichen.^[4-7] Viele der Anwendungen haben das Ziel, die Inhaltsstoffe vor der Umgebung oder die Umgebung vor dem Inhalt zu schützen und die verkapselten Substanzen kontrolliert freizusetzen. Ein aktuelles Beispiel ist die durch ein Magnetfeld induzierte Freisetzung von Medikamenten an definierten Stellen im Organismus. Dabei wird die Kapselhülle aufgrund der Orientierung von magnetischen Nanopartikel, die sich im Kapselkern befinden, zerstört.^[8] Durch die Zerstörung der Kapselhülle werden unausweichlich auch die magnetischen Nanopartikel freigesetzt, was schädlich für den menschliche Organe sein könnte. Daher wäre es von Vorteil, auf die magnetischen Nanopartikel verzichten zu können. Dass die Polymerhülle der Kapseln sensitiv auf das elektrische Feld reagiert, bietet dazu eine Option.

Eine weitere wichtige Anwendungsmöglichkeit finden die Polymergele oder Mikrokapseln in der Mikrosensorentchnik.^[9-13] Wie bereits erwähnt reagieren einige Polymergele hoch

empfindlich auf die Temperatur oder den pH-Wert. Änderungen der Temperatur und des pH-Wertes in definierten Bereichen können eine Strukturänderung hervorrufen, die zu makroskopischen Bewegungen oder Deformationen der Polymergele führen. Diese Eigenschaften sind bei der Entwicklung von intelligenten Ventilen und Pumpen von großer Bedeutung. Als Beispiel kann das Fließen in Mikrofluidik-Kanälen durch Einbau von pH-sensitiven Polymergelen als Ventilen reguliert werden. Dabei werden Flüssigkeiten mit richtigen pH-Werten automatisch in die Kanäle eingeleitet und die mit falschen pH sofort blockiert.^[14] Das reversible Deformationsverhalten von Polymergelen bei pH-Änderungen ist außerdem interessant für die Entwicklung künstlicher Herzen oder von Mikro- und Nanomaschinen. Es sind bereits einige Studien bekannt, die über ein pulsierendes Verhalten bestimmter Polymergelen berichten.^[15-19] Der Trick dabei ist die effektive Ausnutzung der Umgebungsschwankungen, Beispielsweise die natürliche Schwankung des pH-Wertes während einer homogenen chemischen Reaktion.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens von Mikrokapseln im elektrischen Feld und bei pH-Oszillationen. Zur Synthese solcher Kapseln kann die Grenzflächenpolymerisation^[20-23] zwischen zwei nichtmischbaren Phasen angewandt werden, wobei es sich bei einer der Phasen um den Tropfen handelt. Die Bildung dünner Polymermembranen, die die Außenhüllen der Kapseln darstellen, kann durch Polykondensation trifunktioneller Silane an der Grenzfläche zwischen Wasser und einem organischen Öl erfolgen. Die dabei erhaltenen Polysiloxan-Membranen sind hinsichtlich ihrer physikalischen und mechanischen Eigenschaften bereits intensiv untersucht worden.^[24,25] Auf ähnliche Art und Weise können auch Membranen aus Polyamiden synthetisiert werden, deren Eigenschaften sich erheblich von denen der Polysiloxane unterscheiden.^[21,22] Ein Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuartiger Polyamid-Membranen, die sich durch die zweidimensionale Vernetzung von linearen unvernetzten Polyacrylamiden bilden. Die Synthese dreidimensionaler Netzwerke ist bereits erfolgreich praktiziert worden und derartige Netzwerke haben den Vorteil, dass sich durch gezielten Einbau von Vernetzungspunkten in die Polymere die Netzwerkeigenschaften gut kontrollieren lassen.^[26,27]

Zur Charakterisierung der Polymermembranen wird vor allem die zweidimensionale Scherrheologie angewandt. Mit dieser Methode kann die Bildungskinetik und die mechanischen Eigenschaften der Membranen detailliert untersucht werden. Mithilfe der Spinning-Drop-Methode lassen sich außerdem die dehnreologischen Eigenschaften der Polymermembranen ermitteln, die die Scherrheologie gut ergänzen. Die Röntgenreflektometrie ermöglicht uns zudem die Aufklärung der Struktur der

Adsorptionsschichten an der Grenzfläche und damit einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Membranbildung.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Grenzflächenphänomene

2.1.1 Oberflächen- und Grenzflächenspannung

Grenzflächenphänomene spielen im täglichen Leben eine wichtige Rolle und können in einigen Situationen beobachtet werden. Warum ein Wassertropfen im freien Fall immer kugelförmig ist und wie Pflanzen die Nährstoffe von der Wurzel bis hin zu den Blättern transportieren? Um all diese Frage beantworten zu können, muss man zuerst wissen, was eine Grenzfläche im physikalischen Sinne bedeutet und welche speziellen Eigenschaften die Moleküle an der Grenzfläche besitzen.

Grenzfläche und Grenzphase

Als *Grenzfläche* wird die Berührungsfläche zweier nicht mischbarer Phasen bezeichnet. Anstelle von *Oberfläche* wird auch von Grenzfläche gesprochen, wenn ein Festkörper mit einem Gas (Grenzfläche fest/gasförmig) oder eine Flüssigkeit mit einem Gas oder ihrem eigenen Dampf (Grenzfläche flüssig/gasförmig) im Gleichgewicht steht. Die Bezeichnung Grenzfläche bzw. Oberfläche ist allerdings streng genommen physikalisch nicht ganz korrekt, da in der Realität die Moleküle oder Atome selbst auch in der Grenzfläche eine dreidimensionale Ausdehnung besitzen (Abb. 1). Daher ist es eigentlich besser, den Begriff *Grenzphase* statt Grenzfläche zu verwenden.^[28]

In der Grenzphase sind die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen verschieden von denen in der Volumenphase. Diese wird in Abb. 1 dargestellt:

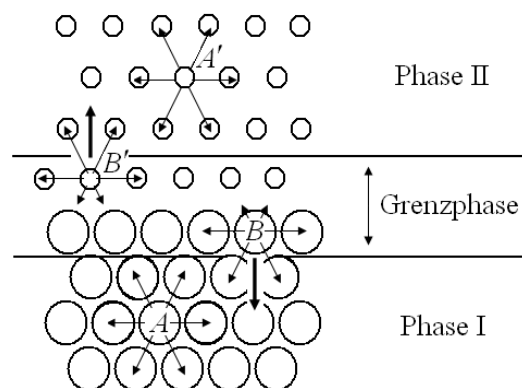


Abb. 1: Wechselwirkungen von Molekülen in Volumenphasen (A und A') und in der Grenzphase (B und B').

In Abb. 1 ist zu erkennen, dass sich in der Volumenphase die zwischenmolekularen Kräfte kompensieren, da die Beiträge der Anziehungskräfte aus allen Richtungen gleich sind (Molekül A und A'). In der Grenzphase aber sind die Wechselwirkungen richtungsabhängig, da die Moleküle zum Teil nur mit Molekülen von der anderen Phase wechselwirken können (Molekül B und B'). Weil diese Wechselwirkung schwächer ist, ergibt sich, dass die Moleküle in der Grenzphase bestrebt sind sich in die Volumenphase zu bewegen. Die logische Konsequenz: Eine homogene Phase versucht stets ihre Oberfläche möglichst klein zu halten.

Grenzflächen- und Oberflächenspannung

Um die oben qualitativ veranschaulichte Situation in der Grenzfläche bzw. Grenzphase quantitativ darzustellen, wird der Begriff *Grenzflächenspannung* eingeführt, die durch die partielle Ableitung der freien Enthalpie bezüglich der Grenzfläche unter isobaren und isothermen Bedingungen definiert ist:

$$\gamma = (\partial G / \partial A)_{p,T} \quad (1)$$

γ ist also aus Gl. (1) die Energie, die für die Vergrößerung der Grenzfläche um eine Einheitsgröße benötigt wird.

Handelt es sich bei einer der beiden Volumenphasen um ein Gas, wird der Begriff Oberflächenspannung σ anstelle von Grenzflächenspannung γ verwendet.^[29]

2.1.2 Verhalten eines liegenden bzw. hängenden Tropfens

Ein frei fallender Tropfen ist stets kugelförmig, weil die Oberflächenspannung als einzig ausschlaggebende Größe für die Kontur des Tropfens verantwortlich ist. Im Fall eines hängenden Tropfens müssen aber noch die Auswirkungen der Gravitationskraft berücksichtigt werden und für liegende Tropfen spielen sowohl die Gravitationskraft als auch die Grenzflächenspannung zwischen dem Tropfen und dem Tropfenträger eine wichtige Rolle für die Tropfenkontur.

Young-Laplace Gleichung

An der gekrümmten Oberfläche einer Flüssigkeit entsteht infolge der Oberflächenspannung ein Überdruck in Richtung des Flüssigkeitsinneren. Dieser Überdruck wird durch die Young-Laplace Gleichung dargestellt:

$$p = p_0 + \frac{2\sigma}{r} \quad (2)$$

p_0 ist der normale Druck an der Oberfläche ohne Krümmung, der Überdruck ist nach Gl. (2) proportional zur Oberflächenspannung σ und umgekehrt proportional zum Krümmungsradius r .

Für eine beliebig gekrümmte Fläche wird der Überdruck Δp am Punkt Q durch die Gleichung

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3)$$

beschrieben, wobei r_1 und r_2 die beiden Hauptkrümmungsradien am Punkt Q und γ die Grenzflächenspannung sind (Abb. 2).

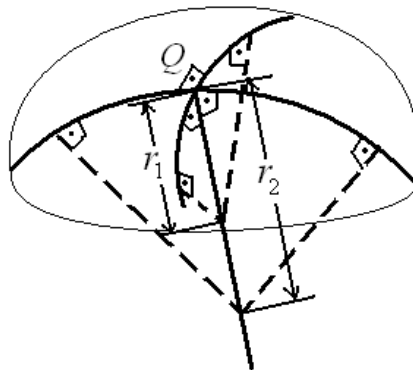


Abb. 2: Beide Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 einer gekrümmten Fläche am Punkt Q .

Betrachtet man nun den Druck eines liegenden bzw. hängenden Tropfens, so ist es festzustellen, dass der hydrostatische Druck nicht überall gleich ist. Die Druckdifferenz $\Delta p_{hyd.}$ zwischen Punkt A und B (Abb. 3) beträgt

$$\Delta p_{hyd.} = \Delta \rho g \Delta h \quad (4)$$

wobei $\Delta \rho$ die Dichtedifferenz zwischen innerer und äußerer Phase, g die Erdbeschleunigung und Δh die Höhendifferenz zwischen Punkt A und B wiedergeben.

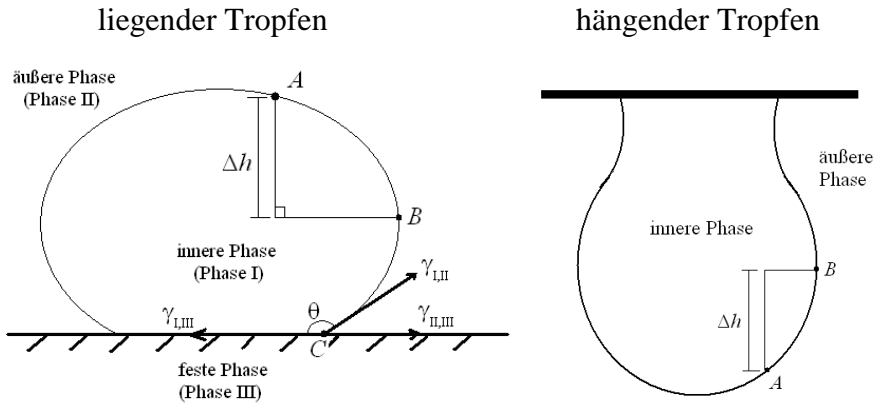


Abb. 3: Schematische Darstellung der Kontur eines liegenden bzw. hängenden Tropfens.

Der Druckunterschied zwischen den Punkten A und B kann ebenfalls durch die unterschiedlichen Krümmungsradien an den beiden Punkten beschrieben werden:

$$\Delta p_{hyd} = p_B - p_A = \gamma \left(\frac{1}{r_{1,B}} + \frac{1}{r_{2,B}} - \frac{1}{r_{1,A}} - \frac{1}{r_{2,A}} \right) \quad (5)$$

wobei $r_{A,1}$ und $r_{A,2}$ bzw. $r_{B,1}$ und $r_{B,2}$ die beiden Hauptkrümmungsradien am Punkt A bzw. Punkt B sind.

aus Gl. (4) und Gl. (5) erhält man dann:

$$\Delta \rho g \Delta h = \gamma \left(\frac{1}{r_{1,B}} + \frac{1}{r_{2,B}} - \frac{1}{r_{1,A}} - \frac{1}{r_{2,A}} \right) \quad (6)$$

Somit lässt sich die Grenzflächenspannung γ berechnen, indem zwei beliebige Punkte an der Oberfläche ausgewählt werden und die Höhendifferenz sowie die beiden Hauptkrümmungsradien der beiden Punkte bestimmt werden.

Kontaktwinkel

Im letzten Abschnitt wurde dargestellt, wie die Kontur eines liegenden Tropfens mit der Grenzflächenspannung zwischen der inneren und äußeren Phase zusammenhängt. Doch der Tropfen ist nicht nur von der äußeren Phase begrenzt, er hat auch eine Kontaktfläche mit dem Tropfenträger (Abb. 3). An dem Drei-Phasen-Punkt C herrscht infolge der drei verschiedenen Grenzflächenspannungen $\gamma_{I,II}$, $\gamma_{I,III}$ und $\gamma_{II,III}$ ein Gleichgewicht. Es gilt nach Young:

$$\gamma_{II,III} = \gamma_{I,III} + \gamma_{I,II} \cdot \cos \theta \quad (7)$$

wobei $\gamma_{II,III}$ die Grenzflächenspannung zwischen der festen und der äußeren Phase, $\gamma_{I,III}$ die zwischen der festen und der inneren Phase und $\gamma_{I,II}$ die zwischen der inneren und der äußeren Phase wiedergibt. Der Winkel θ ist der sog. Kontaktwinkel.

2.1.3 Amphiphile Moleküle und ihr Verhalten an der Grenzfläche

Amphiphile Moleküle bestehen aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil. Im alltäglichen Sprachgebrauch werden sie auch als Tenside bezeichnet. Abb. 4 zeigt schematisch den Aufbau eines typischen Tensid-Moleküls.

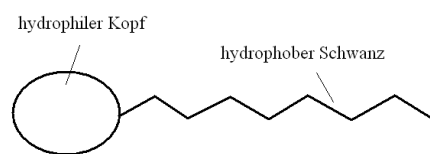


Abb. 4: Schematische Darstellung eines Tensid-Moleküls.

Die hydrophile Kopfgruppe besteht aus mittel bis stark polarisierten Bindungen wie O—H-, C—O-, S—O- oder P—O-Bindungen, die Polarität der Kopfgruppe ist wasserähnlich. Die hydrophoben Schwänze bestehen dagegen meist aus schwach polaren bzw. unpolaren Bindungen wie C—H- oder C—C-Bindungen. Angesichts der Ladungsverhältnisse der hydrophilen Kopfgruppen werden die Tenside in vier Typen unterteilt (Abb. 5):^[30]

- nichtionische Tenside:* Sie enthalten keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen. Beispiel: Fettalkoholethoxylate (FAEO)
- kationische Tenside:* Sie besitzen eine positiv geladene funktionelle Gruppe. Beispiel: Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)
- anionische Tenside:* Sie besitzen eine negativ geladene funktionelle Gruppe. Beispiel: Natriumdodecylsulfat (SDS)
- amphotere Tenside:* Sie besitzen eine positiv und eine negativ geladene funktionelle Gruppe. Beispiel: Betaine

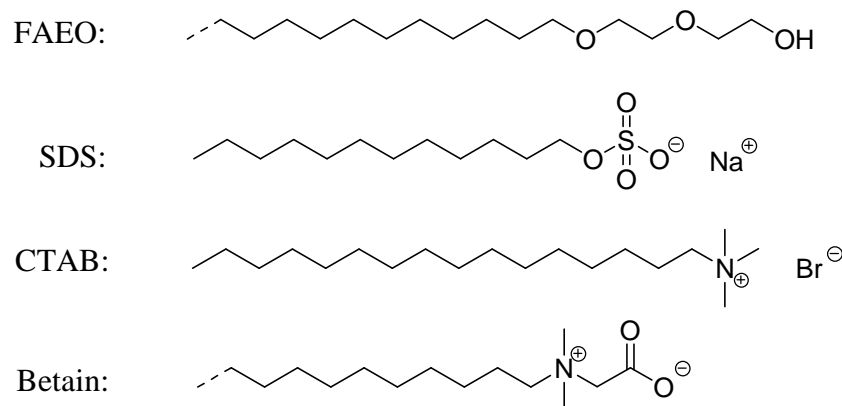


Abb. 5: Chemische Strukturformeln als Beispiel der vier Tensidtypen.

Tensid-Moleküle neigen aufgrund ihrer bipolaren Struktur immer zur Anreicherung an der Grenzfläche zwischen den Phasen unterschiedlicher Polarität, wobei die hydrophile Gruppe zur polaren und die hydrophobe Gruppe zur unpolaren Phase gerichtet sind. Durch die Anwesenheit der Tensid-Moleküle an der Phasengrenze wird die Grenzflächenspannung erniedrigt.

Gibbssche Adsorptionsisotherme

Es ist zu erwarten, dass die Absenkung der Grenzflächenspannung umso stärker ist, je mehr Tensid-Moleküle sich an der Grenzfläche aufhalten. Die Grenzflächenspannung ist also stark abhängig von der Oberflächenkonzentration der Tenside. Verhält sich ein in beiden Volumenphasen unlösliches Tensid an der Grenzfläche wie ein ideales Gas, so gilt die Gleichung

$$\Gamma = n / A = \Delta\gamma / RT \quad (8)$$

Dabei ist Γ die Oberflächenkonzentration, n die Stoffmenge des Tensids, A die Fläche der Grenzphase, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und $\Delta\gamma$ die Abnahme der Grenzflächenspannung, die gleichgesetzt werden kann mit dem Oberflächendruck π , der der Grenzflächenspannung entgegenwirkt.

Wenn das Tensid in einer der beiden Volumenphasen löslich ist, stehen die Moleküle in der Volumenphase und in der Grenzfläche in einem dynamischen Gleichgewicht. Pro Zeiteinheit adsorbieren demnach genauso viele Tensid-Moleküle an die Grenzfläche wie sie die Grenzfläche wieder in Richtung Volumenphase verlassen. Die Oberflächenkonzentration ist daher nur bedingt abhängig von der absoluten Stoffmenge des Tensids. Sie gibt das Gleichgewicht zwischen den Aktivitäten der Moleküle in der Volumenphase und denen in der

Grenzfläche wieder. Da die Aktivität in der Grenzfläche durch γ und in Volumenphasen durch die Volumenkonzentration c charakterisiert werden kann, gilt die Beziehung

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (9)$$

die unter dem Namen „Gibbssche Adsorptionsisotherme“ bekannt ist.

Ist das Tensid in beiden Volumenphasen löslich, ist das Adsorptions- und Desorptionsverhalten sehr komplex. Nicht nur die Konzentration des Tensids in beiden Volumenphasen spielt hier eine wichtige Rolle, sondern auch die Löslichkeit und das Volumenverhältnis beider Phasen. Zudem bewirkt der Konzentrationsunterschied in beiden Phasen einen Stoffübergang über die Grenzfläche, der beachtet werden muss.

Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) und Krafft-Punkt

In Gl. (9) wird die Beziehung zwischen Grenzflächen- und Volumenkonzentration der Tenside dargestellt, wenn das Tensid in einer der beiden Volumenphasen löslich ist. Genau wie sich viele Substanzen nicht in beliebigen Mengen in einem Lösungsmittel auflösen lassen, kann sich an der Grenzfläche auch nur eine begrenzte Anzahl an Molekülen aufhalten. Ab einer bestimmten Obergrenze verändert sich die Grenzflächenkonzentration und somit auch die Grenzflächenspannung nicht mehr, auch wenn die Volumenkonzentration weiter erhöht wird. Die überschüssigen Moleküle bilden aufgrund des hydrophoben Effekts Mizellen in der Volumenphase aus. Die Konzentration, bei der die Mizellbildung beginnt, wird als „kritische Mizellbildungskonzentration (cmc)“ bezeichnet.

Da die Mizellbildung ein entropisch gesteuerter Prozess ist, wobei die um die hydrophoben Ketten der Tensid-Moleküle ausgerichteten Lösungsmittel-Moleküle durch Aggregation der hydrophoben Ketten in die Volumenphase übergehen. Die Anzahl der Freiheitsgrade erhöht sich, daher wird dieser Vorgang bei höheren Temperaturen begünstigt. Wird die Temperatur so weit erniedrigt, dass die Entropie-Zunahme der Bildungsenthalpie der Mizellen unterliegt, können keine Mizellen mehr gebildet werden. Die Temperatur zu diesem Übergang wird „Krafft-Temperatur“ oder „Krafft-Punkt“ genannt.

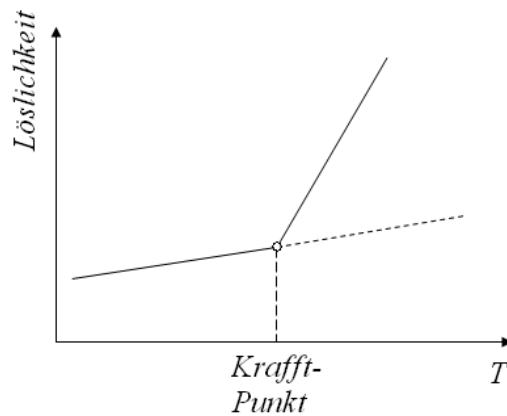


Abb. 6: Löslichkeit eines Tensids in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Krafft-Punkt kann experimentell bestimmt werden, indem die Löslichkeit eines Tensids in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht wird (Abb. 6). Da oberhalb des Krafft-Punkts Mizellen in Volumenphasen gebildet werden können, steigt die Löslichkeit sprunghaft an. Die Temperatur am Knickpunkt der Löslichkeitskurve ist also der Krafft-Punkt.

Packungsparameter und HLB-Wert

Mizellen werden durch die Aggregation der Tensid-Moleküle gebildet. Doch nicht alle Tenside bilden Mizellen oberhalb ihrer *cmc* aus, es sind auch andere Aggregatformen möglich. Entscheidend für die Form der Aggregate ist der Packungsparameter N des Tensids, der durch

$$N = \frac{V}{a \cdot l} \quad (10)$$

definiert ist, wobei a die Querschnittsfläche der hydrophilen Kopfgruppe, V das Volumen und l die Länge des Tensid-Moleküls wiedergeben.

Aus Gl. (10) ist zu erkennen, dass im Fall $N = 1$ das Tensid eine zylindrische Form besitzt, d. h. die Querschnittsfläche der hydrophilen und hydrophoben Teile des Moleküls ist identisch. Bei $N > 1$ ist die Kopfgruppe gegenüber dem hydrophoben Schwanz klein und bei $N < 1$ bedarf der hydrophilen Kopf mehr Raum. Eine Kegelform erhält man bei $N < 1/3$ mit unendlich kleiner Querschnittsfläche am Ende der hydrophoben Kette (Abb. 7).

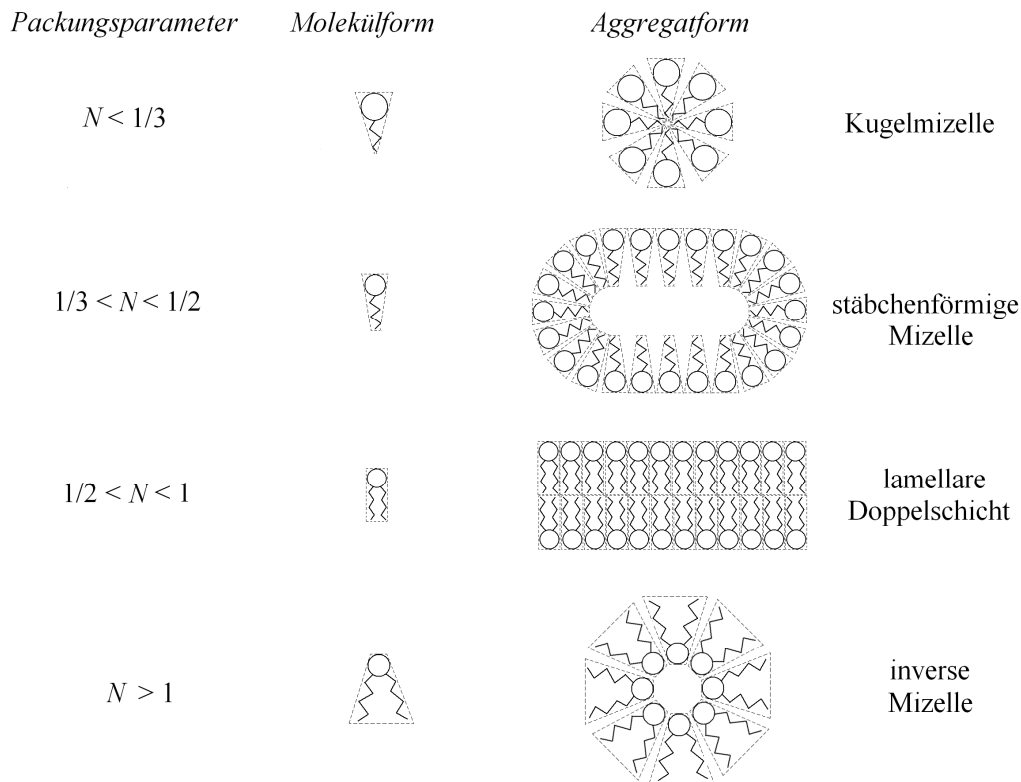


Abb. 7: Aggregatformen der Tenside in Abhängigkeit vom Packungsparameter.

In Abb. 7 sind außerdem die verschiedenen Aggregatformen zu den jeweiligen Packungsparametern zugeordnet. Eine kugelförmige Mizelle erhält man in der Regel bei $N < 1/3$, während zwischen $N = 1/3$ und $N = 1/2$ oft stäbchen- oder scheibenförmige Mizellen gebildet werden, weil die Oberfläche der Mizelle nicht mehr so stark gekrümmt werden kann. Ein Vesikel mit gekrümmten Doppelschichten lässt sich bei $1/2 < N < 1$ bilden, während bei $N \approx 1$ die Tensid-Moleküle so ideal zylinderförmig sind, dass sie nur parallel aneinander gepackt werden können. Folglich ist die planare Doppelschicht die aus energetischer Sicht günstigste Form. Wenn N noch weiter erhöht wird, wird die Packung in die andere Richtung gekrümmt und es bilden sich, abhängig vom umgebenden Medium, inverse Mizellen mit nach außen gerichteten hydrophoben Ketten aus.

Die Aggregatform eines Tensids lässt sich somit durch seinen Packungsparameter sehr gut voraussagen, der allerdings experimentell sehr schwierig zu bestimmen ist. Unter der Annahme, dass der Platzbedarf eines Moleküls oder Atoms sehr eng mit ihrer Molmasse verknüpft ist, schlug Griffin ^[31] den Begriff *HLB* (eng. hydrophilic-lipophilic-balance) vor, mit

$$HLB = 20 * \left(1 - \frac{M_l}{M} \right) \quad (11)$$

wobei M_l und M die Molmasse des hydrophoben Anteils und des gesamten Moleküls ist. Diese Gleichung gibt das Massenverhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Anteilen des Moleküls an und lässt Rückschlüsse über den Packungsparameter zu. Gebräuchlich ist der *HLB*-Wert vor allem für die Stabilisierung von Emulsionen. Bei niedrigen *HLB*-Werten (3 bis 8) werden inverse Mizellen gebildet und folglich bilden sich Wasser-in-Öl Emulsionen. Bei höheren *HLB*-Werten (8 bis 18) geschieht genau das Gegenteil und Öl-in-Wasser-Emulsionen werden gebildet.

Die Berechnung des *HLB*-Wertes über die molaren Massen der Molekülteile eignet sich im Prinzip sehr gut für die Voraussage der Aggregatformen nichtionischer Tenside. Für ionische Tenside spielen jedoch neben der sterischen Wechselwirkung noch die elektrostatische Abstoßung der Kopfgruppen sowie die Wechselwirkungen der geladenen Kopfgruppen mit diversen Lösungsmitteln eine wichtige Rolle. Unter dieser Berücksichtigung schlug Davies 1957^[32] vor, den *HLB*-Wert so zu definieren:

$$HLB = 7 + m \cdot H_h - n \cdot H_l \quad (12)$$

mit m und n gleich der Anzahl hydrophiler und hydrophober Gruppen im Molekül, H_h und H_l dem Wert der hydrophilen und hydrophoben Gruppe. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass die stark wechselwirkenden Gruppen höhere Gewichtung besitzen.

2.2 Grundlagen der Rheologie^[33,34]

2.2.1 Definition „viskoelastischer Substanzen“

Die Rheologie ist die Lehre vom Fließverhalten flüssiger Stoffe oder Stoffgemische.^[28] Viele Flüssigkeiten und Gase wie z. B. Wasser und Luft werden unter Einwirkung äußerer anisotroper Kräfte irreversibel in ihrer Form verändert, die aufgebrachte Energie wird vollständig in Wärme umgewandelt. Diese Substanzen werden als ideal viskos oder Newtonsche Fluide bezeichnet. Der andere Extremfall sind Stoffe die als ideal elastisch bezeichnet werden. Sie speichern die zu ihrer Deformation verursachte Energie ohne Verluste und geben diese bei Wegfall der äußeren Kräfte wieder zur vollständigen Rückdeformation frei. In Wirklichkeit verhalten sich aber die meisten Substanzen (selbst Wasser oder Stahl unter strenger Betrachtung) weder ideal viskos, noch ideal elastisch. Sie werden als viskoelastische Substanzen bezeichnet.

Die viskoelastischen Eigenschaften können vor allem in den Nicht-Newtonschen Fluiden, zu denen z. B. Blut, Teig oder Polymergele gehören, gut beobachtet werden. Die Deformation dieser Substanzen ist sowohl von der Stärke (elastischer Teil) als auch von der Wirkungszeit (viskoser Teil) äußerer Kräfte abhängig.

2.2.2 Grundlagen scherrheologischer Untersuchungen

Scherrheologische Untersuchungen dienen zur Charakterisierung viskoelastischer Eigenschaften einer Substanz. Durch Anlegen geeigneter Scherkräfte und die dadurch entstehende Deformation lassen sich wichtige Materialeigenschaften wie der Schermodul G und die Scherviskosität η ermitteln. Dies kann anhand des Zwei-Platten-Modells nach Newton erklärt werden.

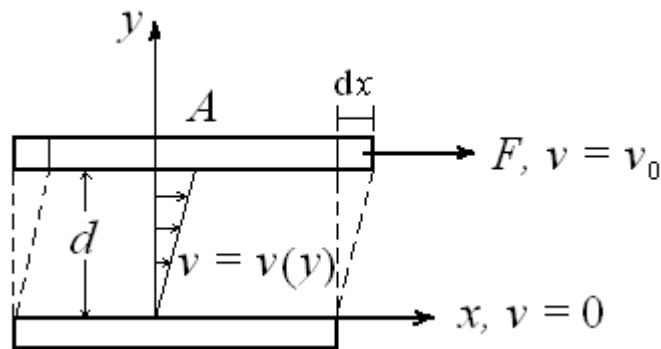


Abb. 8: Zwei-Platten-Modell nach Newton.

Wie in Abb. 8 gezeigt, wirkt eine parallel zu den beiden Platten gerichtete Kraft F auf die obere Platte und verursacht dadurch eine Verschiebung dieser Platte mit der Geschwindigkeit $v = v_0 = dx/dt$. Die untere Platte bleibt unbewegt an ihrer ursprünglichen Position und die Substanzen zwischen den beiden Platten bewegen sich mit den Geschwindigkeiten $v = v(y)$ in Abhängigkeit von ihrer Position in y -Richtung. A beschreibt die Plattenfläche und d den Abstand zwischen den beiden Platten. Aus den oben definierten Parametern ergeben sich folgende physikalische Größen:

$$\text{Deformation:} \quad \gamma = dx/d \quad (13)$$

$$\text{Schergeschwindigkeit:} \quad \dot{\gamma} = v_0/d \quad (14)$$

$$\text{Schubspannung:} \quad \tau = F/A \quad (15)$$

$$\text{Schubmodul:} \quad G = \tau/\gamma \quad (16)$$

$$\text{Scherviskosität:} \quad \eta = \tau/\dot{\gamma} \quad (17)$$

Somit lassen sich der Schermodul G und die Scherviskosität η einer Substanz ermitteln, was eines der wichtigsten Ziele scherrheologischer Untersuchungen ist.

2.2.3 Kriechen und Rückverformung

Durch Kriechen unter konstanter Schubspannung und anschließender Rückverformung bei Wegfall der Spannung können die viskoelastischen Eigenschaften eines Fluids untersucht und charakterisiert werden. Wird eine konstante Schubspannung an einem ideal elastischen Körper angelegt, der sich als eine Feder veranschaulichen lässt, deformiert dieser sofort und verformt sich auch unmittelbar und vollständig wieder zurück, sobald die Spannung entfernt wird. Für ideal viskose Substanzen nimmt die Deformation linear mit der Zeit zu und bleibt auch dann unverändert wenn die Spannung wegfällt. Die Verhaltensweise dieser Substanzen ist also einem Dämpfer ähnlich (Abb. 9).

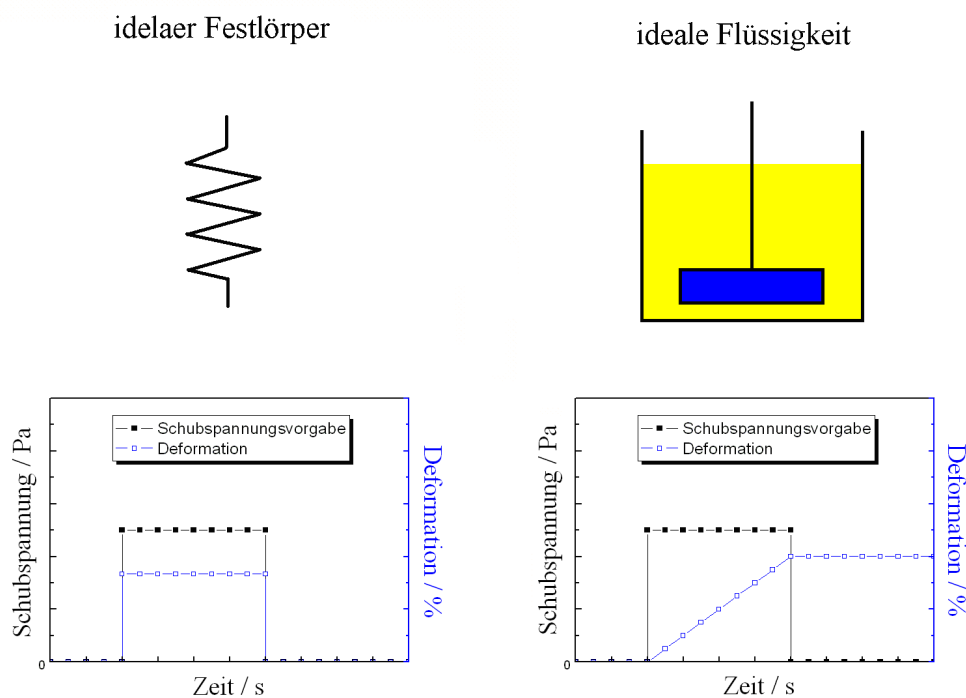


Abb. 9: Kriechen und Rückverformung: Vorgabe einer Schubspannung und die Reaktion von idealen Festkörpern und Flüssigkeiten.

Neben den beiden zuvor beschriebenen Extremfällen ist das Verhalten viskoelastischer Substanzen viel komplexer. Zur Beschreibung des komplexen Verhaltens sind mehrere Modelle entwickelt worden, die einfachsten und bekanntesten davon sind unter anderem das Kelvin-Voigt- und das Maxwell-Modell.

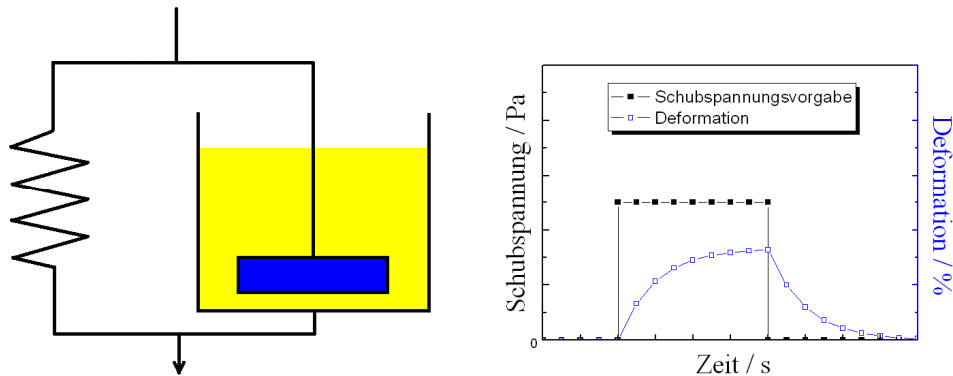
Kelvin-Voigt-Festkörper

Abb. 10: Kriechen und Rückverformung: Vorgabe einer Schubspannung und die Reaktion eines Kelvin-Voigt-Festkörpers.

Das Kelvin-Voigt-Modell kann als die Kombination von einer Feder und einem Dämpfer gesehen werden, die parallel angeordnet sind (Abb. 10). Dieses Modell beschreibt einen viskoelastischen Festkörper, dessen elastische Deformation beim Anlegen der Schubspannung durch seine viskosen Eigenschaften gedämpft wird. Die wirkende Schubspannung τ_0 entspricht der Summe der Spannungen aus dem elastischen und dem viskosen Teil des Körpers. Es gilt:

$$\tau_0 = G \cdot \gamma + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (18)$$

Diese Differentialgleichung kann wie folgt aufgelöst werden:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}} \right) \quad (19)$$

Hierbei wird die Beziehung von η/G als Relaxationszeit λ definiert

$$\lambda = \eta/G \quad (20)$$

Nach dem Abbau der Spannung fällt die Deformation wieder spiegelbildlich exponentiell ab und erreicht den Nullpunkt, wenn t unendlich groß ist (Abb. 10).

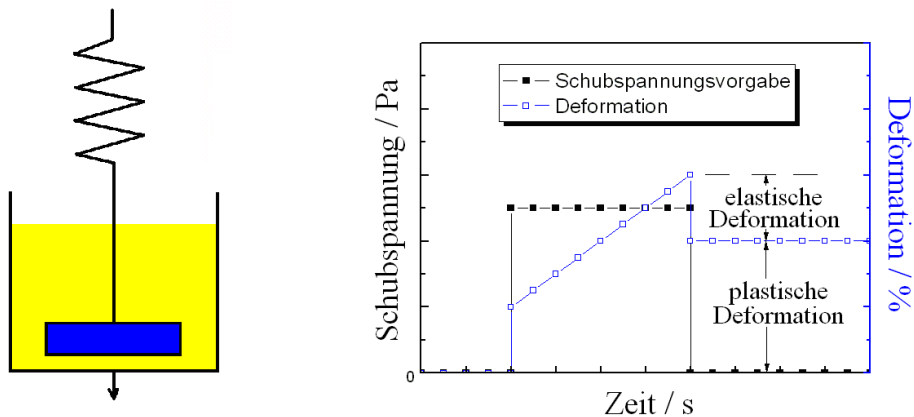
Maxwell-Flüssigkeit

Abb. 11: Kriechen und Rückverformung: Vorgabe einer Schubspannung und die Reaktion einer Maxwell-Flüssigkeit.

Das Maxwell-Modell besteht ebenfalls aus einer Feder und einem Dämpfer, die aber nicht wie im Fall des Kelvin-Voigt-Modells parallel angeordnet sind, sondern in Reihe geschaltet werden (Abb. 11). Dieses Modell stellt eine viskoelastische Flüssigkeit dar, die sich beim Anlegen einer Schubspannung aufgrund ihrer partiell elastischen Eigenschaften sofort um einen bestimmten Grad verformt, im Anschluss führen die viskosen Eigenschaften zu einer kontinuierlichen, zeitabhängigen Deformation. Die elastischen und viskosen Beiträge zur Deformation sind im Gegensatz zum Kelvin-Voigt-Festkörper unabhängig voneinander. Die Deformation in Abhängigkeit von der Zeit wird durch die Funktion

$$\gamma(t) = (\tau_0/\eta) \cdot t + \tau_0/G \quad (21)$$

beschrieben, wobei τ_0 die wirkende Schubspannung ist.

Nach dem Ausschalten der Spannung wird der elastische Anteil der Deformation sofort abgebaut und der viskose Anteil bleibt erhalten.

Neben den beiden einfachsten Modellen sind viele weitere Modelle entwickelt worden, die sich viel besser für die Beschreibung realer Systeme eignen. Als Beispiel wird hier das Burgers-Modell dargestellt.

Burgers-Fluid

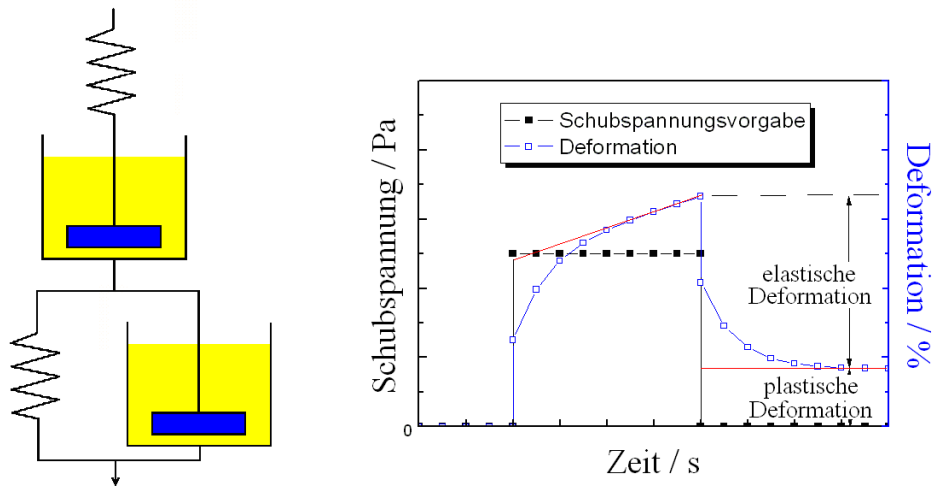


Abb. 12: Kriechen und Rückverformung: Vorgabe einer Schubspannung und die Reaktion von Burgers-Fluid.

Das Burgers-Modell kann als die Kombination der beiden zuvor dargestellten Modelle angesehen werden (Abb. 12). Die Deformation in Abhängigkeit von der Zeit ist gegeben durch die Addition der Gl. (19) und Gl. (21)

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{\eta_m} t + \frac{\tau_0}{G_m} + \frac{\tau_0}{G_k} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_k}} \right) \quad (22a)$$

für die Kriechkurve bzw.

$$\gamma(t) = \gamma_{\max} - \frac{\tau_0}{G_m} - \frac{\tau_0}{G_k} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_k}} \right) \quad (22b)$$

für die Rückverformungskurve, wobei γ_{\max} die maximale Deformation ist. Die Indices „k“ und „m“ stehen für Kelvin-Voigt- bzw. Maxwell-Modell.

Somit können aus der Auftragung der Deformation γ gegen die Zeit t die Schermoduln G und die Scherviskositäten η einer viskoelastischen Substanz ermittelt werden.

Die in diesem Kapitel ausgeführten Diskussionen sind alle bezogen auf scherrheologische Untersuchungen. Analog gelten diese auch für Dehnversuche, wenn die Schubspannung τ , der Schermodul G und die Scherviskosität η durch die Zugspannung σ , den Dehnmodul E und die Dehnviskosität η_D ersetzt werden.

2.2.4 Prinzip der Oszillationsscherversuche

Der Oszillationsscherversuch steht für eine andere Methode zur Messung von Viskoelastizität von Fluiden. Dabei wird die Probe – statt einer konstanten Schubspannung – einer periodisch oszillierenden Beanspruchung, die die Ruhestruktur der Probe nicht zerstört, ausgesetzt. Die durch die oszillierende Auslenkung erzeugte Deformation in Abhängigkeit von der Zeit wird durch die Beziehung

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (23)$$

beschrieben, wobei ω die Kreisfrequenz und γ_0 die Deformationsamplitude ist.

Für ideal elastische Substanzen ist die Schubspannung τ proportional zur Deformation γ und man erhält aus Gl. (16) und Gl. (23)

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (24)$$

Für ideal viskose Substanzen ist die Schubspannung τ proportional zur Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Wird Gl. (23) nach t abgeleitet, ergibt sich

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) = \gamma_0 \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \quad (25)$$

Aus Gl. (17) und Gl. (25) folgt dann

$$\tau = \eta \cdot \gamma_0 \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \quad (26)$$

Man sieht, dass der Kurvenverlauf von τ für Newtonsche Flüssigkeit eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ gegenüber der Deformationsvorgabe hat. Der Kurvenverlauf viskoelastischer Substanzen liegt zwischen den beiden Extremfällen und hat eine Phasenverschiebung von δ ($0 < \delta < \pi/2$) (Abb. 13).

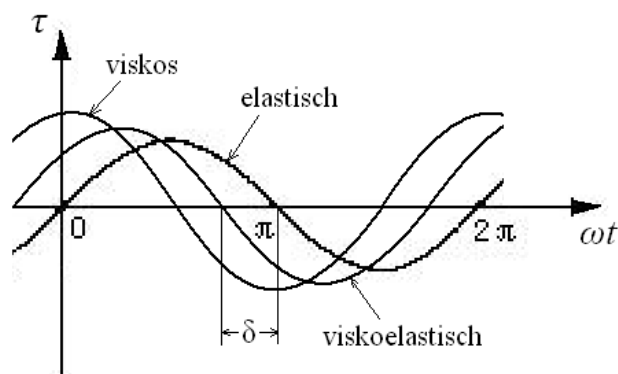


Abb. 13: Zeitliche Verläufe der Schubspannung für ideal viskose, ideal elastische und viskoelastische Substanzen bei vorgegebener sinusförmiger Deformation.

Die Schubspannung einer viskoelastischen Substanz in Abhängigkeit von t ist daher gegeben durch

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (27)$$

wobei τ_0 die Schubspannungsamplitude ist. Diese wiederum ist gegeben durch

$$\tau_0 = |G^*| \cdot \gamma_0 \quad (28)$$

G^* ist der komplexe Schubmodul, welcher definiert ist durch

$$G^* = G' + iG'' \quad (29)$$

G' wird als Speichermodul bezeichnet und charakterisiert das elastische Verhalten einer Substanz; G'' wird Verlustmodul genannt und ist ein Maß für die viskosen Eigenschaften.

Wird Gl. (27) umformuliert, erhält man

$$\tau/\gamma_0 = \tau_0/\gamma_0 \cdot \cos \delta \cdot \sin(\omega t) + \tau_0/\gamma_0 \cdot \sin \delta \cdot \cos(\omega t) \quad (30)$$

Dabei ist der Term " $\tau_0/\gamma_0 \cdot \cos \delta$ " nichts anderes als G' und " $\tau_0/\gamma_0 \cdot \sin \delta$ " bedeutet G'' . Somit lassen sich die beiden G -Moduln durch die Einstellung der Deformationsamplitude γ_0 und die Messung von der Schubspannung τ und der Phasenverschiebung δ ermitteln.

G' und G'' sind sehr wichtige Parameter zur Charakterisierung viskoelastischer Fluide. Beispielsweise wird von einem Sol-Zustand gesprochen, wenn G' eines Fluids unterhalb von G'' liegt. Das Gegenteil zum Sol- ist der Gel-Zustand, wenn G' oberhalb von G'' liegt. Bei Phasenübergängen Sol-Gel ist G' gleich G'' und es kann daher durch den Schnittpunkt von G' - und G'' -Verläufen ermittelt werden, wann bzw. unter welcher Bedingung der Phasenübergang auftritt.

Ähnlich wie G' und G'' gibt es auch die verwandten Größen η' und η'' , wobei η' als Wirkviskosität und η'' als Blindviskosität bezeichnet wird. Es gilt die Beziehung

$$f_V = G''/G' = \eta'/\eta'' = \tan \delta \quad (31)$$

f_V wird definiert als Verlustfaktor und gibt die mechanische Dämpfung an. Die Definition und die Ableitung von η' und η'' werden hier nicht mehr explizit weiter diskutiert.

2.2.5 Darstellung eines 2D-Rheometers

Aus dem in Kapitel 2.2.4 dargestellten Messprinzip können die stoffspezifischen Größen wie Schubmodul G und Scherviskosität η ermittelt werden, wenn die Probe einer periodischen Scherung ausgesetzt wird und dabei die Schubspannung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wird. Eine normale dreidimensionale Messung kann z. B. durch ein koaxiales Zylinder-Messsystem realisiert werden (Abb. 14).

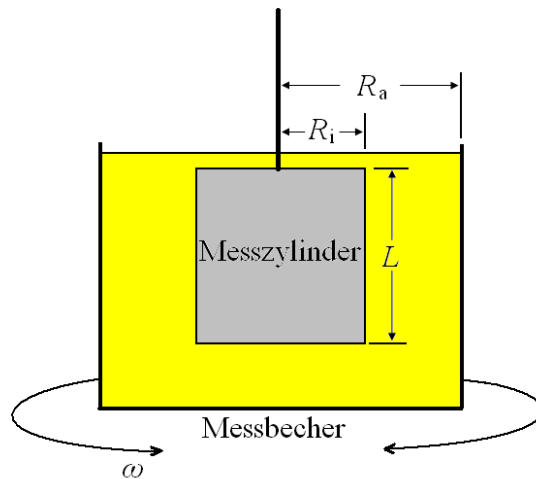


Abb. 14: Seitenansicht eines koaxialen Zylinder-Messsystems für Rheologische Untersuchungen.

Der Messbecher oszilliert mit der Kreisfrequenz ω , R_a und R_i sind die Radien von dem Becher bzw. von dem Messzylinder, L stellt die Höhe des Zylinders dar. Durch die Oszillation des Messbeckers wird eine periodische Scherkraft an der zu untersuchenden Probe ausgeübt, deren Größe nicht überall gleich ist. Wird die Geometrie des Rheometers so ausgewählt, dass die Spalte zwischen dem Messzylinder und den Wänden des Messbeckers sehr eng ist ($R_a \approx R_i$), ist die Scherkraft am Becherboden vernachlässigbar klein gegenüber dieser an den Wänden des Messbeckers. Das gemessene Drehmoment M kann somit mit der Gleichung

$$M = 4\pi GL\Phi \frac{R_i^2 R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad (32)$$

bzw.

$$M = 4\pi\eta L\dot{\Phi} \frac{R_i^2 R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \quad (33)$$

ausgedrückt werden, wobei Φ den Auslenkungswinkel und $\dot{\Phi}$ die Winkelgeschwindigkeit des Messbeckers wiedergeben. Mit Gl. (32) und Gl. (33) werden der Schermodul G und die

Scherviskosität η bestimmt.

In Oszillationsversuchen sind Φ bzw. $\dot{\Phi}$ zeitabhängig, es gilt

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (34)$$

bzw.

$$\dot{\Phi} = \Phi_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (35)$$

wobei Φ_0 die Amplitude des Auslenkungswinkels ist.

Weil Φ proportional zur Deformation γ ist, folgt aus Gl. (23), (30) und (34)

$$M(t) = 4\pi [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] L \Phi_0 \frac{r_i^2 r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \quad (36)$$

Somit lässt sich aus zeitabhängigen Messungen von M der Speicher- bzw. Verlustmodul G' und G'' berechnen.

Werden die viskoelastischen Eigenschaften nicht in der Volumenphase, sondern ausschließlich an der Grenzfläche zweier nichtmischbarer Phasen untersucht, kommt statt dem dreidimensionalen das zweidimensionale Messsystem zum Einsatz (Abb. 15).

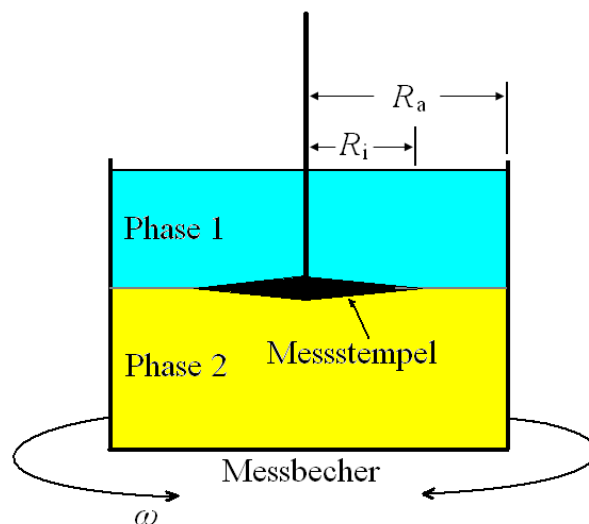


Abb. 15: Seitenansicht eines zweidimensionalen koaxialen Zylinder-Messsystems für rheologische Untersuchung.

Im Vergleich zu einem dreidimensionalen, koaxialen Zylinder-Messsystem ersetzt hier ein flacher bikonischer Messstempel den inneren Zylinder. Somit werden Scherkräfte nur an der Grenzfläche zwischen Phase 1 und Phase 2 erzeugt. Man erhält analog zu den Gl. (32), (33) und (36):

$$M = 4\pi\mu\Phi \frac{r_i^2 r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \quad (37)$$

$$M = 4\pi\eta_s \dot{\Phi} \frac{r_i^2 r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \quad (38)$$

$$M(t) = 4\pi[\mu' \sin(\omega t) + \mu'' \cos(\omega t)] \Phi_0 \frac{r_i^2 r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \quad (39)$$

Da der Term L entfällt, erhält man letztendlich den 2D-Modul μ mit der Einheit $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ und die 2D-Viskosität η_s mit der Einheit $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$.

2.2.6 Beziehung zwischen Scherung und Dehnung – Die Poissonzahl

Die Poissonzahl ν , auch Querkontraktionszahl oder Querdehnungszahl genannt, ist definiert als negatives Verhältnis aus relativer Dickenänderung $\Delta d/d$ zur relativen Längenänderung $\Delta l/l$ eines elastischen Körpers bei Einwirkung einer äußeren Kraft oder Spannung (Abb. 16). Es gilt also:

$$\nu = -\frac{\Delta d / d}{\Delta l / l} \quad (40)$$

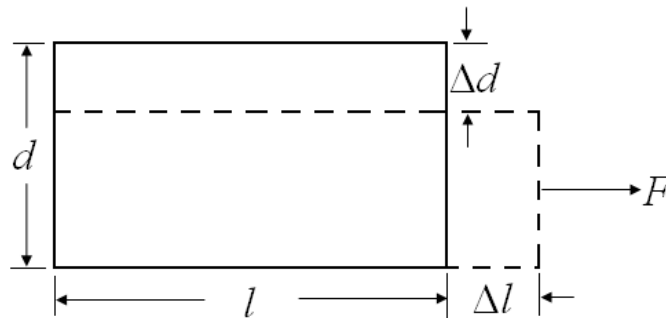


Abb. 16: Induzierte Dickenänderung eines elastischen Körpers durch Längenänderung bei Einwirkung der äußeren Kraft F .

Die Poissonzahl ist eine stoffspezifische dimensionslose Größe. Für linearelastisches isotropes Material hängt sie mit dem Schermodul G und dem Dehnmodul E in folgender Beziehung zusammen:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (41)$$

Ist einer der beiden Moduln sowie die Poissonzahl ν bekannt, kann der andere Modul, der in einigen Fällen messtechnisch bedingt nicht direkt messbar ist, mit Gl. (41) berechnet werden.

Die Poissonzahl liegt üblicherweise zwischen 0 und 0,5 für isotrope Materialien. In diesem Bereich verursacht die Dehnung der Länge eine Stauchung der Breite und Dicke, weil das System versucht, das zusätzliche Volumen in transversaler Richtung durch Verlust in longitudinaler Richtung auszugleichen. $\nu = 0,5$ bedeutet keine Änderung des Volumens und der Körper ist absolut inkompressibel. Bei $0 < \nu < 0,5$ kann das Volumen nur teilweise ausgeglichen werden, und bei $\nu = 0$ hat die transversale Dehnung keinen Einfluss auf die longitudinale Richtung. Eine Poissonzahl von größer als 0,5 kann bei einigen porösen anisotropen Materialien ^[35] beobachtet werden, wenn die Poren bei der Dehnung schließen und dadurch das gesamte Volumen verkleinert wird. Eine negative Poissonzahl ^[36,37] bedeutet eine Zunahme der Dicke bei der Ausdehnung der Länge. Diese Fälle treten eher selten auf und sind in der Regel auf Entfaltungsprozesse zurückzuführen.

Handelt es sich bei dem zu untersuchenden Material um einen zweidimensionalen Körper, Beispielsweise um eine Polymermembran, gilt für die 2D-Scher- und 2D-Dehnmoduln die ähnliche Beziehung:

$$\nu_s = \frac{E_s}{2\mu} - 1 \quad (42)$$

wobei ν_s die 2D-Poissonzahl, E_s und μ die 2D-Dehn- und 2D-Schermoduln sind.

Da in diesem Fall eine Dimension gekürzt wird, beschäftigt sich die 2D-Poissonzahl also mit den Phänomenen der Flächen- statt Volumenexpansion bzw. -kontraktion. Ein positiver Wert von ν_s bedeutet eine Flächenkontraktion in der longitudinalen Richtung bei einer transversalen Dehnung, die gesamte Fläche der Membran bleibt im Fall einer totalen Inkompressibilität konstant und dabei nimmt ν_s den Wert 1 an (Die 3D-Poissonzahl ist im ähnlichen Fall gleich 0,5). Bei $0 < \nu_s < 1$ ist die Flächenzunahme nur teilweise auszugleichen und auch hier ist ein negativer Wert von ν_s für gefaltete Membranen zu beobachten.^[38] Stellt man sich die Membran wie ein zerknittertes Stück Papier vor und zieht man das Stück Papier in die transversale Richtung, wird es aufgrund der Entfaltung auch zur Streckung in die longitudinale Richtung kommen.

2.2.7 Verhalten einer Kapsel im Zentrifugalfeld – Die „Spinning-Capsule“

Die „Spinning-Drop“-Methode ist eine seit einiger Zeit etablierte Methode, um die Grenzflächenspannung und die dehnreologischen Eigenschaften eines Fluids zu untersuchen.^[39-42] Wird ein Tropfen in eine zweite Flüssigkeit gebracht, deren Dichte größer als die des Tropfens ist, resultieren während der Rotation unterschiedliche Zentrifugalkräfte von Tropfen und umgebener Phase. Da die umgebene Phase eine größere spezifische Masse hat, wird sie beim Rotieren stärker nach außen gedrückt. Die inneren Räume entlang der Rotationsachse bleiben somit frei für den anfänglich sphärischen Tropfen. Optisch sieht es so aus, als ob der Tropfen entlang der Rotationsachse lang gezogen wird. Durch die Abweichung von der sphärischen Gestalt vergrößert sich aber zugleich die Grenzfläche des Tropfens, was wiederum energetisch ungünstig ist. Die Tropfengestalt stellt also ein Gleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und Grenzflächenspannung dar. Es gilt nach Untersuchungen von Vonnegut:^[39]

$$\gamma = \frac{-\Delta\rho\omega^2 r_0^3}{4} \quad (43)$$

falls der Tropfen so stark deformiert ist, dass die Länge mindestens 4-mal größer als die Breite des Tropfens ist. In dieser Gleichung bedeutet γ die Grenzflächenspannung, $\Delta\rho$ den Dichteunterschied zwischen den Tropfen- und umgebenen Phasen, ω ist die Rotationswinkelgeschwindigkeit und r_0 der Radius des sphärischen Tropfens.

Wird an der Oberfläche des Tropfens eine elastische Membran gebildet, leistet nicht mehr die Grenzflächenspannung sondern die Elastizität der Membran den Widerstand gegen eine Verzerrung des Tropfens. Mithilfe der analytischen Lösung von Barthès-Biesel^[43] gelingt es – unter der Voraussetzung eines Hookeschen Verhaltens der Kapselmembran – die Verbindung zwischen den elastischen Moduln und den Zentrifugalkräften herzustellen.

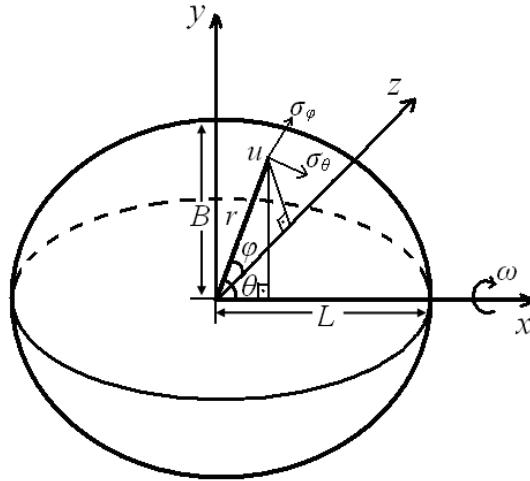


Abb. 17: Die Polarkoordinate zur Darstellung der Tropfengeometrie. Ein beliebiger Punkt u kann durch dessen Abstand zum Koordinatenursprung r und die beiden Winkel θ und φ ausgedrückt werden.

Die Überlegung von Barthès-Biesel beruht darauf, dass der Druckunterschied entlang der Kapselmembran ausschließlich durch das Zentrifugalfeld hervorgerufen wird, der Gravitationseffekt ist vergleichsweise vernachlässigbar klein. In einer Polarkoordinate (r, θ, φ) wird der Nullpunkt dem Schwerpunkt der sphärischen Kapsel gleichgesetzt, ein beliebiger Punkt auf der Kapseloberfläche u kann durch dessen Abstand zum Koordinatenursprung r und die beiden Winkel θ und φ ausgedrückt werden (Abb. 17). Unter Betrachtung der Young-Laplace-Gleichung (Gl. (3)) stellt die Krümmung der Membran eine Funktion des lokalen Druckes dar. Es gilt daher:

$$P_u = \frac{\sigma_\theta}{r_\theta} + \frac{\sigma_\varphi}{r_\varphi} \quad (44)$$

Wobei P_u den Überdruck und r_θ und r_φ die beiden Hauptkrümmungsradien am Punkt u wiedergeben (siehe Abb. 2). σ_θ und σ_φ sind die Zugspannungen am Punkt u in θ - bzw. φ -Richtung.

Der Druck P_u kann ebenfalls durch die Wirkung des Zentrifugalfeldes ausgedrückt werden:

$$P_u = P + \frac{1}{2} \Delta \rho \omega^2 r_0^2 \sin^2 \theta \quad (45)$$

Wobei P den inneren Überdruck der Kapsel an der Rotationsachse darstellt.

Aus Gl. (44) und (45) folgt bei sehr schwacher Deformation der Kapsel:

$$P + \frac{1}{2} \Delta \rho \omega^2 r_0^2 \sin^2 \theta = \frac{\sigma_\theta + \sigma_\varphi}{r_0} \quad (46)$$

da $r_\theta \approx r_\varphi \approx r_0$ ist.

Ferner gilt:^[44]

$$\frac{d}{d\theta} (r_0 \sigma_\varphi \sin \theta) - r_0 \sigma_\varphi \cos \theta = 0 \quad (47)$$

Integration von Gl. (47) liefert beim Einsetzen von Gl. (46):

$$\sigma_\theta = \frac{r_0}{2} P + \frac{1}{8} \Delta \rho \omega^2 r_0^3 \sin^2 \theta \quad (48)$$

bzw.

$$\sigma_\varphi = \frac{r_0}{2} P + \frac{3}{8} \Delta \rho \omega^2 r_0^3 \sin^2 \theta \quad (49)$$

Unter der Voraussetzung des Hookeschen Verhaltens der Kapselmembran ist die Zugspannung σ proportional zur Deformation ε :

$$\sigma_\theta - \nu_s \sigma_\varphi = E_s \varepsilon_\theta \quad (50)$$

bzw.

$$\sigma_\varphi - \nu_s \sigma_\theta = E_s \varepsilon_\varphi \quad (51)$$

Wobei ε_θ und ε_φ die Dehnung in θ - bzw. φ -Richtung, E_s den 2D-Dehnmodul und ν_s die 2D-Poissonzahl wiedergeben. Die Querkontraktion der Membran muss in den beiden Gleichungen berücksichtigt werden, da sich die Dehnung in θ - bzw. φ -Richtung jeweils gegenseitig beeinflussen. Im Fall von $\nu_s = 0$ ist die Dehnung in beiden Richtungen unabhängig voneinander und man erhält dann die lineare Abhängigkeit zwischen σ_θ und ε_θ bzw. σ_φ und ε_φ .

Nun kann aus Gl. (48-51) zum beliebigen Punkt $u(r, \theta, \varphi)$ die Deformation ε zugeordnet werden. Das Problem dabei ist aber, dass der Druck P nicht bekannt ist.

Wird die Auslenkung am Punkt u als Vektor $du(u_r, u_\theta, u_\varphi)$ ausgedrückt, erhält man:

$$\varepsilon_\theta = \frac{du_\theta / d\theta + u_r}{r_0} \quad (52)$$

bzw.

$$\varepsilon_\varphi = \frac{u_\theta \cot \theta + u_r}{r_0} \quad (53)$$

Integration von Gl. (52) und (53) liefert beim Einsetzen der Gl. (48-51):

$$u_\theta = \alpha r_0 (1 + \nu_s) \sin 2\theta / 8 \quad (54)$$

$$u_\varphi = 0 \quad (55)$$

$$u_r = r_0^2 P (1 - \nu_s) / 2E_s - \alpha r_0 (3 - \nu_s) / 8 + \alpha r_0 (5 + \nu_s) \cos^2 \theta / 8 \quad (56)$$

mit der Definition des Verhältnisses zwischen der Zentrifugalkraft und der Zugspannung

$$\alpha = -\Delta\rho \omega^2 r_0^3 / E_s \quad (57)$$

α muss größer als 0 sein, folglich ist $\Delta\rho < 0$, d. h. die Dichte der inneren Phase muss kleiner als die der äußeren Phase sein. Bei sehr kleiner Deformation wird auch die andere notwendige Bedingung erfüllt, dass $\alpha \ll 1$ sein muss.

Weil das gesamte Volumen der Kapsel unabhängig von der Deformation konstant bleibt, also

$$\frac{2\pi}{3} \int_0^\pi (r_0 + u_r)^3 \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{3} r_0^3 \quad (58)$$

folg aus Gl. (56) und (58)

$$P = \alpha E_s / 3r_0 \quad (59)$$

Somit lässt sich das gesamte Profil der deformierten Kapsel berechnen, indem zu jedem Punkt auf der Kapseloberfläche u die Deformation $du(u_r, u_\theta, u_\varphi)$ mittels Gl. (54-56) berechnet wird und zum Vektor $u(r, \theta, \varphi)$ addiert wird.

Nach Einsetzen von Gl. (57) und (59) in Gl. (54-56) ist die Deformation du nur noch eine Funktion von θ , E_s und ν_s , wenn ω vorgegeben ist und r_0 und $\Delta\rho$ durch Volumen- bzw. Dichtemessungen bekannt sind.

Nach Taylor ^[45] kann die Deformation eines Ellipsoids durch das Verhältnis zwischen seinen Lang- und Kurzachsen (L und B in Abb. 17) definiert werden:

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (60)$$

In dem in Abb. 17 dargestellten Polarkoordinatensystem ist L nichts anderes als der Radius r des Punktes $u(r, \theta, \varphi)$ bei $\theta = 0$ und B derselbe bei $\theta = \pi/2$. Also gilt:

$$D = \frac{r_{(\theta=0)} - r_{(\theta=\pi/2)}}{r_{(\theta=0)} + r_{(\theta=\pi/2)}} = \frac{(r_0 + u_{r(\theta=0)}) - (r_0 + u_{r(\theta=\pi/2)})}{(r_0 + u_{r(\theta=0)}) + (r_0 + u_{r(\theta=\pi/2)})} = \frac{u_{r(\theta=0)} - u_{r(\theta=\pi/2)}}{2r_0 + u_{r(\theta=0)} + u_{r(\theta=\pi/2)}} \quad (61)$$

Einsetzen von Gl. (56), (57) und (59) in Gl. (61) liefert:

$$D = -\frac{\Delta\rho\omega^2 r_0^3}{16E_s} (5 + \nu_s) \quad (62)$$

Mit Gl. (62) kann nun das Verhältnis zwischen der Deformation der Kapsel und den beiden noch unbekanntenen Größen E_s und ν_s direkt hergestellt werden. Aus der Diskussion in Kap. 2.2.6 wissen wir, dass E_s und ν_s ebenfalls vom 2D-Schermodul μ abhängig sind. Durch Einsetzen von Gl. (42) in Gl. (62) erhält man letztendlich:

$$E_s = \frac{8\mu}{32m\mu - 1} \quad (63)$$

$$\nu_s = \frac{5 - 32m\mu}{32m\mu - 1} \quad (64)$$

mit

$$m = \frac{D}{-\Delta\rho\omega^2 r_0^3} \quad (65)$$

der aus der Auftragung von D gegen $-\Delta\rho\omega^2 r_0^3$ ermittelt werden kann.

Es muss beachtet werden, dass die analytische Lösung von Barthès-Biesel nur unter der Voraussetzung einer sehr kleinen Deformation gültig ist. Bei größeren Deformationen müssen Gl. (52) und (53) numerisch integriert werden, und man erhält deutliche Abweichungen zu den mit Gl. (62) erhaltenen Ergebnissen (Abb. 18).

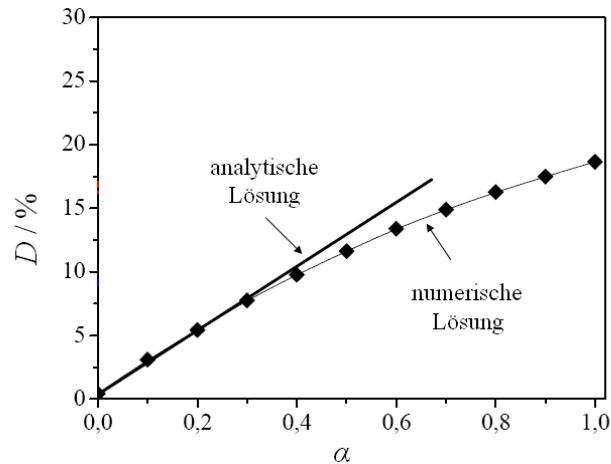


Abb. 18: Vergleich zwischen der analytischen Berechnung von Barthès-Biesel^[43] und numerischen Berechnung von Dhenin.^[46] Bei größeren Deformationen weicht die Kurve von D deutlich vom linearen Verlauf ab.

2.3 Bildung eines ultradünnen Polymerfilms an Phasengrenzen

2.3.1 Prinzip der Grenzflächenpolymerisation

Ultradünne Polymerfilme finden heutzutage immer mehr Anwendungen in Technik, Medizin und Biologie.^[47-49] Ein Polymerfilm kann z. B. durch die Selbstorganisation der Monomere an der Grenzfläche gebildet werden.^[47,50] Derartige Filme sind durch Wasserstoffbrückenbindungen, Coulombsche Kräfte, Verschlaufungen (Entanglements) oder andere physikalische oder mechanische Wechselwirkungen zwischen Monomeren stabilisiert. Als Beispiel kann die Zellmembran von Menschen und Tieren herangezogen werden, die durch parallele Anordnung einer Lipid-Doppelschicht entsteht. Da diese Art der Wechselwirkungen generell sehr schwach ist, besitzen die Filme häufig eine sehr kleine Elastizität. Ein anderes Merkmal dieser Membranen ist, dass sie neben elastischen auch viskose Eigenschaften besitzen. Die Ursache dafür ist, dass die Vernetzung nur temporär ist.^[20] Je nach Stärke der thermischen Bewegungen kann die Verbindung mit einem bestimmten Molekül gebrochen und mit einem anderen Molekül wieder hergestellt werden. Bei äußerer mechanischer Beanspruchung wird am Anfang aufgrund der Verzerrung der Bindungen eine Spannung in der Membran aufgebaut, diese nunmehr ungünstigen Bindungen lösen sich aber ständig mit der Zeit auf und neue spannungslose Bindungen werden neu geknüpft. Die Membran verliert somit an Spannung und verhält sich wie eine viskose Flüssigkeit.

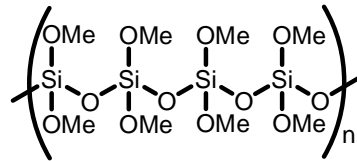
Der andere Weg um einen Polymerfilm zu bilden, ist die chemische Reaktion. Diese Art der Vernetzung ist im Gegensatz zum oben beschriebenen Fall permanent, weil die durch chemische Reaktionen gebildeten kovalenten Bindungen zwischen Monomeren spezifisch sind. D. h. wenn ein Molekül schon mit einem anderen verbunden ist, kann es seinen Bindungspartner nicht mehr austauschen. Die aufgebaute Spannung bei der Einwirkung äußerer Kräfte kann somit nicht mehr abgebaut werden und das Netzwerk verhält sich ideal elastisch. Da die kovalenten Bindungen im Vergleich zu den physikalischen und mechanischen viel stärker sind, besitzt diese Art der Membranen sehr oft eine hohe Elastizität.^[20]

Um eine derartige, chemisch vernetzte Membran herzustellen, kann die „Grenzflächenpolymerisation“ angewendet werden. Die Polymerisation geht von einem Monomer und einem Vernetzer aus, die miteinander reagieren können, jedoch nicht mit sich selbst polymerisieren. Werden die zwei Komponenten separat in zwei nichtmischbaren Phasen gelöst und eine Kontaktschicht zwischen den beiden Phasen gebildet, kann die Polymerisation an der Grenzfläche stattfinden. Um Nebenreaktionen in den Bulk-Phasen zu vermeiden und somit die Bildung einer monoschichtigen Polymere Membran an der Grenzfläche zu garantieren, dürfen die Monomere und die Vernetzer nicht über die Grenzflächen hinaus in die andere Phase diffundieren und in Kontakt mit ihren Reaktionspartnern kommen. D. h. sie sind nur in einer Phase löslich. Neben diesen Grundvoraussetzungen kann die Grenzflächenpolymerisation dadurch begünstigt werden, dass die zur Reaktion beitragenden Moleküle grenzflächenaktiv sind. Durch die spontane Anreicherung der Reagenzien an der Grenzfläche steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und die unerwünschte Diffusion von der Grenzfläche in die Bulk-Phase wird unterdrückt.

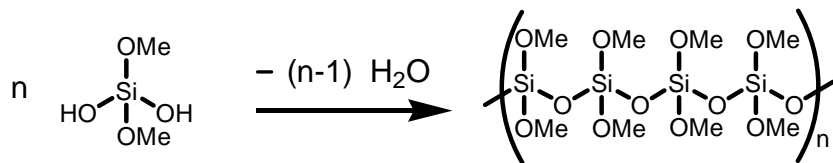
Es wird je nach Reaktionstyp zwischen kationischen, anionischen und radikalischen Polymerisationen unterschieden, oder es wird von Polykondensationen gesprochen, wenn durch Reaktionen zwischen beiden Monomeren kleine einfach gebaute Moleküle (meist Wasser) abgespalten werden.

2.3.2 Polyorganosiloxane und ihre Synthese^[51]

Polyorganosiloxane ähneln in ihrer Struktur organisch modifiziertem Quarz (Strukturformel $(\text{SiO}_2)_n$). Sie bestehen aus einem Gerüst, das abwechselnd aus Silicium und Sauerstoff aufgebaut ist. Dieses Gerüst kann durch organische Gruppen verschiedenartig abgewandelt werden.^[52] Beispielsweise wird von Polydimethylsiloxan gesprochen, wenn an jedem Siliciumatom zwei Si—O-Bindungen durch zwei MeO-Gruppen substituiert werden:



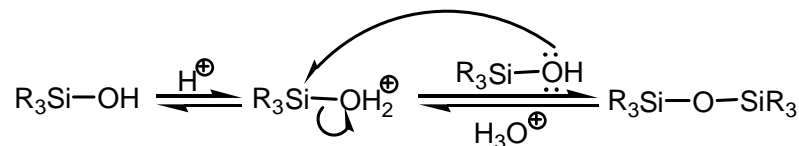
Die Bildung von Polyorganosiloxanen erfolgt meistens durch die Polykondensation aus Organosilanolen unter Abspaltung von Wasser. Beispielsweise wird Polydimethylsiloxan aus Dimethylsilandiol gebildet gemäß



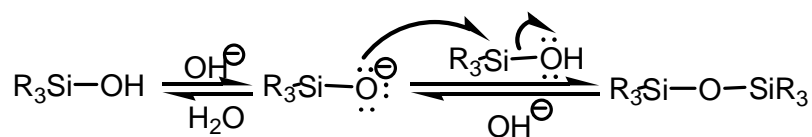
Die Polymerisation der Silanole läuft in den meisten Fällen spontan schon bei Raumtemperatur ab. Die treibende Kraft für diese Reaktion ist die Bildung der Si—O—Si Bindungen, die durch mesomere Resonanzstrukturen besonders stabilisiert sind.

Unter sauren oder basischen Bedingungen lässt sich die Polykondensation noch beschleunigen, die Reaktionsmechanismen sehen wie folgt aus:

Saure Katalyse der Kondensation

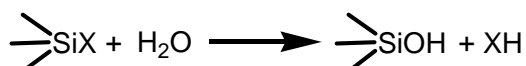


Die Hydroxylgruppe wird protoniert und somit zu einer leichten Abgangsgruppe für einen nukleophilen Angriff gemacht. Das freie Elektronenpaar aus der Hydroxylgruppe eines anderen nicht protonierten Silanol-Molekül addiert sich an das Silicium-Atom. Über einen pentakoordinierten Übergangszustand und anschließende Abspaltung eines $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ions wird schließlich das Siloxan gebildet.

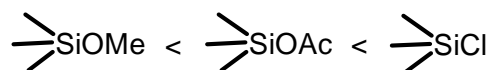
Basische Katalyse der Kondensation^[53]

Bei diesem Mechanismus spielt die Acidität des Protons der Silanolverbindung eine wichtige Rolle. Im ersten Schritt wird das leicht saure Silanol deprotoniert. Das entstandene Silanolat ist ein sehr gutes Nukleophil. Dieses greift dann ein weiteres Silanolmolekül an und unter Abspaltung eines Hydroxyl-Ions wird das Siloxan gebildet.

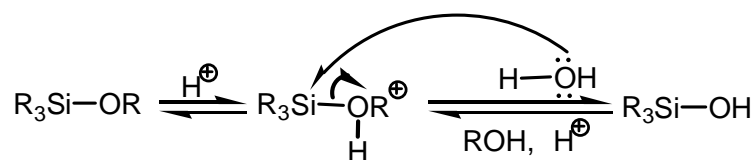
Da Silanole unter milden Bedingungen sehr leicht polymerisieren, ist die Handhabung dieser Monomerbausteine nicht einfach. Die reaktiven OH-Gruppen können jedoch durch andere funktionellen Gruppen substituiert werden und somit eine vorzeitige Polymerisation verhindern. Die geeigneten Substituenten sind z. B. MeO, AcO oder Cl. Es ist zu beachten, dass auch diese Monomere nur in einigen organischen Lösungsmitteln stabil sind, beim Kontakt mit Wassermolekülen können sie gemäß



hydrolysieren. Die Reihenfolge der Hydrolyseempfindlichkeit lautet:

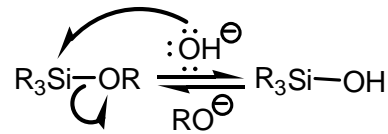


Wie die Polykondensationsreaktion der Silanole zu Siloxan kann die Hydrolyse der Silanol-Derivate ebenfalls durch Säure (gilt nicht für Chlorsilan) und Base katalysiert werden.

Saure Katalyse der Hydrolyse

Die Reaktion verläuft analog zur sauer katalysierten Kondensation ebenfalls über eine nukleophile Substitution. Zuerst wird die Alkoxygruppe durch Protonierung zu einer guten Abgangsgruppe gemacht und dann durch Wassermoleküle substituiert.

Es ist zu erwähnen, dass nur mäßige bis starke Nukleophile wie Alkoxy- oder Acetatgruppen in der Lage sind, die dissoziierten Protonen abzufangen. Die Abspaltung schwach nukleophiler Gruppen (z. B. Halogenide) ist unter dieser Bedingung nicht begünstigt.

Basische Katalyse der Hydrolyse

Auch hierbei handelt es sich um eine nukleophile Substitution. Die Alkoxygruppe wird durch die Hydroxygruppe substituiert. Auch Acetate und Halogenide können auf diese Weise substituiert werden.

2.3.3 Polyacrylamide und ihre Synthese

Polyacrylamide (PAAm) zählen zur Familie nichtionischer, leicht wasserlöslicher, synthetischer Polymere.^[26] Aufgrund ihrer speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften finden Polyacrylamide in der Technik vielseitig Anwendung, z. B. in der Abwasserbehandlung oder der tertiären Ölförderung.^[54-57] In vernetzter Gelform können Polyacrylamide in Wasser stark quellen, sie werden häufig als Trägermaterialien in der Gelchromatographie und der Elektrophorese verwendet.^[58,59]

Die Synthese von Polyacrylamiden basiert auf der radikalischen Kettenreaktion von Acrylamiden. Als Radikalstarter wird z. B. Kalium- oder Ammoniumpersulfat mit Tetramethylethyldiamin (TEMED) verwendet.^[58] Die Abbruchreaktion kann mit Natriumformiat reguliert werden, so dass sich durch die Variation der Konzentration von Natriumformiat die Molmasse und die Polydispersität der Polyacrylamide kontrollieren lassen.^[60,61]

Bei der Homopolymerisation von Acrylamid (AAm) werden lineare Polymere synthetisiert, aus denen nur temporäre Netzwerke durch mechanische Verschlaufung einzelner Polymerstränge gebildet werden können. Um chemisch vernetzte Netzwerke zu erhalten, kann das Comonomer *N,N'*-Methyldiacrylamid, das eine Brücke zwischen den Polymersträngen herstellen kann, zur Reaktionsmischung hinzugegeben werden.^[62] Jedoch sind die durch diese Eintopfreaktion erhaltenen Gele meist inhomogen.^[63] Als Alternative können die Brücken auch nachträglich an die funktionellen Seitengruppen der linearen Polymere aufgebaut werden. Allerdings sind die Seitengruppen von Polyacrylamid, die Amidgruppen, chemisch inert und zu den Weiterreaktionen nicht geeignet. Um dieses Problem zu lösen, kann eine Copolymerisation aus Acrylamid und *N*-(3-Aminopropyl)methacrylamid (NAPMAAm)

durchgeführt werden, wobei das Polymer durch die reaktiven Amin-Seitengruppen funktionalisiert wird (Abb. 19).^[26]

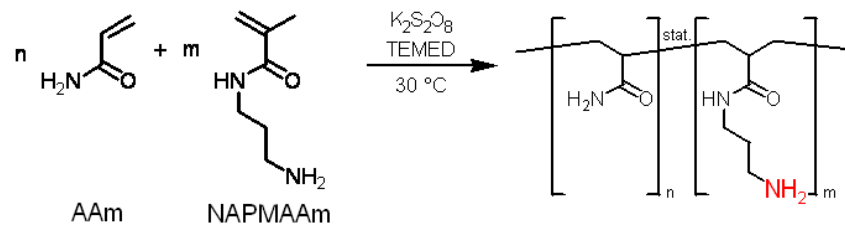


Abb. 19: Reaktionsschema der Copolymerisation aus AAm und NAPMAAm. Es wird ein lineares Copolymer mit statistischer Verteilung beider Monomere gebildet.

Nun kann das lineare Polymer problemlos vernetzt werden, indem ein bifunktionelles Aldehyd (z. B. Glutaraldehyd ^[26]) oder Säurechlorid (z. B. Sebacinsäuredichlorid oder Terephthalsäuredichlorid) verwendet wird (Abb. 20).

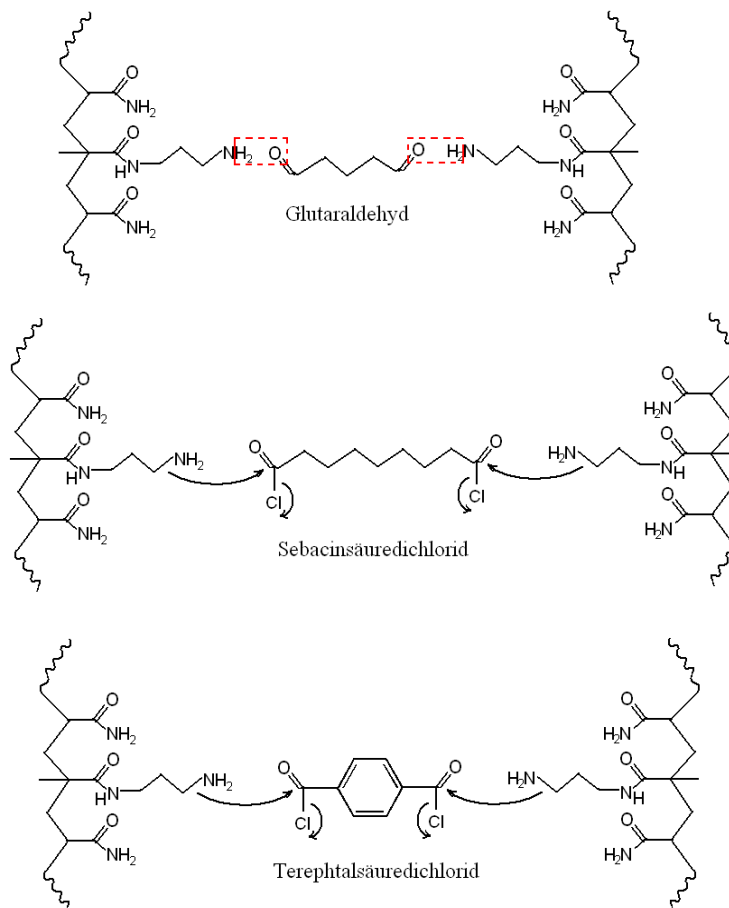


Abb. 20: Reaktionsschema der Vernetzungsreaktion von linearem Polyacrylamid mit bifunktionellen Aldehyden und Säurechloriden.

Alle drei Reaktionen laufen nach dem Prinzip der nukleophilen Addition ab. Zuerst greift das freie Elektronenpaar der Amingruppe den Carbonylkohlenstoff des Aldehyds oder

Säurechlorids an. Nach der Protonierung des Carbonylsauerstoffs und Deprotonierung des Aminstickstoffs folgt Eliminierung von Wasser. Für den Aldehyd führt dies zur Bildung der Imingruppe, für das Säurechlorid wird nach der Abspaltung vom Chlorid-Anion und Proton eine Peptidbindung gebildet.

2.3.4 Bildung und Struktur zweidimensionaler Netzwerke

In den letzten beiden Kapiteln wurden die theoretischen Grundlagen zur Netzwerkbildung aus Polysiloxan und aus Polyacrylamid diskutiert. Um daraus ein zweidimensionales Netzwerk zu machen, kann die Grenzflächenpolymerisation angewendet werden, die in Kap. 2.3.1 beschrieben wurde. Die Monomere und die Vernetzer werden zunächst separat in zwei nichtmischbaren Phasen (meist Wasser und Öl) gelöst. Anschließend werden die zwei Phasen in Kontakt gebracht. Für die Vernetzung von Silan zu Polysiloxan agieren die Wassermoleküle als Vernetzer, daher werden öllösliche Silane mit langen Kohlenwasserstoffketten, z. B. die C18-kettige Octadecylgruppe, verwendet. Ob die Polymerisation zur Bildung einer chemisch vernetzten Membran führt, hängt außerdem von der Anzahl der funktionellen Gruppen des Silans ab. Mono- bzw. bifunktionelle Silane sind nur in der Lage, Dimere bzw. lineare Polymere zu bilden, die statt chemisch nur mechanisch vernetzbar sind. Die geeigneten Monomere sind trifunktionalisierte Silane wie z. B. das Octadecyltrichlorsilan (OTS),^[24] das unter Abspaltung von Chlorid-Anionen an der Grenzfläche Wasser/Öl ein planares Netzwerk mit einer hoch geordneten Struktur bildet (Abb. 21).

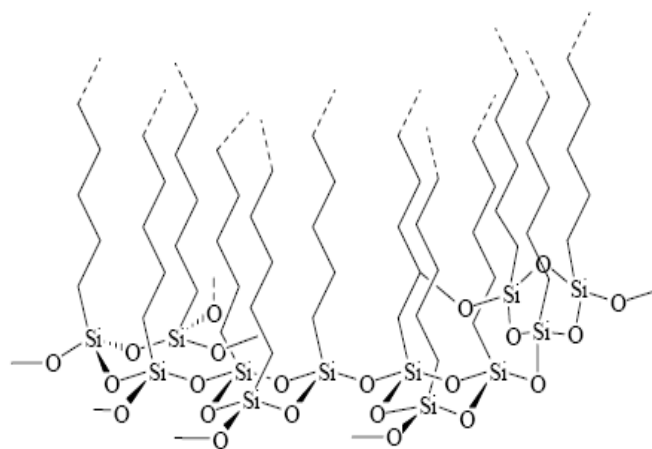
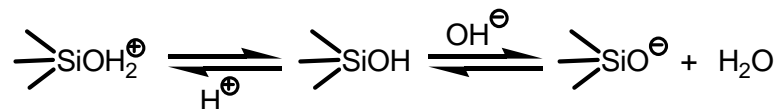


Abb. 21: Möglicher Strukturausschnitt eines aus trifunktionellen Silanen gebildeten Polyalkylsiloxanfilms.^[64]

Die guten Chlorid-Abgangsgruppen garantieren eine schnelle spontane Hydrolyse von OTS unter milden Bedingungen, und die langen (aber nicht zu langen) Kohlenwasserstoffketten verleihen einerseits den OTS-Molekülen hohe Grenzflächenaktivität, die zur schnellen Reaktion an der Grenzfläche führt, andererseits schirmen sie effektiv die überschüssigen OTS-Moleküle aus der Ölphase ab, so dass ein echtes monoschichtiges 2D-Netzwerk gebildet wird.

Die von Linden et al. ^[65] durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der gebildete Film bei pH-Werten unterhalb von 3 positiv und bei einem pH-Wert oberhalb von 12 negativ geladen ist. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass es trotz hoher Polymerisationsfähigkeit der Silanol-Einheiten viele freie Hydroxylgruppen in dem Film gibt. Denn die Hydroxylgruppen lassen sich leicht im sauren protonieren und im alkalischen deprotonieren:



Außerdem beobachteten sie noch einen Strukturunterschied der Filme bei verschiedenen pH-Werten mittels Fluoreszenzmikroskopie. ^[65] Unterhalb von pH = 4 wird eine dichte Gelstruktur gebildet und bei sehr hohen pH-Werten (> 12) führt die Polymerisation eher zu einer flockenartigen statt zu einer gelartigen Struktur. Der Film wird spröde und leicht zerbrechlich.

Im Gegensatz zu der Vernetzung von Polysiloxanen werden für die Polymerisation von linearen Polyacrylamiden öllösliche Vernetzer verwendet. Die gute Wasserlöslichkeit des linearen Polymers ist der Grund für den Einsatz von öllöslichen Säurechloriden. Zur chemischen Vernetzung muss auch hier der vernetzte Stoff mindestens drei funktionellen Gruppen aufweisen, was aufgrund der Kettenlänge von PAAm garantiert wird. Man erhält am Ende im Gegensatz zum Polysiloxanfilm ein ungeordnetes (amorphes) Netzwerk (Abb. 22).

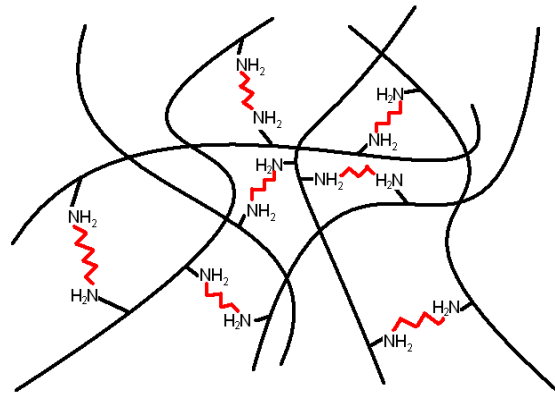


Abb. 22: Schematische Darstellung der Netzwerkstruktur eines Polyacrylamid-Netzwerks.

Aufgrund der vielfältigen Konformationsmöglichkeiten des Polymerrückgrats und der niedrigen Energie zur Veränderung der Konformation ist diese Netzwerkstruktur viel flexibler als die der Polysiloxane. Man erhält hier ein kautschukelastisches Netzwerk.

Ein Nachteil der Synthese der Membran ist, dass das lineare PAAm nicht grenzflächenaktiv ist. Es wird daher eine relativ hohe Konzentration benötigt, damit die Vernetzungsreaktion stattfindet. Auch die Säurechloride (als Vernetzer) können ihre Funktion verlieren, wenn sie statt auf PAAm- zuerst auf Wassermoleküle treffen und somit zu Carbonsäuren hydrolysieren.

Ähnlich wie Polysiloxanfilme, die noch viele freie Silanolgruppen enthalten, müssen die Polyacrylamidfilme auch nach der Vernetzung viele freie Aminogruppen besitzen. Der Unterschied zu den Silanolen ist, dass Amine zwar unter sauren oder neutralen Bedingungen protoniert werden können (positive Ladung des Films), aber in Basen elektrisch neutral sind, weil sie im Gegensatz zu den Silanolen nicht deprotoniert werden können.

2.3.5 Charakterisierung der Polymerfilme – die Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie ist eine der gängigsten Methoden zur Bestimmung der Kristallstruktur von Festkörpern. Dabei wird die Probe mit energiereichen Elektronen beschossen, deren Wellenlänge in Bereich der Gitterlänge des Festkörpers liegt. Somit werden die eingestrahlten Wellen gebeugt und die Intensität des reflektierten Strahls ist abhängig davon, ob und wie stark die reflektierten Wellen konstruktiv oder destruktiv miteinander interferieren.^[29]

Gehen die Wellen von der gleichen Quelle aus, ist ihre Phase nur abhängig von der Länge des zurückgelegten Weges. In Abb. 23a) wird ein kubisch primitives Gitter mit der

Gitterkonstante d dargestellt. Treffen die Röntgenstrahlungen mit dem Winkel θ auf die erste und zweite Gitterebene, ist die Wegdifferenz zwischen den reflektierten Strahlungen gleich $2d \cdot \sin\theta$. Sollten die reflektierten Wellen konstruktiv interferieren und somit zu einem Maximum des detektierten Signals führen, müssen sie die gleiche Phase besitzen, d. h. deren Wegdifferenz ist genau gleich der Wellenlänge λ des Röntgenstrahls oder dem ganzzahligen Vielfachen davon:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (66)$$

Diese Beziehung ist unter dem Namen „Braggsche Gleichung“ bekannt. Daraus lässt sich die Gitterkonstante d berechnen, indem der Winkel θ bei Intensitätsmaxima gemessen werden.

Mit der Röntgenreflektometrie kann in ähnlicher Weise auch die Dicke einer ultradünnen Schicht, z. B. eines Polymerfilms bestimmt werden (Abb. 23b)).^[66-70] Hierbei treffen die Röntgenstrahlen auf die Oberfläche des Dünnsfilms (Phase I) und dessen Grenzfläche zur Substratphase (Phase II) und werden reflektiert. Die Schichtdicke des Dünnsfilms d spielt die gleiche Rolle wie die Gitterkonstante eines Kristallgitters und kann somit auch aus winkelabhängigen Messungen der Reflektionsintensität ermittelt werden. Es muss jedoch noch berücksichtigt werden, dass die Strahlen in Phase I gebrochen werden können und dementsprechend müssen die tatsächlich zurückgelegten Wege der Strahlen korrigiert werden. Die Brechung und Reflexion an Phasengrenzen sind in erster Linie auf die Elektronendichte- und daraus resultierenden Polarisationsunterschiede zurückzuführen. Mit dieser Messmethode gelingt es somit, durch Anpassung des Intensitätsprofils der Reflexion an geeigneten Modellen, das Elektronendichteprofil der Probe in vertikaler Richtung darzustellen.^[71]

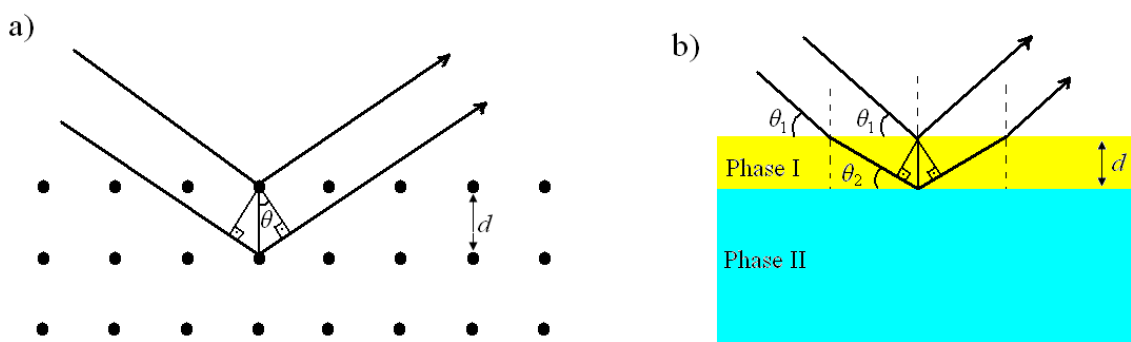


Abb. 23: Einstrahl und Reflexion des Röntgenstrahls an a) Kristallgitter; b) Phasengrenze.^[67]

2.4 Elektrisch schaltbare Kapseln

In Kapitel 2.3 wurde die theoretische Grundlage für die Bildung einer planaren Polymermembran an der Grenzfläche Wasser/Öl dargestellt. Wird die Synthese an gekrümmten Flächen (z. B. Tropfen) durchgeführt, erhält man infolge der Grenzflächenpolymerisation letztendlich eine Kapsel. Mikrokapseln dieser Art können in der Technik und Medizin vielseitig angewendet werden.^[4-7] Beispielsweise könnten sie als elektrische Sensoren eingesetzt werden, wenn die Kapseln im elektrischen Feld reversibel deformierbar sind.^[72-74] Da die Kapseln aus zwei Hauptkomponenten – der wässrigen Volumenphase und der Polymerhülle – bestehen, wird in diesem Kapitel das Deformationsverhalten der beiden Komponenten im elektrischen Feld parallel diskutiert.

2.4.1 Deformation eines Tropfens im elektrischen Feld^[75]

Elektrisch neutrale Flüssigkeiten lassen sich im elektrischen Feld deformieren und bewegen. Dieses Phänomen ist schon seit langem bekannt. Einige Wissenschaftler haben beobachten können, dass ein in einer äußeren Flüssigkeit suspendierter, sphärischer Tropfen entlang der elektrischen Feldlinie zu einem prolaten Ellipsoid deformierte.^[76,77] In anderen Fällen wurden Tropfen beobachtet, die ein oblates Ellipsoid bildeten.^[78,79] Zur Erklärung dieser Phänomene entwickelte Taylor 1966 eine Theorie mit der Annahme, dass die beiden Flüssigkeiten als dielektrische Leiter mit Ohmschem Widerstand behandelt werden können.^[80]

Die im Ruhezustand neutrale Grenzfläche zwischen dem Tropfen und der Umgebung wird durch Leitungsprozesse aufgeladen. Die Grenzflächenladungsdichte ρ_E ist gegeben durch

$$\rho_E = 3\varepsilon_0 E_0 \cos \theta \left(\frac{\varepsilon_a H - \varepsilon_i}{2 + H} \right) \quad (67)$$

wobei ε_0 , ε_i und ε_a die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums, der inneren Phase und der äußeren Phase sind. E_0 ist die Feldstärke, $H = \sigma_i/\sigma_a$ beschreibt das Leitfähigkeitsverhältnis zwischen äußerer und innerer Phase und der Winkel θ bestimmt die Ortskoordinate (Abb. 24).

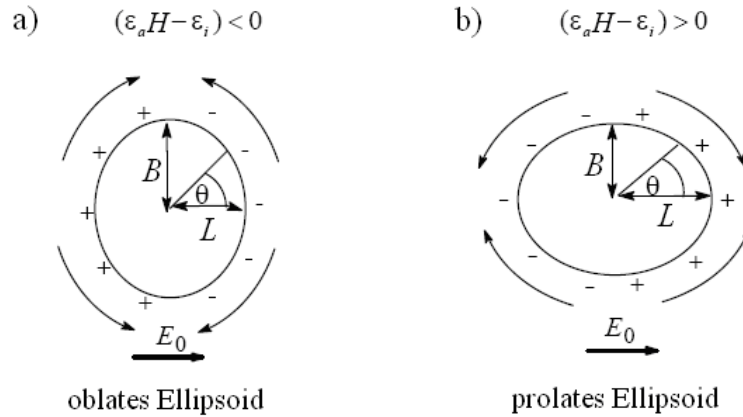


Abb. 24: Ladungsverteilung eines suspendierten Tropfens im elektrischen Feld E_0 .^[81]

Wenn die innere Phase wesentlich besser leitet als die äußere Phase, ist der Ausdruck $\epsilon_a H - \epsilon_i$ größer als 0, der Tropfen deformiert zu einem prolates Ellipsoid; entsprechend bildet sich ein oblates Ellipsoid, wenn die innere Phase wesentlich schlechter leitet. Für die Beschreibung der Deformationsstärke wird das Verhältnis zwischen den beiden Radien L (parallel zur Feldlinie) und B (vertikal zur Feldlinie) des Ellipsoids ermittelt. Die Deformation D kann in gleicher Weise wie für den Spinning-Drop durch Gl. (60) definiert werden.

Ähnlich wie die Zentrifugalkräfte, die für die Deformation eines Spinning-Drops sorgen, sind die dielektrischen Kräfte, welche proportional zur quadratischen Feldstärke E_0 sind, für die Deformation eines sphärischen Tropfens im elektrischen Feld verantwortlich. Dabei werden die Moleküle mit höherer Dielektrizitätskonstante leichter polarisiert, und durch die Ausrichtung der induzierten und permanenten Dipole entlang der Feldlinie tritt eine makroskopische Deformation des Tropfens auf. Die Grenzflächenspannung γ wirkt der Deformation erneut entgegen. Es gilt daher:

$$D = k \frac{\epsilon_0 \epsilon_a r_0}{\gamma} E_0^2 \quad (68)$$

wobei r_0 der Tropfenradius im sphärischen Zustand ist.

Für die Ermittlung der Konstanten k wurden bereits mehrere Modelle entwickelt. O’Konski und Thacher^[82] (1953) sowie Allan und Mason^[83] (1962) schlugen vor, dass sich k durch das Permittivitätsverhältnis $S = \epsilon_i/\epsilon_a$ beschreiben lässt (OTAM-Theorie):

$$k = \frac{9(S-1)^2}{16(S+2)^2} \quad (69)$$

Taylor führte zusätzlich das Leitfähigkeitsverhältnis H und das Viskositätsverhältnis $M = \eta_i/\eta_a$ ein.^[80] Er erhielt

$$k = \frac{9}{16(H+2)^2} \left[1 + H^2 - 2S + \frac{3}{5}(H-S) \frac{2+3M}{1+M} \right] \quad (70)$$

Die Gleichungen (31) und (32) liefern den gleichen Extremwert $k = 9/16$, wenn S bzw. H unendlich groß sind.

Die beiden zuvor beschriebenen Modelle basieren auf der Elektrohydrodynamik der Flüssigkeit und eignen sich nur für die Beschreibung kleiner Tropfendeformation. Bei sehr hoher Feldstärke kann die Grenzflächenspannung den elektrisch induzierten, mechanischen Kräften nicht mehr standhalten und der Tropfen zerplatzt elektrohydrodynamisch.^[84,85] Zur Ergänzung und Verbesserung der Taylor- und der OTAM-Theorie wurden elektrokinetische Modelle entwickelt, die Torza et. al 1971 als die ersten erwähnten.^[86] Baygents und Saville fanden 1989 heraus, dass das OTAM-Modell und das Taylor-Modell nur die Extremfälle $\kappa_{i,a}r_0 \rightarrow 0$ bzw. $\kappa_{i,a}r_0 \rightarrow \infty$ darstellen, wobei $\kappa_{i,a}$ der Debye-Parameter ist.^[87] Sie entwickelten ein neues Modell, das eine allgemeine Beschreibung der Tropfendeformation im homogenen, elektrischen Feld umfasst.^[88] Allerdings gilt dies nur unter der Voraussetzung, dass die Grenzfläche des Tropfens vor dem Einschalten des elektrischen Feldes nicht geladen ist.

Für das Deformationsverhalten vom hängenden Tropfen gilt laut Larrondo und Manley^[89] bei schwacher Deformation ebenfalls die Theorie von Taylor, wenn der Tropfen zu Beginn eine hemisphärische Gestalt besitzt. Basaran et. al^[90,91] entwickelte numerische Ansätze, um das Deformationsverhalten und die Oberflächenladungsdichte eines hängenden bzw. liegenden Tropfens beliebiger Gestalt zu bestimmen. Er fand heraus, dass die Ladungsdichte an der Tropfenspitze stets am größten ist.

Kang et. al^[92,93] entwickelten ein Modell der Elektrohydrodynamik eines sphärischen Tropfens, indem sie die dielektrophoretische Migrationsgeschwindigkeit der Tropfen, die Geschwindigkeitsverteilung der Strömung an der Tropfengrenzfläche und das so genannte „chaotische Verhalten des Strömungsfeldes“ untersuchten. Auf weitere Details wird hier nicht mehr eingegangen.

2.4.2 Deformation eines Polymergels im elektrischen Feld^[94]

Das Verhalten von Polymergelen im elektrischen Feld ist aufgrund der Unterschiede in Aufbau und Struktur vielfältig. Es gibt daher keine allgemeine Gleichung, die die Deformation und Bewegung eines beliebigen Polymergels beschreibt. Je nach Zusammensetzungen und Geometrien können die Polymergele im elektrischen Feld quellen, schrumpfen oder gebeugt werden.^[95-99] Eine Zusammenfassung unterschiedlicher Erscheinungen von Polymergelen im elektrischen Feld hat Zrínyi et. al. erstellt.^[94] Er teilt sie in folgende Gruppen ein:

- Kollaps eines Gels im elektrischen Feld
- elektrochemische Reaktion
- elektrisch aktivierte Komplexbildung
- ionische Polymer-Metall-Wechselwirkung
- Elektrostriktion
- Elektrorheologische Effekte (Dielektrophorese)
- Elektrophoretische Effekte

Die ersten vier Gruppen treffen nur für die Polymere zu, welche ionische Gruppen enthalten. Die Deformation tritt in Form einer Volumenänderung auf, die durch die Diffusion von Ionen hervorgerufen wird und in den meisten Fällen nur langsam verläuft. Die Diffusion ist eine Folge der Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Elektroden, die nicht nur in Form elektrostatischer Anziehungs- und Abstoßungskräfte auftreten, sondern auch aufgrund einer elektrochemischen Reaktion oder Komplexbildung zustande kommen können.

Eine kontrollierbare Deformation der Polymergele ist daher realisierbar, indem man die elektrische Feldstärke ändert oder die elektrochemische Reaktion und Komplexbildung steuert. Bei der elektrochemischen Reaktion spielt oft der pH-Wert eine wichtige Rolle. Mit Zusätzen entgegengesetzt geladener Tensid-Moleküle kann aufgrund der Bindung der Tensid-Moleküle an der geladenen Seite des Polymergels eine lokale anisotrope Schrumpfung oder Quellung erzeugt werden.^[100] Nach diesem Prinzip haben Osada et al. einen „kriechenden Wurm“ aus intelligenten Polymergelen entwickeln können, der sich in einem alternierenden elektrischen Feld aufgrund der selektiven Adsorption und Desorption von Tensid-Molekülen fortbewegen kann.^[101]

Die letzten drei Gruppen charakterisieren gänzlich andere Mechanismen. In diesen Fällen ist eine permanente Ladung des Polymergels nicht erforderlich, das Volumen wird nicht signifikant geändert und die elektrisch induzierten Effekte treten schneller ein.

Elektrostriktion und Dielektrophorese sind die Folgen der Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld und den Dipolen des Polymergels. Die Wechselwirkung ist proportional zur quadratischen Feldstärke und unabhängig von der Feldrichtung. Für den Fall der Elektrostriktion kann die Spannung σ_E durch

$$\sigma_E = \chi \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2 \quad (71)$$

beschrieben werden, wobei ε_0 die Permittivität des Vakuums, χ die elektrische Suszeptibilität und E die elektrische Feldstärke wiedergibt.

Die dielektrophoretische Kraft ist gegeben durch

$$F_{DEP} = 2\pi \cdot \varepsilon_1 \cdot R^3 \cdot K \cdot \nabla E^2 \quad (72)$$

Dabei ist ε_1 die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, R der Radius der kolloidalen Partikel, K die Clausius-Mossotti-Funktion und ∇ der Operator des Gradienten. Die Clausius-Mossotti-Funktion ist ein Maß für die Stärke der effektiven Polarisation eines sphärischen Partikels mit der Dielektrizitätskonstante ε_2 gemäß

$$K = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) \quad (73)$$

Elektrophorese beschreibt die translatorische Bewegung von geladenen Teilchen im elektrischen Feld. Die Ladung kann permanent in den Teilchen vorhanden sein oder erst durch die elektrische Spannung induziert werden. Die elektrophoretische Kraft ist proportional zur Ladung der Teilchen und der Feldstärke. Es gilt:

$$F_{EP} = q \cdot E \quad (74)$$

wobei q die elektrische Ladung der Teilchen ist.

2.5 „Selbst-pulsierende“ Kapseln

Reagiert eine Kapsel reversibel in Form einer Gestaltänderung auf die elektrische Stimulation, kann durch periodisches Ein- und Ausschalten des elektrischen Feldes die Kapsel in eine zyklische Bewegung versetzt werden, so dass sie wie ein künstliches Herz pulsiert. Ändert sich die Form der Kapsel auch infolge der anderen Reize, Beispielsweise Temperatur- oder

pH-Schwankungen, erzielt man den gleichen Effekt. Eigentlich ist die Herstellung einer absolut „selbst-pulsierenden Kapsel“ nicht realisierbar, da schließlich aufgrund der Hauptsätze der Thermodynamik kein Perpetuum mobile existiert. Ein sogenanntes „Schein-Perpetuum mobile“ könnte jedoch von technischer Bedeutung sein, wenn es die kleinsten natürlichen Änderungen der Umgebung – z. B. die stets vorhandenen geringen Druck- und Temperaturschwankungen der Atmosphäre – effektiv zur Umwandlung in die kinetische Energie nutzen kann.^[102] In diesem Kapitel präsentieren wir eine Reaktion bei der der pH-Wert in einem geschlossenen System – statt konstant zu bleiben – ständig oszilliert. Diese pH-Oszillation soll für die Herstellung einer „selbst-pulsierenden“ Kapsel“ genutzt werden.

2.5.1 Chemische Oszillation – Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Wenn man die Thermodynamik einer gewöhnlichen chemischen Reaktion betrachtet, streben die Edukte stets den energetisch günstigeren Zustand an – den Zustand der Produkte oder den Gleichgewichtszustand. Die zeitliche Änderung der Konzentration der Edukte bzw. der Produkte, worin Informationen über die Reaktionskinetik inbegriffen sind, zeigt normalerweise einen einseitigen kontinuierlichen Verlauf an, wobei die Konzentration der Edukte stets abnimmt während immer mehr Produkte gebildet werden. Doch es gibt genügend Gegenbeispiele aus der experimentellen Praxis der Chemiker und Biologen, die zeigen, dass chemische Systeme im zeitlichen Verhalten von dieser Norm wesentlich abweichen können. Eine der interessantesten dieser Abweichungen ist in einigen chemischen und physikalisch-chemischen Systemen zu beobachten, die spontan oszillatorisch reagieren.^[103]

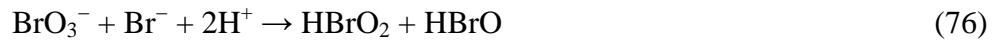
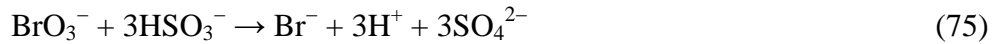
Die wohl bekannteste oszillierende chemische Reaktion wurde um 1950 von dem sowjetischen Chemiker B. P. Belousov entdeckt.^[104] Als er versuchte, Zitronensäure mit Bromat in Gegenwart von Ce^{4+} zu oxidieren, beobachtete er ein regelmäßiges Verschwinden und Wiederauftauchen der gelben Farbe des Ce^{4+} -Ions in dem homogenen Reaktionsgemisch.^[105] Seine Entdeckung wurde allerdings aufgrund des Verstoßes gegen den damaligen Stand der Kenntnisse über die Thermodynamik als völlig „unwahrscheinlich“ und „unerklärlich“ eingestuft. Nur eine kleine Gruppe von Wissenschaftlern, darunter der ebenfalls sowjetische Wissenschaftler A. M. Zhabotinsky, erkannte die Bedeutung der Reaktion für das Verständnis chemischer und biologischer periodischer Vorgänge. Er führte erweiterte Untersuchungen durch, die endlich diese nach ihren Namen benannte Reaktion – die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (kurz: BZ-Reaktion) – über die Grenzen der UdSSR bekannt machten und die moderne Etappe der Erforschung homogener Oszillationsreaktionen

einleiteten.^[104]

Der Reaktionsmechanismus der BZ-Reaktion erweist sich als äußerst kompliziert und konnte bis heute nicht ohne Zweifel aufgeklärt werden. Wissenschaftler sind sich jedoch einig, dass ein Reaktionssystem, welches weit entfernt vom Gleichgewichtszustand vorliegt, die allgemeine Voraussetzung für alle Oszillationsreaktionen ist. Zur Interpretation dieses gedanklichen Konzeptes machte der amerikanische Wissenschaftler R. J. Field ein sehr interessantes anschauliches Beispiel.^[106] Er vergleicht den Verlauf einer chemischen Reaktion mit dem Ausgießen von Bier aus einer Bierflasche. Zunächst steht die Bierflasche senkrecht auf einem Tisch, was das chemische Gleichgewicht vor der Reaktion symbolisiert. Durch seitliches Kippen wird das Gleichgewicht zerstört und ein neues Gleichgewicht wird wiederhergestellt, wenn das Bier aus der Flasche geflossen ist. Befindet sich das System in Gleichgewichtsnähe, ist die Triebkraft für die Reaktion klein und diese Situation kann durch geringfügiges Neigen der Bierflasche charakterisiert werden: das Bier fließt langsam und gleichmäßig aus der Flasche heraus und Oszillationen treten unter diesen Bedingungen nicht auf. Eine gleichgewichtsferne Reaktion kann durch das 180°-Kippen der Bierflasche simuliert werden. Die Triebkraft ist nun wesentlich stärker und das Bier fließt nicht mehr gleichmäßig, sondern sprudelt heraus – die Reaktion oszilliert. Die Lebensdauer der Oszillation hängt stark von dem Vorrat an Bier ab. Bei immer weniger werdendem Bier in der Flasche kommt die Reaktion näher an den Gleichgewichtszustand heran, so dass ab einem bestimmten Zeitpunkt die Oszillation stillgelegt wird. Dies kann jedoch vermieden werden, indem ständig Edukte hinzugefügt und Produkte aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Bei der originalen BZ-Reaktion oszilliert Cer zwischen den Oxidationsstufen III und IV, die Änderung des chemischen Potentials dabei ist jedoch schwierig für die Technik auszunutzen. Viel interessanter ist eine andere Gruppe der Oszillationsreaktionen, wobei sich der pH-Wert periodisch ändert.^[107-109] Da viele chemische Verbindungen empfindlich auf pH-Änderungen reagieren, könnte der sogenannte pH-Oszillator eine rhythmische Bewegung ausgewählter Systeme auslösen, was uns große Perspektive in der Technik und dem Ingenieurwesen bietet.^[16-19] Grundbausteine für eine pH-Oszillation und allgemein für alle chemischen Oszillationsreaktionen sind Verbindungen, die mehrere Oxidationsstufen aufweisen. Somit kommen in erster Linie Halogenverbindungen und ein paar Übergangsmetalle in Frage, die teilweise sogar mehr als drei Oxidationsstufen annehmen können. Im Verlauf der Forschungen haben sich letztendlich die Bromat-Systeme gegenüber den Chlorat- und Iodat-Systemen als vorteilhaft erwiesen.^[107] Der wohl bekannteste pH-Oszillator, der von I. R. Epstein et al. entwickelt wurde, ist eine Reaktionsmischung aus Bromat (BrO_3^-), Sulfid

(SO_3^{2-}) und Ferrocyanid ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis.^[107] Die freigesetzten Protonen bei der Oxidierung von Sulfid durch Bromat (Gl. (75)) können durch die Komproportionierung zwischen Bromat und Bromid (Br^-), das das Produkt aus dem ersten Reaktionsschritt darstellt, wieder verbraucht werden (Gl. (76)).



Neben den oben genannten beiden Reaktionsschritten laufen parallel noch mindestens 18 Nebenreaktionen, die eine vollständige Aufklärung der Reaktionsmechanismen kaum möglich machen. Das pH-Diagramm dieses pH-Oszillators sieht wie folgt aus:

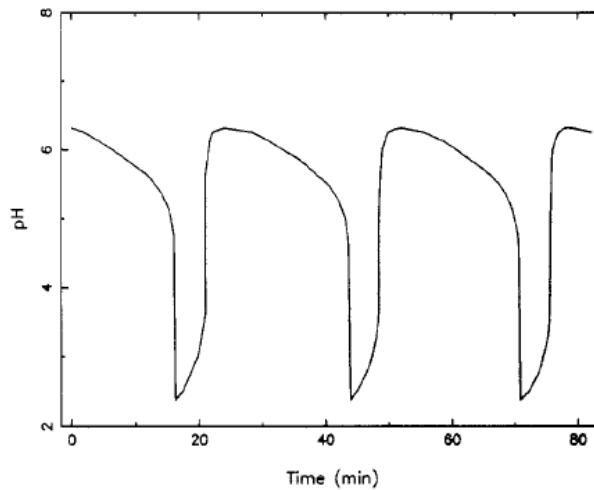


Abb. 25: Der pH-Verlauf für die Reaktionsmischung aus $65 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBrO_3 , $75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 , $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 in einem CSTR bei 30°C . Die Fließrate $k = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.^[107]

Die Reaktion findet in einem CSTR (Eng: **C**ontinuous **S**tirred-**T**ank **R**eactor) statt. Es muss also die ständige Zufuhr von Edukten und Abfuhr von Produkten gewährleistet werden, um den gleichgewichtsfernen Status der Reaktion stabil zu halten. Im Batch-Reaktor würde die Oszillation bereits nach einem halben Zyklus aufhören und die Reaktion erreicht den Gleichgewichtszustand.^[107] In einem sogenannten Semibatch-Reaktor, wo die Edukte kontinuierlich zugefügt werden und aber Produkte entfernt werden, kann es unter Umständen auch zur pH-Oszillation kommen. Die „Pulsschläge“ des pH-Wertes sind allerdings meistens arrhythmisch und hören letztendlich auf, sobald keine Edukte mehr zugefügt werden.^[110]

Wie die Abb. 25 zeigt, funktionieren die Bromat-pH-Oszillatoren in mittelsauren bis neutralen Bedingungen. Die pH-Werte erreichen eine Spannweite von ca. 2,5 bis 6,5. Das ist auch der Oszillationsbereich von Iodat- und vielen anderen pH-Oszillatoren.^[108] Speziell zu erwähnen

ist ein von A. F. Taylor et al. entwickeltes System basierend auf der Reaktion zwischen Methylenglykol, Gluconolacton und Sulfit, wobei abwechselnd Hydroxid-Anionen verbraucht und produziert werden und dementsprechend der pH-Wert im basischen Bereich oszilliert.^[111]

I. R. Epstein et al. entwickelte außerdem ein Sulfid-Wasserstoffperoxid-System, das wahrscheinlich als der einzige pH-Oszillator bekannt ist, welcher zwischen sauren und basischen pH-Werten oszilliert.^[112]

2.5.2 Verhalten von Polysäuren/-basen bei pH-Änderungen

Polysäuren und Polybasen gehören zu einer Gruppe spezieller Polymere, den sogenannten Polyelektrolyten. Unter diesem Namen versteht man „Polymer aus Makromolekülen, in denen ein wesentlicher Teil der Baueinheiten ionische oder ionisierbare Gruppen oder beide enthält“.^[113] Bezüglich der Ladungsstärke wird zwischen starken Polyelektrolyten, die permanent geladene ionische Gruppen enthalten, und schwachen Polyelektrolyten, die erst dann elektrische Ladungen tragen, wenn ihre funktionellen Gruppen ionisiert werden, unterschieden. Meistens geschieht die Ionisierung in stark polaren Lösungsmitteln – beispielweise Wasser – durch die Aufnahme bzw. Abgabe von Protonen. Daher ist die Ladung solcher Polyelektrolyte stark pH-abhängig. Trägt ein Polyelektrolyt im wesentlichen Basengruppen, in den meisten Fällen Amingruppen, so wird von einer Polybase gesprochen.^[113] Da die Basengruppen insbesondere im neutralen bis sauren Milieu sehr leicht Protonen auffangen und binden, können die Polybasen positive Ladungen tragen. Das Gegenbeispiel liefern die Polyelektrolyte mit Säuregruppen, darunter die Carbonäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen, die in neutralen bis basischen Bedingungen Protonen abgeben können und somit den Polyelektrolyten negative Ladungen verleihen. Diese Gruppe der Polyelektrolyte wird als Polysäure bezeichnet.^[113]

Polyelektrolyte besitzen durch die Kombination von großer Molmasse und großer Ladungsdichte ganz besondere physikalische und chemische Eigenschaften im Vergleich zu niedermolekularen Elektrolyten und ungeladenen Polymeren. Eine interessante Eigenschaft von Polysäuren und Polybasen zeigt sich in der Änderung der Packungsdichte der Polymere in Abhängigkeit vom pH-Wert.^[17-19] Die Thermodynamik sagt uns voraus, dass ungeladene Polymere meistens eine eng gepackte Knäuelform aufweisen, die den energetisch günstigsten Zustand darstellt. Diese Form nehmen auch die ungeladenen Polysäuren bzw. Polybasen an. Sobald durch die pH-Änderung die Polyelektrolyte geladen sind, stoßen sich die einzelnen Ladungszentren ab. Die Gegenionen diffundieren in die Lücken hinein und füllen diese

schließlich auf. Das Polymer wird somit expandiert. Kehrt sich der pH-Wert wieder um, so dass die Ladungen in dem Polymer wieder neutralisiert werden, nimmt das Polymer wieder die anfängliche Knäuelform an. Dieser Prozess ist also reversibel. In Abb. 26 wird das Verhalten von Polysäuren bzw. Polybasen bei pH-Änderungen anhand von Poly(2-diethylaminoethyl methacrylat) (PDEA) und Poly(methyl methacrylat) (PMMA) als Beispiele schematisch dargestellt.^[114]

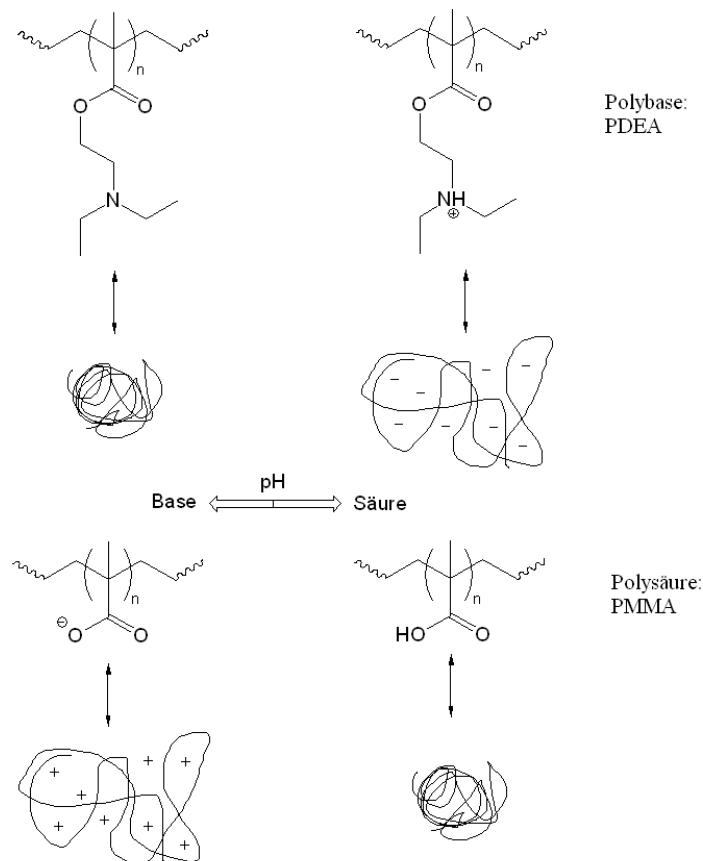


Abb. 26: Formänderung der Polybase PDEA und der Polysäure PMMA bei pH-Änderungen.

Wird die Polysäure oder Polybase vernetzt und dadurch ein Gel gebildet, ist die Mikrostrukturänderung einzelner Polymermoleküle auch im makroskopischen Maßstab sichtbar.^[17-19] Eine Kapsel mit einer Polysäure- oder Polybasenmembran ist somit theoretisch in der Lage, in einem pH-Oszillator – ohne Einwirkung weiterer Reize – periodische Bewegungen und Formänderungen zu zeigen.

3 Experimentelles

3.1 Bildung einer hängenden/liegenden Kapsel

Die Bildung einer hängenden bzw. liegenden Kapsel basiert auf der Grenzflächenpolymerisation an der Oberfläche eines hängenden oder liegenden Tropfens. Es wird zuerst mit einer Injektionsspritze ein hängender oder liegender Tropfen der Phase I in der umgebenden Phase II erzeugt (Abb. 27). Es ist nicht offensichtlich, dass die Dichte der Phase I größer als die von Phase II sein muss. Wenn man eine Kapsel mit wässrigem Inhalt herstellen möchte, ist die Dichte der umgebenen Ölphase kleiner als $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. In dieser Arbeit wird ausschließlich p-Xylol (Merck) mit einer Dichte von $0,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ verwendet. Stellt die wässrige Phase die Phase II dar, ist die Dichte der öligen Kapselinhalte größer als $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und 1,2,4-Trichlorbenzol (Sigma-Aldrich) mit einer Dichte von $1,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ kommt zum Einsatz. Die Monomere oder unvernetzten Polymere sowie der Vernetzer werden vorher separat in den beiden Phasen gelöst. Nach ausreichenden Reaktionszeiten bildet sich eine Polymermembran zwischen Phase I und Phase II, so dass aus dem anfänglichen Tropfen letztendlich eine Kapsel wird. Streng genommen kann diese nur als „Teilkapsel“ bezeichnet werden, da Phase I nicht vollständig von Phase II umgeben ist. An der Kontaktfläche zwischen einer liegenden Kapsel und dem Boden der Küvette sowie an der Öffnungsstelle der Spritze findet keine Polymerisation statt. Dieser technisch unvermeidbare Mangel hat jedoch keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Kapseln, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollen. Für ein leichtes und besseres Verständnis werden daher in den folgenden Texten weiterhin die Bezeichnungen „hängende Kapsel“ und „liegende Kapsel“ verwendet.

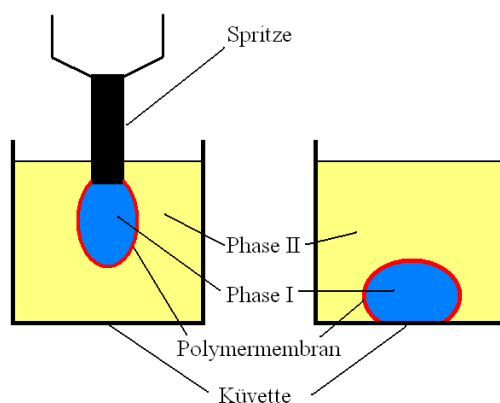


Abb. 27: Schematische Darstellung für die Bildung einer hängenden bzw. liegenden Kapsel.

Es werden zwei unterschiedliche Kapselsysteme hergestellt und untersucht: die Polysiloxan- und die Polyacrylamid-Kapsel.

3.1.1 Bildung einer Kapsel mit Polysiloxan-Membran

Es wird zuerst ein hängender bzw. liegender Tropfen mit einem Volumen von 5 bis 10 μL erzeugt. Die Ölphase enthält $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ des Monomers Octadecyltrichlorsilan (OTS) (ABCR). Nach 24 h bildet sich eine Polysiloxan-Membran um den Tropfen.

3.1.2 Bildung einer Kapsel mit Polyacrylamid-Membran

Die Bildung einer Polyacrylamid-Membran geht von der Grenzflächenvernetzung vom linearen amin-funktionalisierten Polyacrylamid aus. Die Synthese des linearen Polyacrylamids erfolgt durch die Copolymerisation aus Acrylamid (AAm) und *N*-(3-Aminopropyl)methacrylamid (NAPMAAm).

Synthese von Polyacrylamiden mit Amin-Seitengruppen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen basieren auf der Synthesevorschrift aus der Arbeit von Fevola et al.^[61]

50 mL wässrige Lösung mit AAm (Merck) und NAPMAAm (Polysciences) in unterschiedlichen Zusammensetzungen sowie einer bestimmten Menge von Natriumformiat (Fluka) werden in einem Rundkolben ca. 10 min lang mit Argon bei 30 °C gespült. Die gesamte Monomerkonzentration beträgt $460 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Stoffmengenverhältnisse zwischen AAm und NAPMAAm in den Copolymeren sind in Tab. 1 zusammengefasst. Aufgrund der unterschiedlichen Aktivität der Monomere ist die Zusammensetzung in den Polymeren anders als vor der Polymerisation. Das Natriumformiat dient als Kettenregler und dessen Konzentrationen sowie die Molmasse der hergestellten Polymere sind in Tab. 2 aufgelistet. Die Copolymerisation wird initiiert durch die Zugabe von $0,46 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Kaliumpersulfat (Fluka) sowie $1,15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Tetramethylethyldiamin (TEMED) (Acros). Die Reaktionsmischung wird unter Argon 24 h gerührt und anschließend in 500 mL Methanol mit 2 gew.-% konzentrierter Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, 2- bis 3-mal mit etwas Methanol gewaschen und anschließend für 3 bis 4 Tage an der Luft getrocknet.

Tab. 1: Zusammensetzung der Reaktionsmischung und der gebildeten Polyacrylamid-Copolymere.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der Reaktionsmischung		NAPMAAm-Anteil im Copolymer ^[26]
	AAm	NAPMAAm	
PAAm 98:2	98 %	2 %	4,01 %
PAAm 95:5	95 %	5 %	9,32 %
PAAm 9:1	90 %	10 %	17,23 %
PAAm 8:2	80 %	20 %	28,64 %
PAAm 5:5	50 %	50 %	56,50 %

Tab. 2: Durchschnittliche viskosimetrische Molmasse der Polyacrylamid-Copolymere in Abhängigkeit der Konzentration des Kettenreglers Natriumformiat.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der Reaktionsmischung		Konzentration von HCOONa (mmol·L ⁻¹)	Viskosimetrische Molmasse ^[26] (g·mol ⁻¹)
	AAm	NAPMAAm		
PAAm 9:1_l	90 %	10 %	14,4	557500
PAAm 9:1_m	90 %	10 %	72	423000
PAAm 9:1_k	90 %	10 %	144	232000

Bildung einer hängenden bzw. liegenden Polyacrylamid-Kapsel

Es wird zuerst ein hängender bzw. liegender Tropfen mit einem Volumen von 5 bis 10 μL erzeugt. Die wässrige Phase besteht aus 0,5 gew.-% des linearen Polyacrylamids mit $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumhydroxid. Die Ölphase enthält $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid (Merck). Nach 24 h bildet sich eine Polyacrylamid-Membran um den Tropfen.

3.2 Konturanalyse an hängenden/liegenden Tropfen bzw. Kapseln

3.2.1 Aufbau der Apparatur

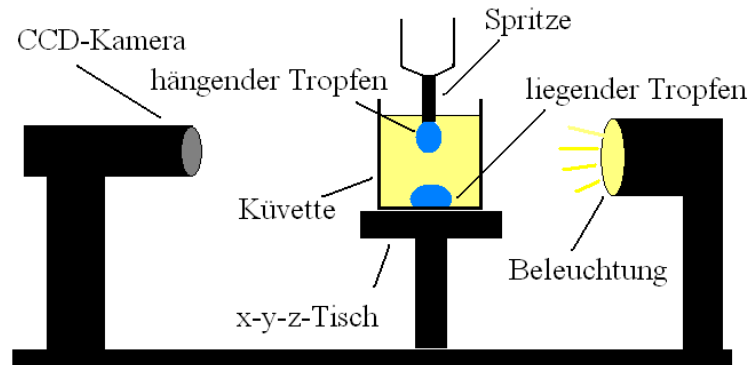


Abb. 28: Schematische Darstellung des Konturanalysengeräts für hängende bzw. liegende Tropfen.

Die Konturanalyse von hängenden/liegenden Tropfen bzw. Kapseln dient der Ermittlung der Grenzflächenspannung zweier Phasen sowie der Deformation der Tropfen bzw. Kapseln. Das Konturanalysengerät OCA 20 der Firma Dataphysics wird in Abb. 28 schematisch dargestellt. Die Kernkomponente der Apparatur ist die CCD-Kamera, die die Digitalisierung von Aufnahmen mit einer Geschwindigkeit von bis zu 360 Bilder/s ermöglicht. Durch die Bewegung des x-y-z-Tisches können die Proben in die optimale Position gebracht werden. Die Stärke der Beleuchtung wird für alle Messungen einheitlich eingestellt, damit unerwünschte Bildverzerrungen aufgrund unterschiedlicher Beleuchtungsstärken vermieden werden. Die hängenden bzw. liegenden Tropfen werden mit einer Injektionsspritze erzeugt. Die Volumina der Tropfen variieren je nach Bedarf der Messungen zwischen 5 und 25 μL .

3.2.2 Modifikation für Messungen im elektrischen Feld

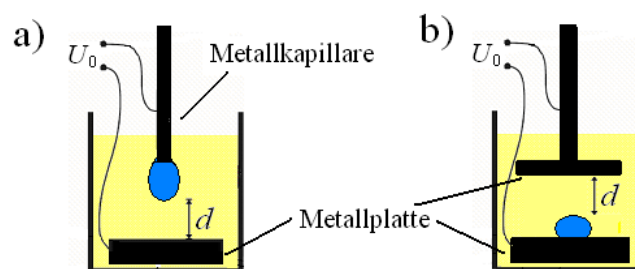


Abb. 29: Messzelle für a) hängende Tropfen, b) liegende Tropfen im elektrischen Feld.

Die Messzelle besteht aus einer viereckigen Glasküvette, die mit der Ölphase (p-Xylol) (Merck) gefüllt wird. Auf dem Boden der Küvette befindet sich eine ebene, platierte Elektrode mit einem Durchmesser von 30 mm. Für die Messungen am hängenden Tropfen dient die Metallkapillare mit einem Außendurchmesser von 1,65 mm als Gegenelektrode. Für liegende Tropfen wird die Rolle der Metallkapillare durch eine T-förmige Metallplatte ersetzt. Der Durchmesser der Metallplatte beträgt ebenfalls 30 mm. Während der Messungen wird zwischen den beiden Elektroden eine Spannung U_0 angelegt, die durch den Gleichspannungsgenerator HCN 7E-1250 der Firma FUG erzeugt wird. Das Gerät erlaubt eine Spannungsregelung zwischen 0 V und 1250 V. Zur Gewährleistung der Sicherheit beim Arbeiten mit hohen Spannungen erfolgte eine Erdung aller Teile des Konturanalysegerätes über die Spannungsquelle.

In Abb. 29 ist klar zu erkennen, dass das elektrische Feld in der Umgebung um den Tropfen nicht homogen ist. Die Feldstärke E , die laut der Theorie von Taylor für die Deformation des Tropfens die entscheidende Rolle spielt, kann gemäß

$$E = U / L \quad (77)$$

berechnet werden, wobei U die lokale Spannung am Tropfen und L die Länge von der Tropfengrenzfläche zur Gegenelektrode entlang der Feldlinie (Die Linie ist nicht unbedingt eine Gerade) darstellt. Da Wasser (Tropfenphase) wesentlich besser leitet als Öl (p-Xylol, äußere Phase), ist demzufolge der Spannungsabbau innerhalb der Tropfenphase gering, d. h. das elektrische Potential in der Tropfenphase ist überall nahezu identisch. Somit lässt sich die Spannung U unabhängig von der Position am Tropfen durch U_0 beschreiben. Es ist unschwer zu erkennen, dass die Feldstärke E ihren maximalen Wert an der Tropfenspitze annimmt, da dort der Abstand zur Gegenelektrode d am kleinsten ist. Außerdem ist die Feldlinie an der Tropfenspitze eine Gerade wodurch sich die maximale Feldstärke E_{\max} wie folgt ausdrücken lässt:

$$E_{\max} = U_0 / d \quad (78)$$

Da sich die Gestalt zwischen unterschiedlichen Kapseln, insbesondere im elektrischen Feld, stark voneinander unterscheiden kann, ist die Erstellung der absolut identischen Versuchsbedingungen für alle Tropfen aufgrund der Konstruktion der Versuchsanordnung nicht möglich. Es wird lediglich gewährleistet, dass E_{\max} für alle Messungen konstant bleibt, indem der Abstand d stets einheitlich eingestellt wird.

Probenvorbereitung und Durchführung

Es wird zuerst eine hängende oder liegende Kapsel nach den in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 beschriebenen Methoden synthetisiert. Für die Messungen im elektrischen Feld stellt der Tropfen die wässrige Phase und die Ölphase (p-Xylol) (Merck) die Umgebung dar. Das Tropfenvolumen beträgt $10\ \mu\text{L}$ für alle Messungen. Die Messung wird gestartet durch das periodische Ein- und Ausschalten der Spannung von 250, 500 oder 750 V. Der Abstand d beträgt ca. 0,83 mm. Gegebenfalls wird die elektrische Feldrichtung umgekehrt, indem die Kathode und Anode getauscht werden. Dieser Test soll dazu dienen, die Beiträge der Ladung der Kapselmembran zur Deformation zu untersuchen.

3.2.3 Modifikation für Messungen bei pH-Oszillationen

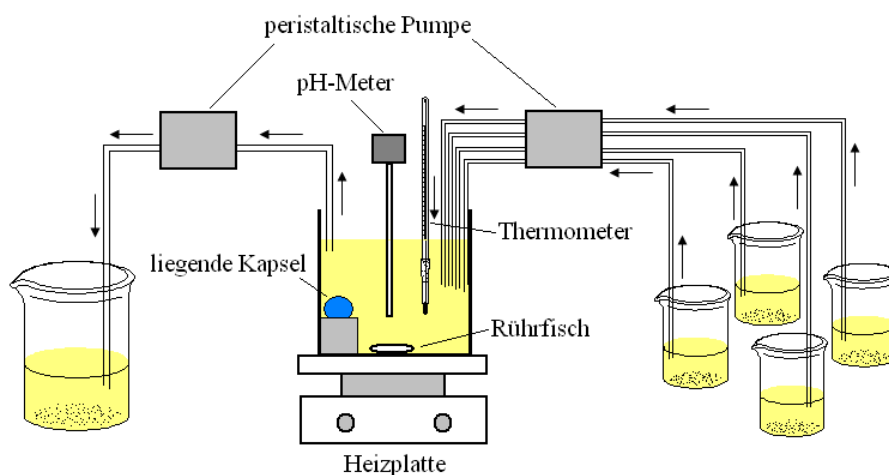


Abb. 30: Messzelle für liegende Kapseln im pH-oszillierenden Medium.

Für die Messungen bei pH-Oszillationen ist der Einsatz eines CSTR notwendig, der in Abb. 30 schematisch dargestellt wird. Die Edukte werden mittels einer peristaltischen Pumpe (Ismatec) mit konstanten Geschwindigkeiten getrennt dem Reaktor zugeführt. Entscheidend für den erfolgreichen Ablauf der oszillierenden Reaktion sind eine gute Durchmischung sowie ein Einstellen der benötigten Reaktionstemperatur. Die liegende Kapsel befindet sich auf einem kleinen Tisch am Rande des Reaktors, wo die durch das Rühren verursachten Verwirbelungen minimal sind. Die überschüssigen Reaktionsprodukte werden durch eine weitere peristaltische Pumpe (Ismatec) entfernt, so dass im Reaktor stets gleiche Volumina der Reagenzien vorhanden sind. Bei welcher Fließgeschwindigkeit der pH-Wert oszillieren soll, hängt entscheidend von der passenden Einstellung der Fließrate k ab, die das Verhältnis zwischen dem Volumenfluss I und das Volumen V_R im Reaktor wiedergibt:

$$k = I / V_R \quad (79)$$

Probenvorbereitung und Durchführung ^[109]

Es wird zuerst eine hängende oder liegende Kapsel nach den in Kapitel 3.1.1 und 3.1.2 beschriebenen Methoden synthetisiert. Für die Messungen bei pH-Oszillationen stellt der Tropfen die Ölphase (1,2,4-Trichlorbenzol) (Sigma-Aldrich) und die Umgebung die wässrige Phase dar. Das Tropfenvolumen beträgt 5 μL für alle Messungen. Die Messung beginnt nach der Zufuhr von den 4 Edukten NaBrO_3 (Merck), Na_2SO_3 (Merck), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Merck) und H_2SO_4 (Merck) und der gleichzeitigen Abfuhr von Reaktionsprodukten. Im Reaktor beträgt die Konzentration von NaBrO_3 $65 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, von Na_2SO_3 $75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und von H_2SO_4 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Fließrate k beträgt $1,45 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, das Volumen des Reaktors 40 mL. Die Reaktionen laufen bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ab.

3.2.4 Messung der Grenzflächenspannung

Die Messung der Grenzflächenspannung ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften amphiphiler Moleküle. Die theoretischen Grundlagen sind in Kapitel 2.1.3 zusammengefasst. Zur Bestimmung der Grenzflächenspannungen sind bereits viele verschiedene Methoden entwickelt worden, darunter die Wilhelmy-Plattenmethode, die Du-Nouÿ-Ringmethode, die Blasendruckmethode und einige weitere. In dieser Arbeit werden die Grenzflächenspannungen mittels Konturanalyse an hängenden Tropfen gemessen (Aufbau der Apparatur, siehe Abb. 28.). Unter der Voraussetzung, dass die Brechungsindices der Tropfen- und der äußeren Phase nicht identisch sind, ist die Kontur des Tropfens für die Kamera gut erkennbar. Durch die Anpassung der Tropfenkontur an geeignete mathematische Modelle, die auf der Basis der in Kapitel 2.1.2 diskutierten theoretischen Aspekte entwickelt wurden, lassen sich die Grenzflächenspannungen leicht berechnen. Zur Angabe der Apparaturkonstante benötigt man lediglich noch den Dichterunterschied zwischen der Tropfen- und der äußeren Phase sowie das Tropfenvolumen. Mit Hilfe der Computersoftware SCA 20 der Firma Dataphysics lassen sich die Grenzflächenspannungen bereits nach einigen Millisekunden errechnen, so dass neben der Thermodynamik auch Informationen über die Kinetik der Tensid-Adsorption erhalten werden können. Zu diesem Zweck werden zeitabhängige Messungen der Grenzflächenspannung analysiert. Zur Auswahl geeigneter Messsysteme muss beachtet werden, dass die Dichte der Tropfenphase stets größer als die der äußeren Phase sein muss. Das Tropfenvolumen muss einerseits so klein sein, dass der Tropfen

während des ganzen Messprozesses nicht von der Nadel fällt, und andererseits so groß wie möglich sein, damit Messungenauigkeiten minimiert werden können. Handelt es sich bei der äußeren Phase um Luft, können die Messergebnisse aufgrund der Verdunstung der Tropfenphase verfälscht werden. Um dies zu vermeiden, wird die Messzelle mit einem Septum und einer Plastikdecke verschlossen und die Innenatmosphäre vorher mit dem Dampf derselben Flüssigkeit wie in der Tropfenphase gesättigt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Grenzflächenspannungen für die Systeme Wasser/Luft sowie Wasser/p-Xylol untersucht. Für das Wasser/p-Xylol-System beträgt das Tropfenvolumen stets $25 \mu\text{L}$ und das Volumen für die Messungen an Wasser/Luft-Grenzflächen variiert je nach Art und Konzentration der Tenside zwischen 12 und $16 \mu\text{L}$.

3.2.5 Messung der Tropfen- bzw. Kapseldeformation

Die Deformation von einem sphärischen Tropfen zu einem elliptischen wird allgemein nach dem Taylor-Ansatz definiert (siehe Gl. (60)). Diese Definition ist jedoch für die Beschreibung der Deformation von hängenden und liegenden Tropfen nicht geeignet, da die Gestalt eines hängenden oder liegenden Tropfens aufgrund der Gravitationskraft weder sphärisch noch elliptisch ist.

Für die Auswertung der Deformation werden in dieser Arbeit die Tropfenbreite b und die Tropfenhöhe h analysiert, wobei der Index „0“ den Tropfen im Ruhezustand beschreibt (Abb. 31).

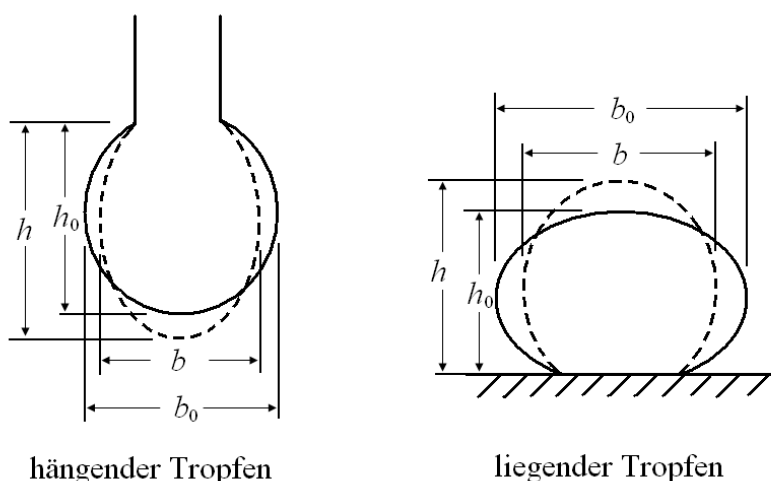


Abb. 31: Definition von Höhe h und Breite b eines hängenden oder liegenden Tropfens. Durchgezogene Linie: Tropfenkontur im Ruhezustand; gestrichelte Linie: Tropfenkontur im deformierten Zustand.

Die Deformation D' ist definiert durch

$$D' = \frac{h/b}{h_0/b_0} - 1 \quad (80)$$

Zur Unterscheidung der Deformation nach Taylor D , wird D in Gl. (80) durch einen Strich gekennzeichnet. Diese neue Definition drückt nicht nur qualitativ die Stärke der Deformation sehr gut aus, sondern sie eignet sich auch gut für die quantitativen Analysen im Fall einer kleinen Deformation der Tropfen bzw. Kapseln.

3.3 Grenzflächen(2D)-scherrheologische Untersuchungen

3.3.1 Aufbau der Apparatur

Für 2D-scherrheologische Untersuchungen wird ein deformationsgesteuertes Rheometer vom Typ ARES der Firma TA Instruments verwendet. Dabei wird die Probe einer definierten Deformation ausgesetzt und die Schubspannung gemessen. Die Geometrie der Messzelle wurde bereits in Kapitel 2.2.5 schematisch dargestellt (Abb. 15). Es wird ein 2D-koaxiales Zylinder-System verwendet, wobei der Messbehälter durch einen Motor in Rotation oder Schwingung um die eigene Drehachse gebracht wird und das Drehmoment am inneren Zylinder (Messstempel) detektiert wird. Dieser Typ der Messanordnung wird als „Couette-System“ bezeichnet und hat den Vorteil gegenüber dem „Searle-System“ mit einem drehenden inneren Zylinder, dass bei schnellen Drehungen gebildete Taylor-Wirbel vermindert werden. Der Innerdurchmesser des Messbehälters beträgt 49 mm und der Durchmesser vom Messstempel 25 mm. Daraus ergibt sich eine Spaltfläche von ca. 13,9 cm². Die gemessenen Rohdaten werden mithilfe der Software TA-Orchestrator ausgewertet und man erhält wichtige physikalische Größen wie die 2D-Speicher- und Verlustmoduln zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften eines Dünnsfilms.

3.3.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Es werden die rheologischen Eigenschaften an der Grenzfläche Wasser/Öl untersucht. Es wird zuerst 10 mL von der schwereren Phase in den Messbehälter eingegeben. Handelt es sich bei der Ölphase um p-Xylol (Merck), stellt Wasser die schwerere Phase dar und für das System Wasser/1,2,4-Trichlorbenzol (Sigma-Aldrich) ist die Ölphase schwerer. Anschließend wird der Messstempel so platziert, dass der Rand des Stempels exakt die Oberfläche der Flüssigkeit

berührt, ohne dass dabei ein Meniskus gebildet wird. Nach der vorsichtigen Zugabe von 10 mL der leichteren Phase wird zur Verringerung der Verdunstung eine Glasdecke auf den Messbehälter gebracht und die Messung wird unverzüglich nach der Zugabe gestartet. In dieser Arbeit wird die Membranbildung aus Polysiloxan und Polyacrylamid rheologisch untersucht. Für die Messungen mit Polysiloxan besteht die wässrige Phase aus reinem Wasser und die Ölphase aus $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ OTS (ABCR). Für die Membranbildung aus Polyacrylamid befindet sich unvernetztes PAAm mit einer Konzentration von 0,5 bis 5 gew.-% in der wässrigen Phase, die außerdem je nach Bedarf der Messung unterschiedliche Mengen von Natriumhydroxid und diversen Tensiden enthält. Die verwendeten Tenside sind in Tab. 3 aufgelistet. Die Ölphase wird mit bifunktionellen Säurechloriden (Sebacinsäuredichlorid (Merck), Terephthalsäuredichlorid (Aldrich)) und ggf. mit öllöslichen Tensiden versetzt (Tab. 3).

Tab. 3: Verwendete Tenside zu den rheologischen Messungen.

	La- dung	Tensidname	Chemische Formel	Firma	Ketten- länge	<i>cmc</i> / mM
Wasserlöslich	+	DTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	Alfa Aesar	C_{12}	$15^{[115]}$
		CTAB	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$	Merck	C_{16}	$1^{[115]}$
	-	SDS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	Merck	C_{12}	$8^{[116]}$
		SHS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OSO}_3\text{Na}$	Alfa Aesar	C_{16}	$0,5^{[116]}$
	o	Brij 35	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$	Merck	C_{12}	$0,09^{[117]}$
Öllöslich	-	AOT	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{OOCCH}_2)$ $(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{OOC})$ CHSO_3Na	Fluka	$2*\text{C}_8$	-
		Brij 72	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$	Aldrich	C_{18}	-
	o	Stearinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Aldrich	C_{18}	-
		Stearylamin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$	Merck	C_{18}	-

Je nach Gebrauch werden Oszillationszeit-, -frequenz- oder -amplitudentests durchgeführt, woraus detaillierte Informationen über die Bildungskinetik und mechanischen Eigenschaften der Membranen gewonnen werden können.

Oszillationszeittest

Bei diesem Test wird die Probe einer oszillierenden Scherung, deren Frequenz und Amplitude über die Zeit konstant bleiben, ausgesetzt. Dabei wird das zeitabhängige Verhalten der Messprobe untersucht. Wird z. B. während des Tests eine Polymermembran gebildet, kann aus den zeitlichen Verläufen der Messdaten Rückschlüsse auf die Bildungskinetik gezogen werden. Informationen über die Stabilität der Membran über die Zeit kann dabei ebenfalls erfasst werden.

Oszillationsfrequenztest

Bei diesem Test wird die Amplitude konstant gehalten und die Frequenz der Oszillation variiert. Diese Art der Oszillationsscherversuche wird vor allem zur Ermittlung der Netzwerkstruktur eingesetzt. Je nach Netzwerk (ob temporär oder permanent) ergeben sich unterschiedliche Verläufe der Moduln während des Frequenztests. Dies ist in Abb. 32 schematisch dargestellt. Unter der Annahme, dass im Ruhezustand Punkt *A* mit Punkt *D* und Punkt *B* mit Punkt *E* verbunden sind, wird infolge der Scherung die obere Platte mit den Punkten *A*, *B* und *C* nach rechts verschoben, während die untere Platte stehen bleibt. Aufgrund der Deformation herrscht nun eine elastische Spannung zwischen den Punkten *A* und *D* bzw. *B* und *E*, die sich durch den Bruch der alten Bindungen und die gleichzeitige Entstehung der neuen Bindungen zwischen *A* und *E* bzw. *B* und *F* wieder abbauen lässt. Wie alle anderen Relaxationsphänomene ist auch hier die Effektivität des Spannungsabbaus zeitabhängig. Wird die Probe einer hoch frequentierten Oszillation ausgesetzt, was sich in Form einer schnellen hin und her Bewegung der oberen Platte in Abb. 32a) veranschaulichen lässt, haben die Vernetzungspunkte nicht genügend Zeit, um die alten Bindungen zu brechen und neue Bindungen herzustellen. Die Spannungslage innerhalb der Probe ist somit vergleichbar mit der eines chemisch vernetzten Netzwerks. Erst bei einer niedrigen Frequenz kann die Spannung effektiver abgebaut werden und man würde einen deutlichen Abfall der Spannungskurve beobachten, der wiederum zum Absinken der berechneten elastischen Moduln übertragen wird (Abb. 32b)).

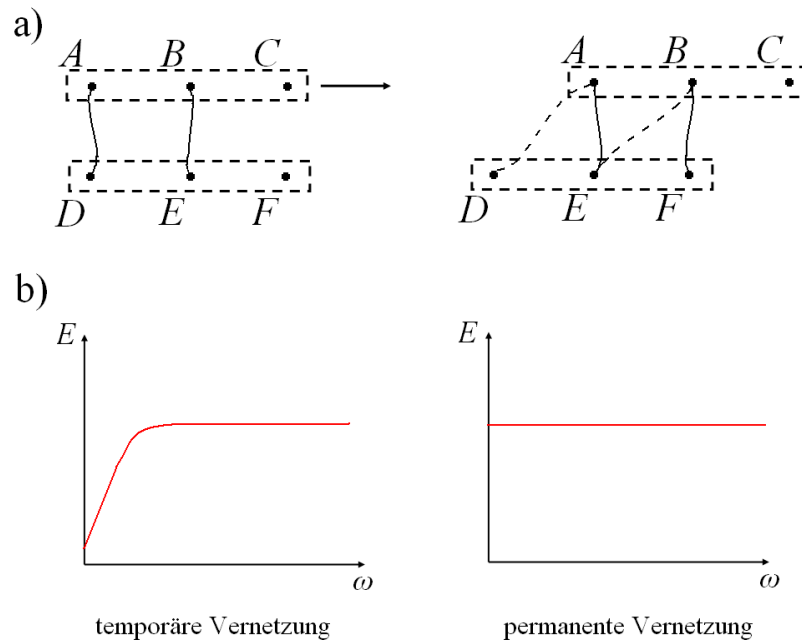


Abb. 32: Schematische Darstellung von a) der Netzwerkstruktur eines temporären Netzwerks bei der Scherdeformation und b) den Verläufen der elastischen Moduln in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer temporären bzw. permanenten Vernetzung.

Oszillationsamplitudentest

Im Gegensatz zum Oszillationsfrequenztest wird bei diesem Test die Frequenz konstant gehalten und die Amplitude variiert. Dabei sollten die Flexibilität und die Belastbarkeit eines Netzwerks überprüft werden. Der Bereich, in dem das Netzwerk ein reversibles elastisches Verhalten ohne Leistungsverluste zeigt und folglich einen konstanten Elastizitätsmodul aufweist, wird als der linear viskoelastische Bereich (LVE) bezeichnet. Oberhalb der Grenze der linearen Viskoelastizität treten Veränderungen in der Netzwerkstruktur auf und es kommt (ggf.) zu einer plastischen Verformung und schließlich zum kompletten Zusammenbruch des Netzwerks. Der Elastizitätsmodul nimmt bei einer plastischen Verformung kontinuierlich ab, bis er zum Schluss beim vollständigen Abriss des Netzwerks auf null sinkt.

Da die Veränderungen der Struktur zumindest bei chemisch vernetzten Netzwerken irreversibel sind, sollen die Amplitudentests stets von niedrigen bis zu höheren Amplituden durchgeführt werden.

3.4 „Spinning Capsule“ Messungen

3.4.1 Aufbau der Apparatur

Neben der 2D-Scherrheologie ist die Untersuchung an einer rotierenden Kapsel (Spinning Capsule) eine andere wirkungsvolle Methode zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der viskoelastischen Membran. Die Messzelle des eingesetzten Geräts, ein Spinning-Drop-Tensiometer vom Typ SVT 20 der Firma Dataphysics, wird in Abb. 33 schematisch dargestellt.

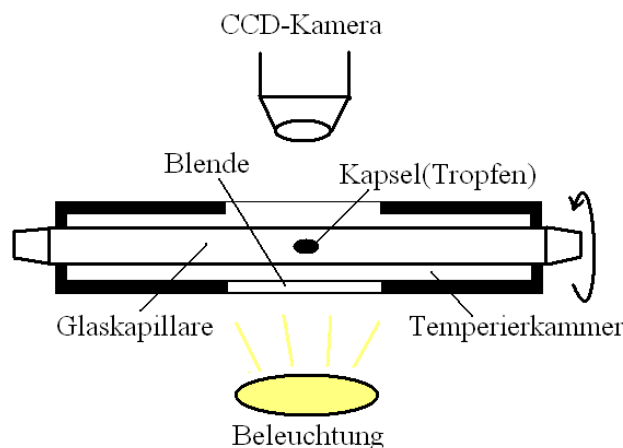


Abb. 33: Schematische Darstellung der Messzelle des Spinning-Drop-Tensiometers.

Eine ideal zylindrische Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 4 mm wird in eine temperierbare Messkammer eingebracht. Durch den Anschluss an einen Hochleistungsmotor kann eine maximale Rotationsgeschwindigkeit von 20000 Umdrehungen pro Minute (U/min) erreicht werden. In der Mitte der Kapillare befindet sich der Tropfen bzw. die Kapsel, deren Kontur von einer CCD-Kamera aufgenommen und direkt zur Auswertung durch die integrierte Software SVT 20 weitergeleitet wird. Die Größe der Kapsel sollte einerseits groß genug für die Auflösung der Kamera sein, und andererseits sollten unerwünschte Randeffekte der großen Kapseln vermieden werden, die in der Nähe der Kapillarwand auftreten können. Die Beleuchtungsstärke kann durch die Einstellung der Blende reguliert werden und soll für alle Messungen möglichst identisch gehalten werden, damit kein Fehler bei der Konturerkennung auftritt.

3.4.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Die Glaskapillare wird mit der wässrigen Phase, die 0,5 gew.-%iges unvernetztes PAAm, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH sowie $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumhexadecylsulfat (SHS) (Alfa Aesar) enthält, vorsichtig ohne Bildung von Luftblasen befüllt. Mittels einer Injektionsspritze mit einer langen dünnen Nadel wird ein Öltröpfchen, welches aus $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid (Merck) in p-Xylol (Merck) besteht, in der unteren Hälfte der Glaskapillare erzeugt. Der Durchmesser des Tröpfchens beträgt ca. 1,5 mm. Bevor die Kapillare mit einer Metalldecke verschlossen und in die Messkammer eingeführt wird, wird sie mit einem Überschuss der wässrigen Phase befüllt, damit kein Hohlraum in der Kapillare zurückbleibt und sich später bei der Rotation keine Luftblasen bilden. Die Grenzflächenpolymerisation und somit die Kapselbildung geschieht in der Glaskapillare bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min. Die dabei entstandenen Zentrifugalkräfte reichen gerade aus, sich den durch den Dichteunterschied verursachten Gravitationskräften entgegenzusetzen und somit den Tropfen bzw. die spätere Kapsel stabil in der Mitte der Glaskapillare zu halten. Die Glaskapillare darf sich jedoch nicht zu schnell drehen, denn starke Zentrifugalkräfte führen zu einer ausgeprägten ellipsoidalen Deformation der Tropfen und zu große Abweichungen von der sphärischen Form können das Auswerteverfahren erheblich erschweren. Nach 4 h Polymerisationszeit wird die Messung bei stufenweiser Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit gestartet, bis die maximale Drehgeschwindigkeit von 20000 U/min erreicht wird. Die Deformation der Kapsel wird mittels der automatischen Konturerkennung durch die Software SVT 20 berechnet.

3.5 Die Röntgen-Reflektometrie

Mithilfe der Röntgen-Reflektometrie kann die Adsorptionsschicht an einer planaren Grenzfläche direkt beobachtet werden, falls sich die Elektronendichten der adsorbierten Stoffe von denen der Bulk-Phase unterscheiden. Dieser Teil der Arbeit wird in Kooperation mit F. Wirkert (Experimentelle Physik I, TU Dortmund) ausgeführt. Es wird zuerst die wässrige Phase mit PAAm, CTAB (Merck) und ggf. HCl oder NaOH in einen Langmuir-Trog eingeschüttet. Nachdem der Trog mit einer Metalldecke verschlossen und abgedichtet ist, wird zur Verdrängung der Luft die Messkammer mit Helium gespült, um die starke Streuung der Röntgenstrahlung durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Die Intensität der reflektierten Strahlung wird von einem ortsempfindlichen Detektor registriert. Durch die Anpassung der

experimentellen Daten an das vorgegebene berechnete Elektronendichtenprofil wird die Verteilung der Elektronendichte vertikal zur Einstrahlebene ermittelt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bildungskinetik und mechanische Eigenschaften der Polymerfilme

Um das Verhalten von Mikrokapseln in unterschiedlichen Kraftfeldern zu verstehen und zu interpretieren, sind gewisse Kenntnisse über die mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle notwendig. Die Grenzflächenscherrheologie stellt eine ausgezeichnete Möglichkeit dar, nicht nur die mechanischen Eigenschaften, sondern auch die Bildungskinetik der mittels Grenzflächenpolymerisation hergestellten Kapselhüllen zu ermitteln. Da eine direkte Messung an einer Mikrokapsel technisch schwer durchführbar ist, werden planare Filme an der Grenzfläche zweier nicht ineinander mischbarer Phasen untersucht. Die anschließende Übertragung der gemessenen technischen Daten auf die gekrümmten Kapselmembranen sollte für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme keinerlei Probleme bereiten, da die Kapseln in der Regel einen Durchmesser von einigen hundert Mikrometern bis zu wenigen Millimetern besitzen. Diese Größe des Tropfendurchmessers ist somit im Vergleich zur Dicken der Membranen, die im Mikro- bis Nanometerbereich liegen, riesig. Eine solche dünne Membran weist oft vernachlässigbar kleine Biegesteifigkeiten auf,^[118] so dass deren mechanische Eigenschaften durch die ohnehin nicht starke Krümmung der Kapselhüllen kaum beeinflusst werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Membrantypen scherrheologisch untersucht: die Polysiloxan- und die Polyacrylamidfilme. Theoretische Aspekte darüber, wie der molekulare Aufbau der Netzwerke und deren Bildung, ist in Kap. 2.3 zu finden.

4.1.1 Polysiloxanfilme

Die Bildung einer ultradünnen Membran aus Polyorganosiloxanen ist bereits intensiv an unterschiedlichen Grenzflächen studiert worden ^[24,25] und soll daher nicht den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen. In Abb. 34 sind die Oszillationszeit-, -frequenz- und -amplitudentests für die Membranbildung aus 0,01 millimolaren Octadecyltrichlorsilan (OTS) an der Grenzfläche Wasser/p-Xylol gezeigt.

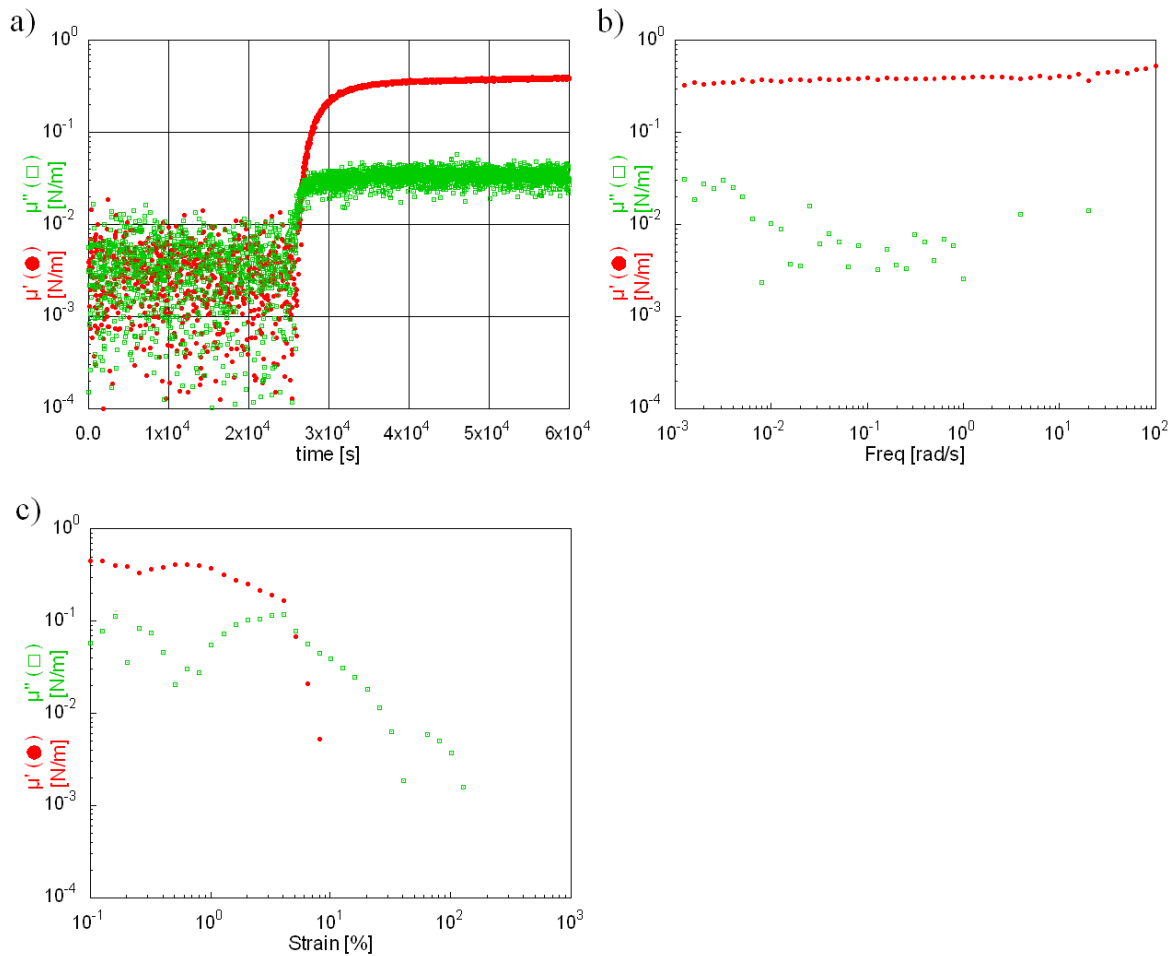


Abb. 34: a) Oszillationszeittest bei $\omega = 1$ Hz, $\gamma = 0,25$ %, b) Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0,25$ %, c) Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 1$ Hz. Ölphase: $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ OTS in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 10 mL deionisiertes Wasser.

Im Oszillationszeittest ist zu beobachten, dass nach etwa 7 h der Speichermodul sprunghaft ansteigt. Dieser liegt im weiteren Verlauf deutlich höher als der Verlustmodul und der Abstand zwischen den beiden Modulen bleibt zeitlich unabhängig konstant. Diese Ergebnisse deuten auf die Bildung einer ausgeprägten elastischen Membran hin, deren Netzwerkstruktur über die Zeit stabil ist. Der Plateauwert des Speichermoduls liegt bei etwa $0,35 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ und entspricht den Messergebnissen früherer Untersuchungen.^[24] Gut reproduzierbar ist auch der

Verlauf von μ' im Frequenztest, der in einem Frequenzbereich von 0,001 bis 100 Hz nahezu unverändert bleibt, was einen eindeutigen Beweis für die Bildung einer chemisch vernetzten Membran darstellt. Im Amplitudentest ist zuerst im niedrigen Deformationsbereich ein konstanter Verlauf des Speichermoduls zu beobachten, bis er ab ca. 1 % Deformation langsam zu sinken beginnt und ab ca. 5 % Deformation drastisch abnimmt. Die relativ flache Abnahme von μ' in der Region zwischen 1 % und 5 % Deformation kann mit der plastischen Verformung begründet werden und ab 5 % Deformation bilden sich offenbar makroskopische Risse in der Membran aus, so dass die Membran sehr schnell ihre elastischen Eigenschaften komplett verliert.

4.1.2 Polyacrylamidfilme

Eine Membran aus Polyacrylamiden kann mittels Grenzflächenpolymerisation aus mit Aminen funktionalisierten, unvernetzten Polyacrylamiden und bifunktionellen Vernetzern gebildet werden. Die Synthesewege sind in Kap. 3.1.2 sowie Kap. 3.3.2 beschrieben. Die Membranbildung wird mit vier unterschiedlichen Vernetzern getestet: Glutaraldehyd, Sebacinsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid und Korksäure-bis(*N*-hydroxysuccinimid-ester) (Reaktionmechanismen siehe Abb. 20). Mit Glutaraldehyd kann eine Netzwerkstruktur erfolgreich gebildet werden. Allerdings ist Glutaraldehyd sowohl in Öl als auch in Wasser löslich. Durch die Diffusion in die wässrige Phase wird eine dreidimensionale Gelstruktur statt einer dünnen Membran gebildet, die für die Bildung einer Mikrokapsel ungeeignet ist. Korksäure-bis(*N*-hydroxysuccinimid-ester) weist das gegenteilige Problem auf, dass es in fast allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Allein in halogenhaltigen Lösungsmitteln wie Chloroform ist es geringfügig löslich, dennoch konnte keine Netzwerkbildung nachgewiesen werden. Als gut geeignet für die Membranbildung haben sich letztendlich die Säurechloride erwiesen. Sowohl mit Sebacinsäure- als auch mit Terephthalsäuredichlorid kann die Bildung einer dünnen elastischen Membran beobachtet werden. Die mit Terephthalsäuredichlorid hergestellten Membranen weisen allerdings optisch stärkere Inhomogenitäten in der Netzwerkstruktur und unregelmäßige Reaktionszeiten auf, so dass am Ende sich das Sebacinsäuredichlorid als am besten geeigneter Vernetzer durchsetzen konnte. In Abb. 35 sind die Ergebnisse der Oszillationszeit-, -frequenz- und -amplitudentests dargestellt.

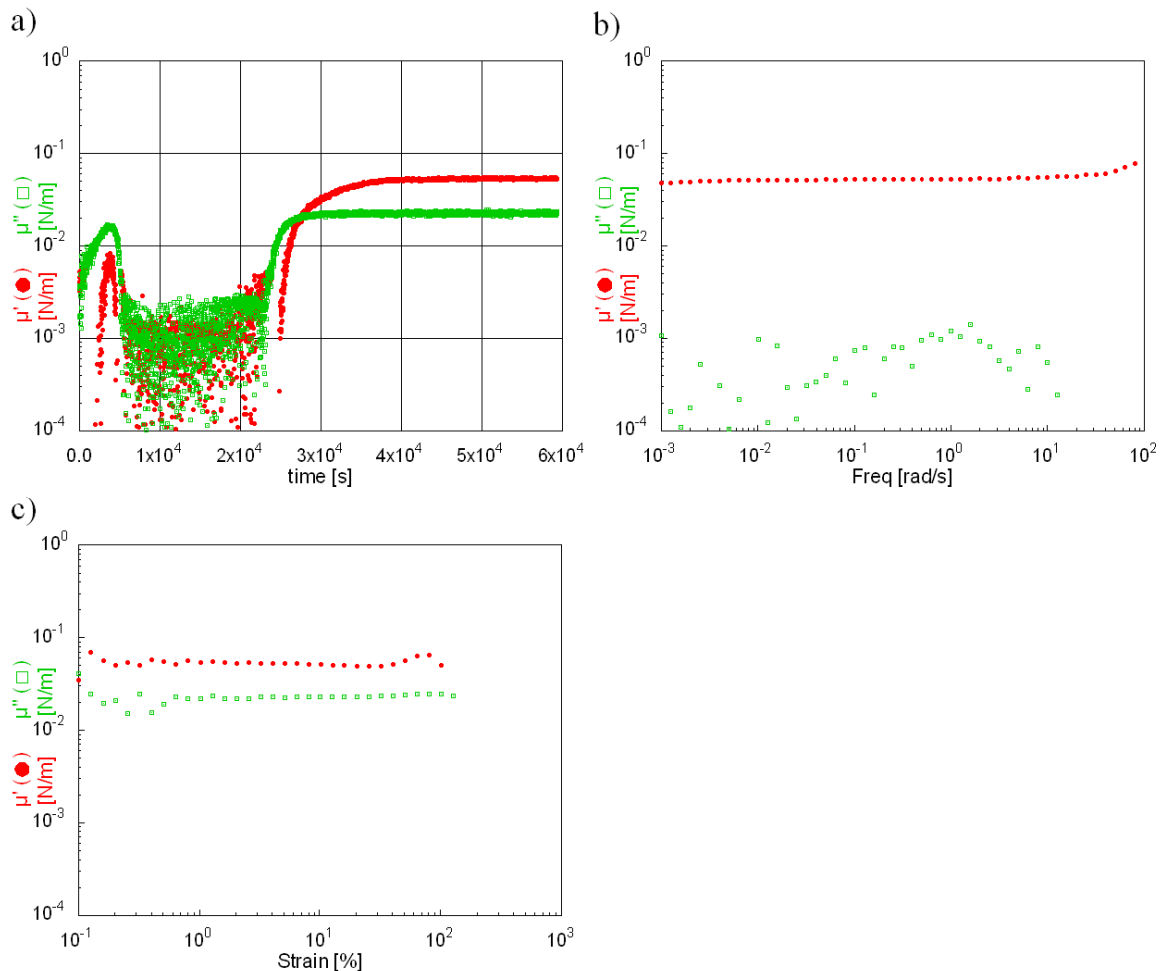


Abb. 35: a) Oszillationszeittest bei $\omega = 1$ Hz, $\gamma = 2,5$ %, b) Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 2,5$ %, c) Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 1$ Hz. Ölphase: $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% von PAAm 9:1 sowie $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

Im Oszillationszeittest ist zu sehen, dass der Speichermodul nach etwa 7 h den Verlustmodul übersteigt und im folgenden Verlauf sich deutlich von diesem trennt, was auf die Bildung einer Membran mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften hindeutet. Wie die Polysiloxanfilme ist auch das Netzwerk aus Polyacrylamiden über einen langen Zeitraum stabil, sobald sich die Gelstruktur gebildet hat. Dies gilt allerdings nicht für den Fall einer teilweisen Netzwerkbildung, welche sich an dem kurzzeitigen Anstieg von den beiden Moduln zu Beginn der Messung erkennen lässt. Die Moduln fallen anschließend wieder drastisch ab, bis sie nach etwa 6 h wieder ansteigen. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann nur mit einem Zweischnitt-Mechanismus der Vernetzungsreaktion erklärt werden. Das am Versuchsanfang gebildete Teilnetzwerk hat nur eine sehr kurze Lebensdauer und löst sich nach ca. 90 min wieder komplett auf. Erst der nach 7 h gebildete Film weist eine stabile kovalent vernetzte Struktur auf, die sich anhand des frequenzunabhängigen Verlaufs des

Speichermoduls im Frequenztest nachweisen lässt. Die ungewöhnlich niedrigen Werte des Verlustmoduls in diesem Test hängen mit einem durch Umrechnung der Messgeometrie verursachten Rechenfehler der Software zusammen und sollen als nicht verwertbar eingestuft werden. Sollte die Netzwerkbildung nach dem in Abb. 20 vorgeschlagenen Mechanismus erfolgen, können die Verläufe der beiden Moduln im Zeittest so erklärt werden:

Obwohl das wasserlösliche unvernetzte Polyacrylamid nicht grenzflächenaktiv ist, hält es sich allein aufgrund der Diffusion auch mal an der Grenzfläche Wasser/Öl auf, wo es auf Vernetzer-Moleküle trifft und mit diesen reagiert. Da das Polyacrylamid keine amphiphilen Eigenschaften besitzt, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass das gebildete Teilnetzwerk die Grenzfläche verlässt und wieder in die wässrige Phase diffundiert. Durch das Einbinden von öllöslichen Vernetzern steigt jedoch die Hydrophobie von Polyacrylamid und dies kann sich wieder an die Grenzfläche bewegen und dort mit weiteren Vernetzer-Molekülen reagieren. Diese Vorgänge werden mehrmals wiederholt, bis die amphiphilen Eigenschaften von Polyacrylamid so stark zunehmen, dass dessen mittlere Aufenthaltszeit und Konzentration an der Grenzfläche ausreichen, um eine durchgehende intermolekulare Vernetzung zu verwirklichen. Sobald sich die Gelstruktur gebildet hat, kann das Polyacrylamid nicht mehr in die wässrige Phase diffundieren und eine stabile Polymermembran wird erzeugt.

Mit dieser Interpretation kann gut erklärt werden, warum überhaupt eine Membran an der Grenzfläche gebildet hat, obwohl das unvernetzte Polyacrylamid nicht grenzflächenaktiv ist. Man benötigt allerdings unter diesen Umständen relativ hohe Konzentrationen sowohl von Polyacrylamiden als auch von Vernetzer sowie sehr lange Reaktionszeiten. Dass unmittelbar vor der Gelzeit der Verlustmodul etwa 30 min vor dem Speichermodul ansteigt, stützt die Annahme, dass erst eine Anreicherung der PAAm-Moleküle an der Grenzfläche und danach die intermolekulare Vernetzung erfolgen. Die Vernetzungsreaktion läuft also sehr wahrscheinlich nach dem Modell der sogenannten „Bond-Percolation“ ab. Dass die teilweise vernetzten PAAm-Moleküle wieder in die wässrige Phase diffundieren können, könnte im ersten Blick auch mit der anfänglichen Zunahme und anschließenden Abnahme der Moduln in Verbindung gebracht werden. Jedoch sollen sich die Adsorption und Desorption in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. D. h. pro Zeiteinheit ist die Anzahl der adsorbierenden Moleküle gleich groß wie die desorbierenden. Für absolut grenzflächeninaktive Moleküle ist im Gleichgewichtszustand die Konzentration in der Bulk-Phase genauso wie diese in der Grenzphase. Aufgrund der langsam steigenden amphiphilen Eigenschaften von Polyacrylamid verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Grenzphase und die

Grenzflächenkonzentration steigt an. Dies ist makroskopisch betrachtet ein kontinuierlicher Prozess und im Verlauf eines rheologischen Zeittests würde eine ständige Zunahme der Moduln zu beobachten sein. Es muss also für den Verlauf der Moduln am Versuchsanfang eine andere Erklärung gefunden werden.

Werfen wir dafür den Blick auf den Zusatz Natriumhydroxid, das zur Neutralisierung der bei der Vernetzungsreaktion abgespaltenen Salzsäure-Moleküle dient und auf diese Weise überhaupt eine erfolgreiche Vernetzung von PAAm garantiert. Die Arbeit von L. Nachtigall zeigt, dass das Zeta-Potential und somit die Ladungsverhältnisse von PAAm-Copolymer pH-abhängig sind.^[119] In neutralen bis sauren Bedingungen ist das Copolymer aufgrund der Protonierung der Amin-Seitengruppen positiv geladen. Die Ladung verringert sich jedoch mit steigendem pH-Wert und ab $\text{pH} \approx 10$ wird das PAAm sogar negativ geladen. Da sich die funktionellen Gruppen des PAAm-Copolymers – sowohl die Amine als auch die Amide – im wässrigen Lösungen nicht deprotonieren lassen, kann die negative Ladung nur durch die Adsorption der Hydroxid-Anionen erklärt werden. Es bildet sich quasi eine Hydroxid-Hülle um das PAAm herum, die überwiegend durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert ist (gestrichelte Linie in Abb. 36a)). Da Hydroxide gute Nukleophile sind, können diese mit Säurechloriden reagieren und auf diese Weise ein Netzwerk basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischen Wechselwirkungen bilden (Abb. 36b)). Durch die Reaktion mit Säurechloriden sinkt allerdings der pH-Wert allmählich, so dass immer mehr Protonen gebildet werden und diese schwächen das Netzwerk durch Konkurrenzreaktionen. (Abb. 36c)). Andererseits verringern sie die Konzentration der an PAAm adsorbierten Hydroxid-Anionen und behindern dadurch die Vernetzungsreaktionen mit Säurechloriden. Somit werden der anfängliche Anstieg und der anschließende Abfall der Moduln im rheologischen Zeittest erklärt. Tatsächlich wird auch eine deutlich Abnahme des pH-Wertes der wässrigen Phase während der Reaktion gemessen. Der vor der Reaktion gemessene pH von 12 sinkt bis zum Ende der Messung auf ca. 9.

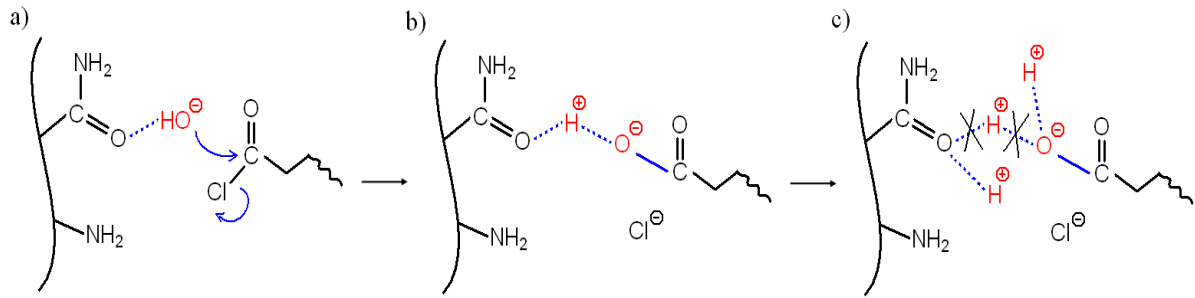


Abb. 36: Schematische Darstellung der Netzwerkbildung zwischen Polyacrylamid und Säurechloriden durch Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen.

Der elastische Modul der PAAM-Membran beträgt ca. $0,06 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und liegt deutlich unter dem der Polysiloxan-Membran. Dies liegt im bereits diskutierten Strukturunterschied (Kap. 2.3.4) zwischen beiden Netzwerken begründet. Während das Polysiloxan-Netzwerk eine hoch geordnete Struktur mit sehr hoher Vernetzungsdichte aufweist, besitzt das Polyacrylamid-Netzwerk eine amorphe Struktur mit deutlich weniger Vernetzungspunkten.

Der Strukturunterschied zwischen Polysiloxan- und Polyacrylamid-Netzwerk spiegelt sich auch in der Deformierbarkeit der Membranen wider. Während die Polysiloxan-Membran schon ab ca. 1 % Deformation in den plastischen Bereich kommt und ab ca. 5 % Deformation komplett zerreißt, ist im Oszillationsamplitudentest ein nahezu konstanter Verlauf des Speichermoduls über die Deformationsamplitude zu beobachten. Die Membran bleibt selbst bei über 100 % Deformationen intakt und verliert kaum an elastischen Eigenschaften. Im Gegenteil, der Speichermodul steigt bei größeren Deformationen (50 % – 100 %) sogar leicht an, bis er schließlich unter zu starker Scherungen ($\gg 100\%$) abfällt. Der leichte Anstieg in Abb. 35c) ist bei einigen Messungen noch stärker sichtbar und kann deshalb nicht als normale Fluktuation der Messwerte betrachtet werden.

Eine klassische Erklärung für diesen scherverfestigenden Effekt ist, dass sich zusätzliche scherinduzierte Vernetzungspunkte bilden. Es ist aber für ein chemisch vernetztes Netzwerk schwer vorstellbar, wie die zusätzlichen Vernetzungspunkte entstehen sollen. Viel wahrscheinlicher kommt die Scherverfestigung dadurch zustande, dass die Deformationsmechanismen vom PAAM-Netzwerk bei höheren und niedrigeren Deformationen unterschiedlich sind. Das Netzwerk ist durch die Brückenbildung zwischen einzelnen Polymersträngen gebildet. Im thermodynamischen Gleichgewicht weisen die Polymerstränge statistisch verteilte Knäuelformen auf, da die Energiezustände zwischen unterschiedlichen Konformationen der Moleküle fast identisch sind. Bei schwacher Scherung

kommt es zuerst zu einem Entknäulen der Polymere, wobei nur die Konformationen der Polymere verändert werden. Dieser Vorgang kostet in der Regel nur wenig Energie. Sobald sich ein Polymerstrang der linearen Form nähert, kann das Molekül eine weitere Streckung nur durch die Ausdehnung der starken kovalenten Bindungen ermöglichen und dies fordert größere Kräfte. Somit wird der ungewöhnliche Anstieg des elastischen Moduls bei höheren Deformationen erklärt. Da eine Streckung der kovalenten Bindungen nur in kleinem Ausmaß ohne Bindungsbruch erfolgen kann, kommt es in den meisten Fällen unmittelbar nach dem kurzen Anstieg des Speichermoduls sofort zum Netzwerkbruch und der Modul fällt anschließend steil ab (Der letzte Messpunkt des Speichermoduls in Abb. 35c) ist aus diesem Grund nicht vorhanden).

Dass die PAAm-Membran einen deutlich größeren linear viskoelastischen Bereich im Vergleich zur Polysiloxan-Membran besitzt, kann ebenfalls mit den oben diskutierten Deformationsmechanismen erklärt werden. Da Polysiloxan-Netzwerke eine kovalente Gitterstruktur aufweisen, kann die Deformation nur durch die Streckung der kovalenten Bindungen oder durch die Änderung der Bindungswinkel erfolgen. Beide Varianten kosten viel Energie und die Bindungen werden schon bei sehr kleinen Deformationen zerstört.

Im folgenden werden die Bildungskinetik und die mechanischen Eigenschaften der Polyacrylamidfilme in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, der Konzentration, sowie die Einflüsse vom pH-Wert und von diversen Zusätzen untersucht, um nähere Informationen für ein besseres Verständnis über die Netzbildung aus Polyacrylamid zu erhalten.

a) Einfluss der Monomer-Zusammensetzung

Es werden fünf PAAm-Copolymere untersucht. Die Probenbezeichnungen sowie die entsprechenden Zusammensetzungen der Copolymere sind in Tab. 1 zusammengefasst. Aufgrund der unterschiedlichen Aktivitäten zwischen AAm und NAPMAAm entspricht die Zusammensetzung der Copolymere nicht dem Verhältnis der Monomere vor der Polymerisation. Der Anteil vom aminhaltigen NAPMAAm liegt in den Copolymeren etwas höher als in den Monomermischungen. Das NAPMAAm ist also das aktivere Monomer von den beiden Acrylamiden.^[26]

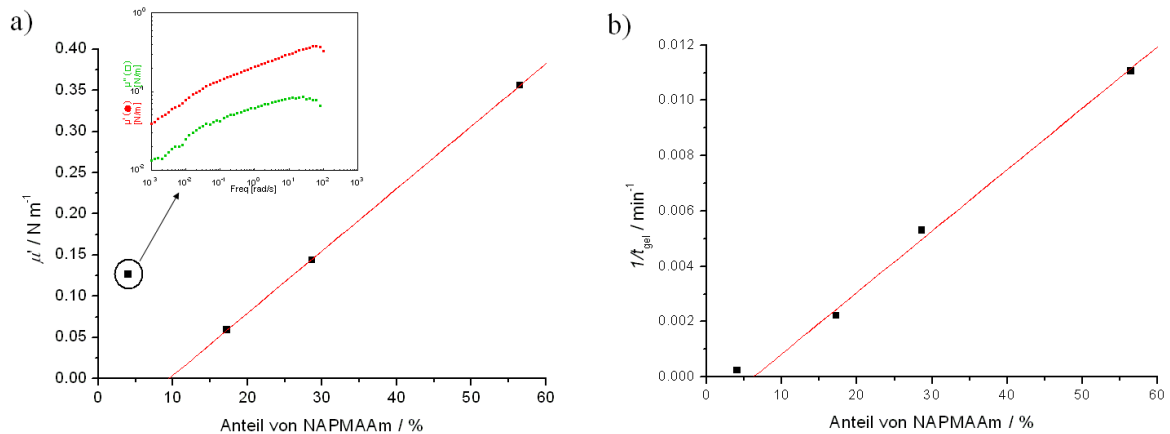


Abb. 37: Auftragung von a) dem Speichermodul der gebildeten Membranen, b) der Membranbildungsgeschwindigkeit gegen den Anteil von NAPMAAm in den Copolymeren. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% von PAAm unterschiedlicher Zusammensetzungen sowie $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

Es werden die Elastizitäten der Membranen und die Membranbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Anteil von NAPMAAm in den Copolymeren untersucht. In Abb. 37a) ist bis auf die Probe PAAm 98:2 (der eingekreiste Punkt) eine lineare Abhängigkeit zwischen dem elastischen Modul und dem Anteil von NAPMAAm zu beobachten. Bei diesem Polymer mit sehr niedrigem Anteil der vernetzbaren Amingruppen hat die Konzentration von Aminen nicht gereicht um die Bildung einer stabilen chemisch vernetzten Membran zu gewährleisten. Der deutliche Abfall des Speichermoduls im niedrigen Frequenzbereich des Frequenztests unterscheidet sich von den Tests für alle anderen Polymermembranen, wo die Speichermoduln stets einen frequenzunabhängigen Verlauf zeigen. Die Ergebnisse von diesem Polymer werden daher nicht in die Diskussionen einbezogen. Dass es für die anderen PAAm-Proben einen linearen Zusammenhang zwischen μ' und dem Anteil von NAPMAAm gibt, weist darauf hin, dass die Membranen sehr wahrscheinlich eine einheitliche Schichtdicke aufweisen. Unter der Annahme, dass die Reaktionsrate für alle Polymere gleich ist, also dass immer der gleiche Prozentsatz der Amingruppen zur Netzwerkbildung beiträgt, ist der Speichermodul proportional zur Zahl der Vernetzungspunkte bzw. der Amingruppen. Bei gleicher Schichtdicke ist die gesamte Anzahl der Amingruppen in der Membran proportional zum Anteil von NAPMAAm im Copolymer, was wiederum zu einer Proportionalität zwischen dem Speichermodul und dem Anteil von NAPMAAm führt.

Die Bildung von Membranen einheitlicher Schichtdicke kann dadurch begründet werden, dass die Vernetzungsreaktionen nur in der Grenzphase Wasser/Öl stattfinden. Sobald diese dünne Übergangsphase von Polyacrylamid-Molekülen gesättigt wird, blockiert diese Polymerschicht

den Kontakt zwischen unvernetzten PAAm in der wässrigen und den Vernetzern in der Ölphase. Die Dicke der gebildeten Membranen bleibt daher einheitlich und entspricht der Dicke der Übergangsphase.

Die Membranbildungszeit ist – wie in Abb. 37b) gezeigt wird – auch eindeutig vom Anteil der Amingruppen im Polymer beeinflusst. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit werden die Gelzeiten für einzelne Proben entnommen und deren Kehrwerte verwendet. Man sieht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu proportional zum Anteil von NAPMAAm bzw. zur Konzentration der Amingruppen ist. Die Reaktionsordnung bezüglich der Amine ist sehr wahrscheinlich erster Ordnung. Somit kann eine gleichzeitige Reaktion von zwei Amingruppen mit einem Molekül des Säurechlorids ausgeschlossen werden. Viel wahrscheinlicher läuft die Vernetzungsreaktion über einen Zweischnitt-Mechanismus, indem eine Amingruppe zuerst mit einem Säurechlorid-Molekül reagiert und dieses Zwischenprodukt im weiteren Verlauf mit einer anderen Amingruppe zur Netzwirkbildung reagiert (Gl. (81)). Die gesamte Reaktionszeit ist somit eine Addition aus den Reaktionszeiten der beiden Teilreaktionen. Wird die Konzentration von RNH_2 verdoppelt, verläuft sowohl die erste als auch die zweite Teilreaktion doppelt so schnell, und man erhält eine zweifach erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten Reaktion. Dies ist ein charakteristisches Merkmal einer Reaktion erster Ordnung.



Wird die Regressionsgerade in Abb. 37b) gegen $1/t_{gel} = 0$ extrapoliert, ist zu sehen, dass die Gerade nicht über den Koordinatenursprung geht, ähnliches wird auch in Abb. 37a) beobachtet. Somit sollte ein Mindestanteil von NAPMAAm in den Copolymeren gewährleistet werden, um überhaupt eine elastische Membran auszubilden. Dieser Anteil liegt bei ca. 7-9 % im Copolymer und dies entspricht einem Anteil von ca. 4-5 % in der Monomermischung. Tatsächlich konnte für die Probe PAAm 95:5 mit 5 % NAPMAAm in der Monomermischung nach einer Woche Reaktionszeit kein elastisches Netzwerk nachgewiesen werden.

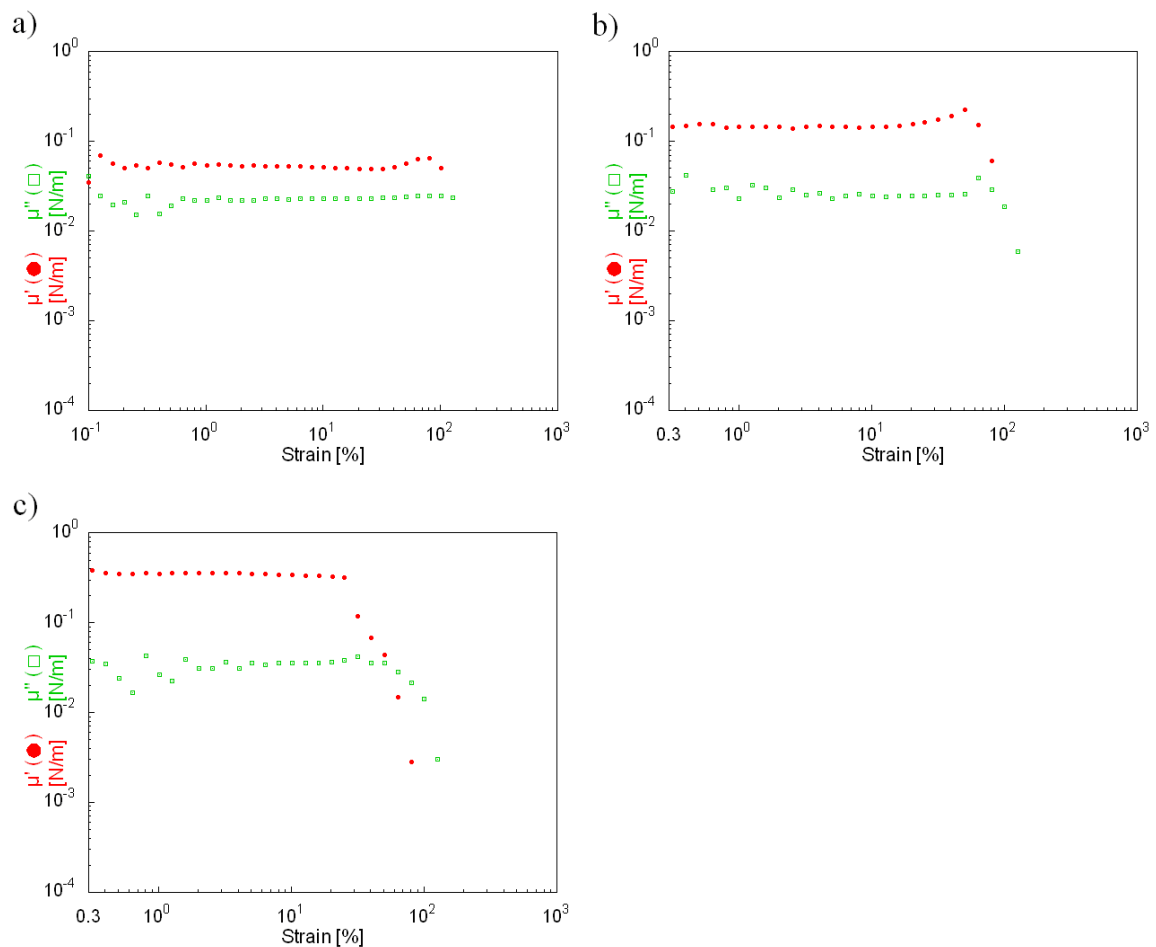


Abb. 38: Oszillationsamplitudentests bei $\omega = 1$ Hz von a) PAAm 9:1, b) PAAm 8:2, c) PAAm 5:5. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% von PAAm unterschiedlicher Zusammensetzungen sowie $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

In Abb. 38 sind die Ergebnisse der Amplitudentests von drei PAAm-Proben präsentiert. Neben einem steigenden Speichermodul mit steigendem Anteil von NAPMAAm kann noch erkannt werden, dass sich die Grenze des linear viskoelastischen Bereichs verkürzt. Für PAAm 9:1 mit 17 %-Anteil von NAPMAAm erstreckt sich der linear viskoelastische Bereich noch über 100 % Deformation, bis er für PAAm 8:2 mit 29 % NAPMAAm auf ca. 50% schrumpft und schließlich für PAAm 5:5 mit 57 % NAPMAAm nur noch bei ca. 25% Deformation liegt. Die Abnahme des LVE-Bereichs hängt also direkt mit der Zunahme des elastischen Moduls zusammen. Je höher der elastische Modul ist, desto stärker sind die einzelnen Polymerstränge miteinander verbunden und dadurch verliert die Netzwerkstruktur an Flexibilität. Deshalb wird die Polymermembran schon bei relativ niedrigen Deformationen zerrissen.

Das bereits beschriebene scherverfestigende Phänomen ist auch bei PAAm 8:2 kurz vor dem Zerreißen der Membran zu beobachten, während dies für PAAm 5:5 nicht in Erscheinung tritt. Auch dieser Unterschied kann mit der stärkeren Vernetzung der einzelnen Polymerstränge bei PAAm 5:5 erklärt werden, die die Konformationsänderungen des Polymerrückgrats stark einschränkt.

b) Einfluss der Konzentration des linearen unvernetzten Polyacrylamids

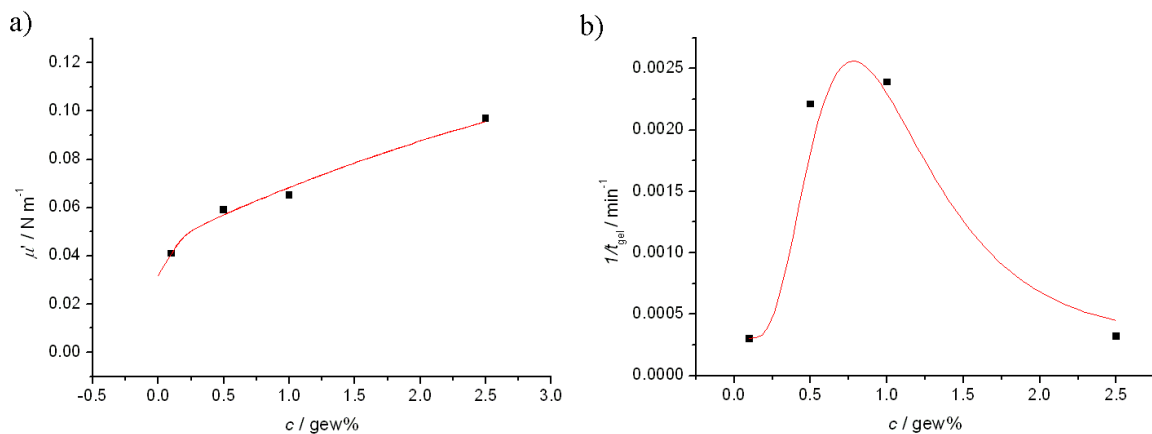


Abb. 39: Auftragung von a) dem Speichermodul der gebildeten Membranen, b) der Membranbildungsgeschwindigkeit gegen die Konzentration vom unvernetzten PAAm. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: PAAm 9:1 unterschiedlicher Konzentrationen sowie $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

In dieser Messreihe wird die Probe PAAm 9:1 mit 17 %-Aminanteil der Seitengruppen des unvernetzten Polyacrylamids bei unterschiedlichen PAAm-Konzentrationen untersucht. Wie Abb. 39a) zeigt, ist keine Proportionalität zwischen den Konzentrationen und den Speichermoduln der fertig gebildeten Membranen zu finden. Der elastische Modul nimmt mit steigender Konzentration von PAAm nur leicht zu. Wird der Modul bei der höchsten Konzentration mit dem bei der niedrigsten verglichen, ist nur eine Verdoppelung des Speichermoduls festzustellen, während die Konzentration dabei mehr als 20-fach erhöht wird. Dieses Ergebnis kann ebenfalls mit der Bildung nahezu einheitlich dicker Membranen begründet werden. Da es sich hierbei um eine Grenzflächenvernetzung handelt, ist anstelle der Volumenkonzentration die Grenzflächenkonzentration der entscheidende Faktor für die Eigenschaften der Membranen. Wird davon ausgegangen, dass im Fortschritt der Reaktion immer mehr PAAm an die Grenzfläche adsorbiert bis diese vollständig belegt wird, ist die Grenzflächenkonzentration nur noch abhängig von der Schichtdicke. Bei gleichen Schichtdicken sollte also zwangsläufig auch der Modul der fertig gebildeten Membranen

identisch sein, da in dieser Messreihe mit PAAm derselben Zusammensetzung gearbeitet wird. Es muss jedoch eine kritische Konzentration der Volumenphase geben, unterhalb der die PAAm-Moleküle die Grenzfläche nicht vollständig belegen können. In diesem Fall ist ein stärkerer Abfall des Speichermoduls mit sinkender PAAm-Konzentration zu erwarten. Die Bestimmung der kritischen Konzentration wird aufgrund der extrem langen Reaktionszeiten bei niedrigen PAAm-Konzentrationen (> 7 Tage) nicht durchgeführt. Bei 0,1 gew.-% PAAm ist noch die Bildung einer elastischen Membran nachzuweisen, während eine dreidimensionale Vernetzung bereits unterhalb 1 gew.-% nicht mehr stattfindet.^[26] Dies ist auch ein Indiz dafür, dass die Konzentration in der Grenzphase aufgrund der Anreicherung der immer hydrophober werdenden Polymere im Laufe der Reaktion höher liegt als in der Bulk-Phase.

Im Verhältnis zwischen der Konzentration von PAAm und der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich jedoch ganz eindeutig keine lineare Abhängigkeit. In Abb. 39b) werden die Kehrwerte der Gelzeiten gegen die PAAm Konzentrationen aufgetragen. Man sieht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang erwartungsgemäß mit steigender Konzentration von PAAm zunimmt, bis diese im weiteren Verlauf ein Maximum erreicht und anschließend wieder stark abfällt. Der ungewöhnliche Abfall der Kurve bei höheren Konzentrationen liegt sehr wahrscheinlich daran, dass die Viskosität der Polymerlösungen zu stark zunimmt. Bei der Präparation der Proben ist deutlich zu spüren, wie zähflüssig die Polymerlösungen werden. Eine zu hohe Viskosität der Lösung verlangsamt stark die Diffusion der Polymermoleküle an die Grenzfläche und behindert somit die Vernetzungsreaktion.

c) Einfluss der Kettenlänge des linearen unvernetzten Polyacrylamids

Es werden drei Copolymere mit unterschiedlicher Molmasse untersucht. Die Probenbezeichnungen und die entsprechende viskosimetrische Molmasse sind in Tab. 2 zu finden.

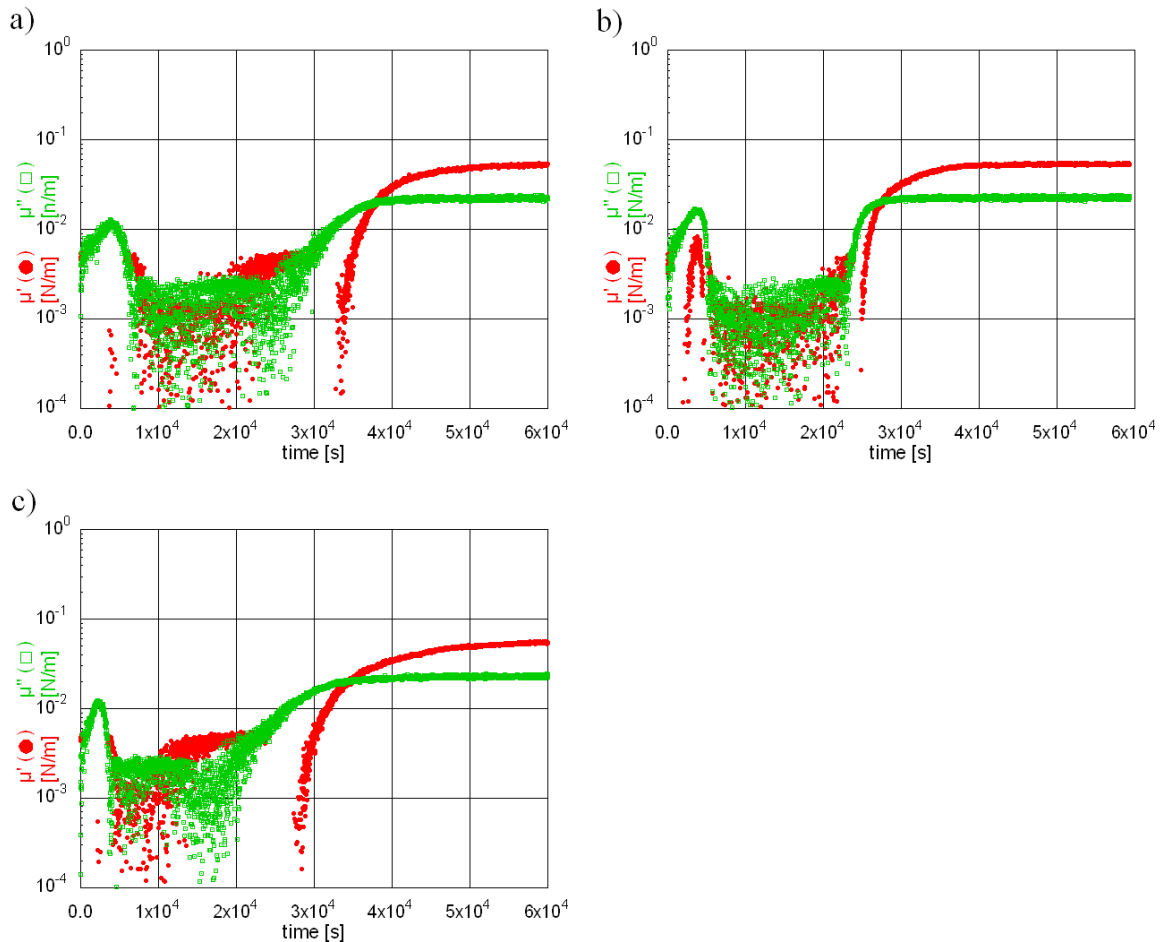


Abb. 40: Oszillationszeittests bei $\omega = 1$ Hz, $\gamma = 2,5$ % von a) PAAm 9:1_k, b) PAAm 9:1_m, c) PAAm 9:1_l. Ölfase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% von PAAm unterschiedlicher Molmasse sowie $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

Die mittlere viskosimetrische Molmasse variiert dabei zwischen $232000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $557500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[26] Innerhalb von diesem Bereich scheint die Molmasse bzw. die Kettenlänge der Copolymere keinen Einfluss auf die Reaktionskinetik zu haben. Wie in Abb. 40 dargestellt wird, zeigen die drei Proben mit unterschiedlichen Polymerkettenlängen weitestgehend vergleichbare Kurvenverläufe. Sowohl die Gelzeiten als auch der Speicher- und Verlustmodul der gebildeten Membranen nehmen ähnliche Werte bei allen drei Proben an. Es wird eigentlich erwartet, dass die PAAm-Moleküle mit längeren Ketten aufgrund ihrer Größe langsamer an die Grenzfläche diffundieren und somit eine längere

Membranbildungszeit in Anspruch nehmen würden. Diese Prognose wird eindeutig von den Messergebnissen widerlegt. Jedoch ist zu erwähnen, dass alle drei Polymerlösungen bei dieser relativ geringen Konzentration (0,5 gew.-%) sehr dünnflüssig sind. Wird die Konzentration erhöht, steigt die Viskosität vor allem für das PAAm mit längsten Ketten stark an, und die Membranbildung tritt deutlich später auf.

d) Einfluss der Konzentration des Vernetzers

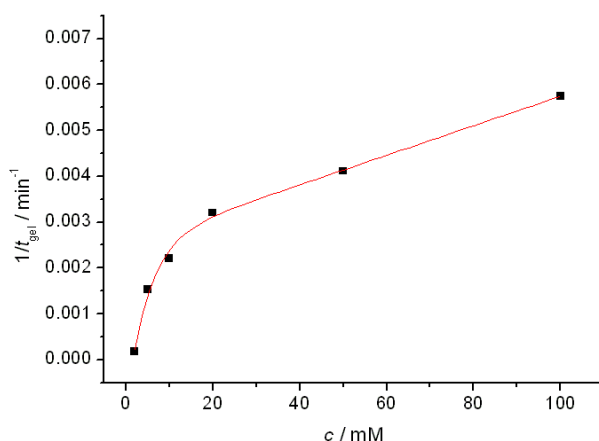


Abb. 41: Lineare Auftragung von der Membranbildungsgeschwindigkeit gegen die Konzentration vom Vernetzer. Ölphase: Sebacinsäuredichlorid unterschiedlicher Konzentrationen in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1 sowie $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

In dieser Messreihe wird die Probe PAAm 9:1 mit 17 %-Aminanteil der Seitengruppen des unvernetzten Polyacrylamids bei unterschiedlichen Konzentrationen des Vernetzers Sebacinsäuredichlorid untersucht. In Abb. 41 wird zuerst die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt durch den Kehrwert der Gelzeit gegen die Vernetzerkonzentration aufgetragen. Man sieht, dass sich der Kurve nach anfänglichem starkem Anstieg im weiteren Verlauf verflacht aber kein Plateau ausbildet. Mit der bisherigen Annahme, dass jeweils ein Vernetzermolekül mit einem PAAm-Molekül reagiert, sollte es eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Vernetzers sein und man würde eine lineare Abhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Vernetzerkonzentration zuordnen können. Eine Verlangsamung der Reaktion bei höheren Konzentrationen durch erhöhte Viskosität der Lösung, die für die Reaktionshemmung bei sehr hohen PAAm-Konzentrationen sorgt, kommt hier nicht in Frage, da die Vernetzer sehr kleine Moleküle sind die sehr schnell diffundieren sollten. Der wahre Grund liegt wohl in der Charakterisierungsgröße für die Reaktionsgeschwindigkeit – der Gelzeit. Zur Gelbildung müssen die einzelnen PAAm-

Moleküle intermolekular vernetzt werden. Dabei spielt es keine Rolle, wie viele Brücken zwischen den Amingruppen von PAAm und den Säurechloridgruppen des Vernetzers hergestellt werden, sondern es zählt nur die intermolekulare Brückenbindung, die durch die Reaktion zwischen einem Vernetzermolekül und zwei Amingruppen aus zwei verschiedenen PAAm-Molekülen zustande kommt. Der Zweischnitt-Mechanismus der Brückenbindung ist bereits in Kap. 4.1.2a) diskutiert. Die Erhöhung der Vernetzerkonzentration bewirkt definitiv eine Beschleunigung der ersten Teilreaktion (Gl. 81a), hat aber keinen Einfluss auf die zweite (Gl. 81b), da die Vernetzermoleküle nicht direkt in diese Reaktion eingreifen. Insgesamt lässt sich die Gelierung somit bei erhöhter Vernetzerkonzentration leicht beschleunigen, eine Proportionalität zwischen den beiden Größen gibt es allerdings nicht.

Die lineare Abhängigkeit lässt sich jedoch zeigen, wenn die x-Achse der Abb. 41 logarithmiert wird (Abb. 42b)). Ob es sich hier um einen Zufall handelt oder ob sich dahinter doch physikalische Bedeutungen verbergen, bleibt eine unbeantwortete Frage.

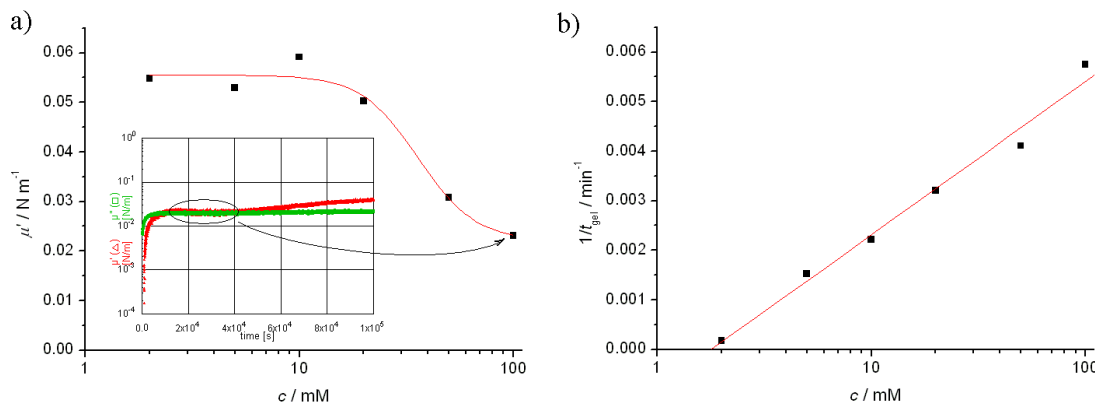


Abb. 42: Logarithmische Auftragung von a) dem Speichermodul der gebildeten Membranen, b) der Membranbildungsgeschwindigkeit gegen die Konzentration vom Vernetzer. Ölphase: Sebacinsäuredichlorid unterschiedlicher Konzentrationen in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1 sowie $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

Bei den rheologischen Zeittests mit sehr hohen Vernetzerkonzentrationen ($> 50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) ist aufgefallen, dass der Speichermodul zunächst ein Plateau über die Zeit bildet (eingekreister Bereich in Abb. 42a), Vernetzerkonzentration $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), um später weiter anzusteigen. Der Anstieg bleibt konstant und kontinuierlich, so dass das zweite Plateau von μ' selbst nach mehreren Tagen nicht erreicht werden kann. Für diesen ungewöhnlichen zweiten Anstieg des Speichermoduls ist bisher keine plausible Erklärung gefunden worden. Es wird vermutet, dass eine mögliche Ursache im Material der Messgeometrie liegt. Der Messstempel bestehend aus Edelstahl beginnt bei solchen hohen Konzentrationen von Säurechloriden nach etwa einem

Tag zu rosten, was mit bloßem Auge gut zu erkennen ist. Die dabei entstandenen Eisen-Ionen könnten in das Netzwerk eingebaut werden und dadurch die Elastizität der Membran erhöhen. Unterstützung für diese Theorie liefern die früheren Messungen mit einem Messing-Stempel, der in Säure noch stärker korrodiert, was einem noch schnelleren und stärkeren Anstieg des Speichermoduls zur Folge hat. Bei den Untersuchungen mit geringeren Konzentrationen des Säurechlorids tritt die Korrosion nicht in Erscheinung und der elastische Modul der Membran bleibt nach dem Erreichen des ersten Plateaus unverändert.

Aus oben genannten Gründen werden alle Werte vom elastischen Modul aus dem ersten Plateau der entsprechenden rheologischen Zeittests entnommen. Werden diese Werte gegen die Konzentration des Vernetzers aufgetragen, ist zunächst ein unveränderter Verlauf des Speichermoduls bei kleineren Konzentrationen ($< 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) zu beobachten, bevor dieser bei höheren Konzentrationen ($> 20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) sinkt. Der konstante Wert von μ' bei kleinen Konzentrationen kann durch die vorher diskutierte These der Bildung einheitlich dicker Membranen gut erklärt werden. Es ist auch davon auszugehen, dass eine kritische Konzentration des Vernetzers existiert, unterhalb dieser keine Membran gebildet werden kann. Die Bestimmung dieser Grenze ist aufgrund des enormen Zeitaufwands nicht durchgeführt worden. Etwas überraschend ist die Tatsache, dass der Speichermodul der Membran bei höheren Vernetzerkonzentrationen abnimmt. Eine mögliche Ursache liegt in der vorhin diskutierten Bildungskinetik der Membran bei hohen Vernetzerkonzentrationen, wobei die Teilvernetzung mit einem PAAM- und einem Säurechlorid-Molekül viel schneller und wahrscheinlicher als eine vollständige Vernetzung mit einem Vernetzer- und zwei PAAM-Molekülen erfolgt. Dadurch sinkt die Anzahl der intermolekularen Brückenbindungen in der Membran, unter der Annahme, dass die gesamte Anzahl reagierender Amingruppen der Polymere immer identisch ist. Eine Behinderung der Netzwerkbildung ist außerdem durch die pH-Änderung während der Reaktion denkbar. Vor der Reaktion wird die wässrige Phase stets mit $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH alkalisiert. Jedoch nimmt die Basizität der Lösung aufgrund der Reaktion mit dem Säurechlorid stetig ab. Erwartungsgemäß muss diese Abnahme bei höheren Konzentrationen des Säurechlorids schneller erfolgen. Welche Folge die Abnahme des pH-Wertes für die Membranbildung hat, wird im Anschluss im nächsten Abschnitt diskutiert.

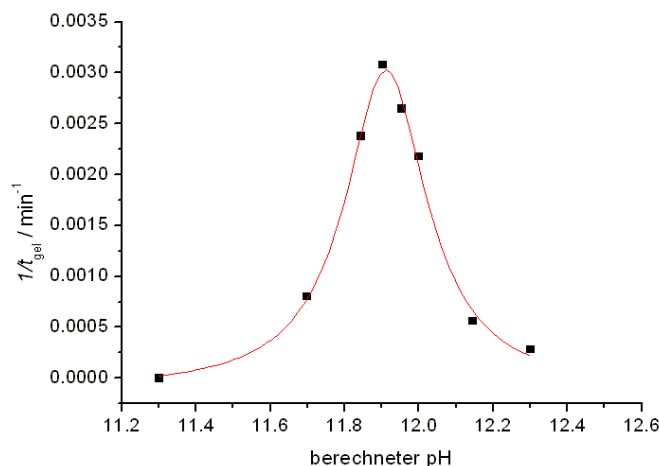
e) Einfluss des pH-Wertes

Abb. 43: pH-Abhängigkeit der Membranbildungsgeschwindigkeit. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1 sowie NaOH unterschiedlicher Konzentrationen in 10 mL deionisiertem Wasser.

Die pH-Werte in Abb. 43 werden anhand der Konzentration von NaOH berechnet. Man sieht, dass die Vernetzungsreaktion nur in einem ganz engen pH-Bereich zwischen etwa 11,6 und 12,2 stattfinden kann. Das Maximum liegt bei etwa pH 11,9. Durch die Reaktion zwischen Amingruppen der Polymere und Säurechlorid werden Salzsäure-Moleküle abgespalten, die durch Basen neutralisiert werden können. Somit verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Produktbildung. Ein anderer wichtiger Grund dafür, warum die Reaktion nur in basischen Bedingungen stattfindet, liegt an der Deprotonierung der Amingruppen, die ansonsten in neutralen bis sauren Bedingungen überwiegend in Form der Ammonium-Ionen existieren und somit die nukleophilen Eigenschaften verlieren. Da es sich bei der Reaktion mit Säurechlorid um eine nukleophile Substitution handelt, wird diese bei erhöhtem Ammonium-Anteil der Amingruppen nicht begünstigt.

Der pH-Wert darf andererseits allerdings auch nicht zu hoch sein, denn die Hydroxid-Anionen besitzen neben ihrer hohen Basizität noch gewisse nukleophile Eigenschaften. Sie können also ebenfalls mit Säurechloriden mittels einer nukleophilen Substitution reagieren und stellen somit eine Konkurrenz für die Vernetzungsreaktion dar. Die Reaktionsprodukte zwischen Hydroxiden und Säurechloriden, die Carbonsäuren, sind nicht mehr in der Lage, das PAAm-Copolymer chemisch zu vernetzen.

f) Einfluss der Tenside

In dieser Arbeit werden die Einflüsse auf die Reaktionskinetik durch Tensid-Zusätze systematisch untersucht. Anhand der Ladungsverhältnisse und der Löslichkeit sind die verwendeten Tenside in verschiedene Gruppen eingeteilt. Ein Überblick ist in Tab. 3 zu finden.

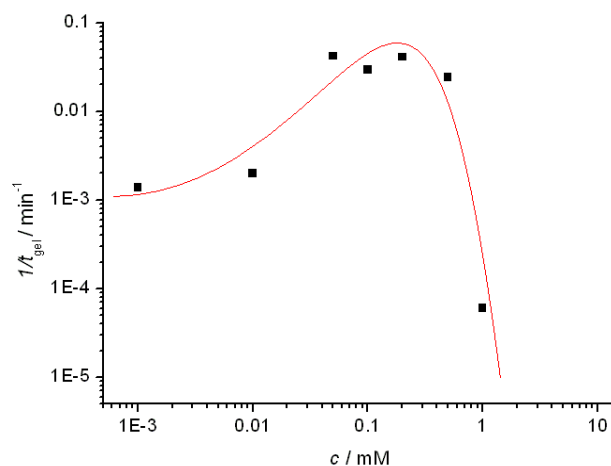


Abb. 44: Auftragung der Membranbildungsgeschwindigkeit gegen die Konzentration von AOT. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid sowie AOT in unterschiedlichen Konzentrationen in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1 sowie $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

Zuerst wird der Einfluss des öllöslichen anionischen Tensids AOT untersucht. In Abb. 44 ist deutlich zu erkennen, dass die Vernetzungsreaktion durch die Anwesenheit von AOT in einem Konzentrationsbereich zwischen $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ stark beschleunigt wird. Die ursprüngliche Gelzeit verkürzt sich von etwa 7 h auf weniger als eine halbe Stunde. Dass die Netzwerkbildung durch AOT stark beschleunigt werden kann, liegt sehr wahrscheinlich an der Adsorption von AOT an das Polyacrylamid, deren Mechanismus wie folgt illustriert werden kann: Zunächst bildet sich eine Adsorptionsschicht von AOT an der Grenzfläche Wasser/Öl. Bei Kontakt dieser Grenzschicht mit PAAm-Molekülen bilden sich stabile Aggregate aus AOT und PAAm. Dadurch werden die gut wasserlöslichen PAAm-Moleküle hydrophober gemacht und sie bevorzugen nun die Adsorption an die Grenzphase. Die Hydrophobierung auf diese Weise ist viel effektiver als der zuvor beschriebene Mechanismus, in dem die PAAm-Moleküle mit den ebenfalls zufällig an die Grenzfläche gekommenen Säurechloriden chemisch reagieren. Dadurch wird die starke Beschleunigung der Vernetzungsreaktion erklärt. Bei $c < 0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ reicht die Konzentration von AOT offenbar nicht aus, um eine stabile Adsorptionsschicht mit PAAm zu bilden. Folglich ist kein

Effekt im Vergleich zu den Messungen ohne AOT-Zusatz zu sehen. Die Konzentration von AOT darf allerdings auch nicht so hoch sein, dass sie die Grenzschicht komplett bedecken. In dem Fall stellen sie eine Barriere dar, die den Kontakt zwischen PAAm und Säurechloriden blockiert. Deswegen wird bei sehr hohen Konzentrationen von AOT ($> 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) kein Netzwerk gebildet.

Die elastischen Moduln der mithilfe von AOT gebildeten Membranen zeigen mit $0,15 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ bis $0,2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ leicht erhöhte Werte im Vergleich zur Membran ohne AOT ($0,06 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$). Es ist eigentlich unausweichlich, dass auch AOT-Moleküle, die ohnehin ihre Position an der Grenzfläche bevorzugen, in den Membranen eingebaut werden. Jedoch wird die chemische Struktur der Membranen nicht beeinträchtigt, was anhand der frequenzunabhängigen Speichermoduln in den rheologischen Frequenztests unter Beweis gestellt werden kann. Die Grenze der linearen Viskoelastizität der Membranen mit ca. 80 % Deformation ist auch vergleichbar mit dem Wert der Membran ohne AOT (bei ca. 100 % Deformation).

Es bleibt trotz intensiver Diskussionen eine offene Frage, warum AOT an Polyacrylamid adsorbieren kann. Elektrostatische Wechselwirkungen können ausgeschlossen werden, da sowohl AOT als auch PAAm bei pH 12 negativ geladen sind. Ob es sich bei der Adsorption um einen enthalpisch oder einen entropisch getriebenen Prozess handelt, kann ebenfalls nicht beantwortet werden.

Als nächstes wird das Adsorptionsverhalten von den drei nichtionischen öllöslichen Tensiden, Brij 72, Stearinsäure und Stearylamin untersucht. Es ist zu erwähnen, dass Stearinsäure beim Kontakt mit Wasser teilweise dissoziieren kann und somit partiell negativ geladen ist. Im Gegensatz dazu kann Stearylamin ein Proton auffangen und dadurch das positiv geladene Ammonium-Ion bilden. Den Handelsnamen Brij trägt die Familie der Polyalkylenglycolether, die je nach Kettenlängen der hydrophoben Alkylgruppen bzw. der hydrophilen Ethylenoxid-Einheiten unterschiedliche Ziffern tragen. Bei Brij 72 handelt es sich um das Polyalkylenglycolether mit 18 Alkyl- und nur 2 Ethylenoxid-Einheiten. Folglich weist Brij 72 überwiegend hydrophobe Eigenschaften auf und ist somit in Öl besser löslich als in Wasser. Die rheologischen Zeittests zeigen, dass auch ungeladenes Brij 72 die Vernetzung zwischen PAAm und Säurechloriden beschleunigen kann, wenn auch mit im Vergleich zu AOT etwas geringerer Wirkung. Ebenfalls leicht beschleunigen lässt sich die Vernetzungsreaktion mit dem Zusatz Stearinsäure, wobei die Membranelastizität ein wenig darunter leidet. Gegenteilige Wirkung zeigt die Membranbildung mit Stearylamin, wobei nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich erhöht wird, sondern auch die Elastizität der fertig

gebildeten Membran deutlich höher als die von der Membran ohne Tensid-Zusätze liegt. Als eine Nebenwirkung insbesondere bei höheren Konzentrationen von Stearylamin wird jedoch beobachtet, dass sich in Öl unlösliche Niederschläge bilden. Da Stearylamin stark nukleophile primäre Amingruppen enthält, ist eine vorzeitige Reaktion mit Säurechloriden in der Ölphase unvermeidbar. Durch den ebenfalls unausweichlichen Einbau des Stearylamins in die PAAM-Membran liefern die Amingruppen des Tensids zusätzliche Vernetzungspunkte, die sehr wahrscheinlich für die höher gemessenen elastischen Moduln der Membranen verantwortlich sind.

Anhand der relativ geringen Anzahl der untersuchten Proben kann nur schwierig eine allgemein gültige Regel für das Adsorptionsverhalten der öllöslichen Tenside an Polyacrylamid gefunden werden. Fest steht nur, dass eine Vielzahl öllöslicher Tenside mit Polyacrylamid in Wechselwirkung treten kann, die nicht unbedingt auf elektrostatischen Anziehungskräften basiert. Von den gemessenen Proben zeigen das negativ geladene AOT und das partiell positiv geladene Stearylamin die effektivste Adsorption, während die Wirkung von dem nicht geladenen Brij 72 und der partiell negativ geladenen Stearinsäure deutlich schwächer ausfällt.

Genauere Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens an Polyacrylamid werden mit wasserlöslichen Tensiden durchgeführt. Diese stehen nicht nur in einer breiten Auswahl zur Verfügung, auch deren physikalischen und chemischen Eigenschaften sind im Vergleich zu den öllöslichen Tensiden meist intensiver studiert worden, was vorteilhaft für eine vernünftige Auswertung und Diskussion ist. Dieser Teil der Arbeit wird in Kooperation mit L. Nachtigall (Polymerwissenschaft, TU Dortmund) und F. Wirkert (Experimentelle Physik I, TU Dortmund) ausgeführt.

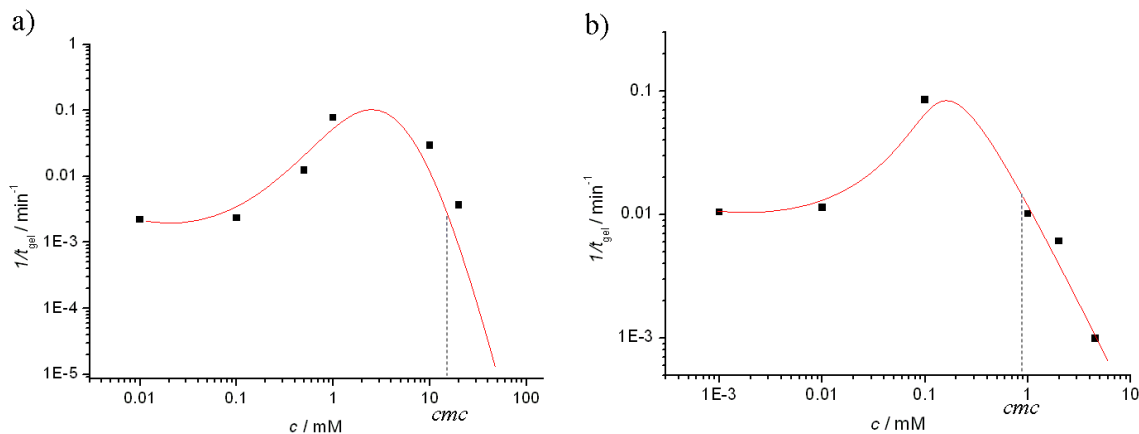


Abb. 45: Auftragung von der Membranbildungsgeschwindigkeit gegen die Konzentration von a) DTAB, b) CTAB. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH sowie DTAB bzw. CTAB unterschiedlicher Konzentrationen in 10 mL deionisiertem Wasser.

In Abb. 45 werden zuerst die Membranbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration der beiden kationischen Tenside Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) dargestellt. Der Messpunkt bei der höchsten Konzentration von DTAB ($100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) kann in der logarithmischen Auftragung nicht angezeigt werden, da dieser den Wert Null annimmt. D. h. Dabei wird kein Netzwerk gebildet. Werden die Messwerte in Abb. 45 mit der Membranbildungsgeschwindigkeit von PAAm ohne Tensid-Zusätze (ca. $0,0022 \text{ min}^{-1}$) verglichen, ist zu sehen, dass die beiden Tenside die Vernetzungsreaktion in einem bestimmten Konzentrationsbereich erheblich beschleunigen können, was für eine schnelle und stabile Adsorption an Polyacrylamid spricht. Der Verlauf und der maximale Wert der beiden Kurven in Abb. 45 sind für beide Tenside fast identisch. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Kurvenverläufen zeigt sich in der Verschiebung der Konzentrationsskala – die Konzentrationen von DTAB liegen etwa eine Zehnerpotenz höher. D. h. um den gleichen Effekt wie von CTAB zu erzielen, muss die Konzentration von DTAB etwa 10-fach höher sein. Dieser Unterschied kann sehr gut anhand der Alkylkettenlänge der Tenside erklärt werden. Da die Alkylkette von CTAB um vier Einheiten länger als von DTAB ist, besitzt CTAB eine höhere Hydrophobie, was eine höhere Grenzflächenkonzentration bei gleicher Volumenkonzentration zur Folge hat. Mit der Tatsache, dass die cmc von CTAB etwa 10-fach kleiner im Vergleich zu DTAB ist, kann man schlussfolgern, dass bei gleicher Grenzflächenkonzentration – zumindest in der Nähe der cmc – die Volumenkonzentration von DTAB etwa 10-fach höher liegt. Da die Membranbildung nur an der Grenzfläche stattfindet, spielt für die Bildungskinetik nur die Grenzflächenkonzentration eine Rolle und diese ist praktisch identisch für beide Tenside,

obwohl die Volumenkonzentration von DTAB 10-fach größer ist.

Ähnlich wie bei öllöslichen Tensiden gibt es auch für die beiden wasserlöslichen Tenside eine optimale Konzentration, bei der die Reaktion am schnellsten abläuft. Diese liegt nicht ganz zufällig bei etwa einem Zehntel der jeweiligen *cmc*, also deutlich unterhalb der Sättigungskonzentration an der Grenzfläche. Wird die Konzentration weiter erniedrigt, adsorbieren immer weniger Moleküle an PAAM, bis schließlich der Adsorptionseffekt nicht mehr zu sehen ist. Bei höheren Konzentrationen tritt allerdings der gegenteilige Effekt auf, dass die Oberfläche immer stärker von Tensid-Molekülen besetzt wird. Die Vernetzungsreaktion wird dabei behindert, weil das Polyacrylamid zuerst die Tensid-Moleküle aus der Grenzfläche verdrängen muss. Bei der Konzentration knapp oberhalb der *cmc*, also bei einer vollständigen Bedeckung der Grenzfläche durch Tensid-Moleküle kann immer noch eine elastische Membran – wenn auch erst nach langer Zeit – gebildet werden. Erst bei ganz hohen Konzentrationen ($> 5 \cdot cmc$) wird die Vernetzungsreaktion komplett verhindert.

Dass sich bei einer Konzentration knapp oberhalb der *cmc* dennoch elastische Membranen bilden, zeigt, dass selbst im Fall der vollständigen Belegung der Grenzfläche durch Tensid-Moleküle die Netzbildung nicht komplett verhindert wird. Wird die Tensid-Konzentration weiter erhöht, steigt die Grenzflächenkonzentration nicht mehr an, dafür aber die Anzahl der Mizellen in der Bulk-Phase. Die Oberflächen der Mizellen, die aus hydrophilen Kopfgruppen der Tenside bestehen, müssen zwangsläufig auch mit PAAM wechselwirken können. Somit kommt es zu immer stärker werdenden Konkurrenzreaktionen mit der Grenzflächenadsorption, bis schließlich so viele PAAM-Moleküle an den Mizellen gebunden sind, dass die Konzentration der an der Grenzfläche adsorbierten Moleküle nicht mehr für die Membranbildung ausreicht (Abb. 46).

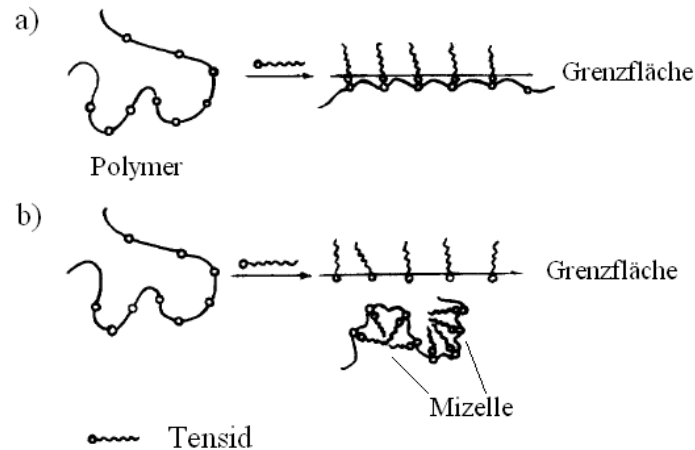


Abb. 46: Schematische Darstellung der Adsorption von Tensid an Polymer.^[120] a) Unterhalb der *cmc* bildet sich das Polymer mit Tensid eine Adsorptionsschicht an der Grenzfläche. b) Oberhalb der *cmc* adsorbiert das Polymer auch an Mizellen in der Bulk-Phase.

Werden die elastischen Moduln der mit CTAB bzw. DTAB gebildeten Membranen mit diesen der Membranen ohne Tensid-Zusätze verglichen (ca. $0,06 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$), fällt sofort auf, dass mit Tensiden deutlich stärkere Filme gebildet werden (Abb. 47). Schon ab einer ganz geringen Konzentration von $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ bewirkt CTAB eine etwa 10-fache Verstärkung der Membranelastizität. Der elastische Modul nimmt mit steigender Konzentration von CTAB vorerst nur geringfügig ab, bis dieser nach Erreichen der *cmc* drastisch sinkt. Für DTAB tritt ein ähnlicher Effekt erwartungsgemäß erst ab einer höheren Konzentration auf, da DTAB weniger hydrophob als CTAB ist und somit für die Bildung einer vergleichbaren Adsorptionsschicht höhere Konzentrationen benötigt werden. Auch mit DTAB lässt die Membranstärke mit weiter steigender Tensid-Konzentration langsam nach, bis diese oberhalb der *cmc* rapide abfällt.

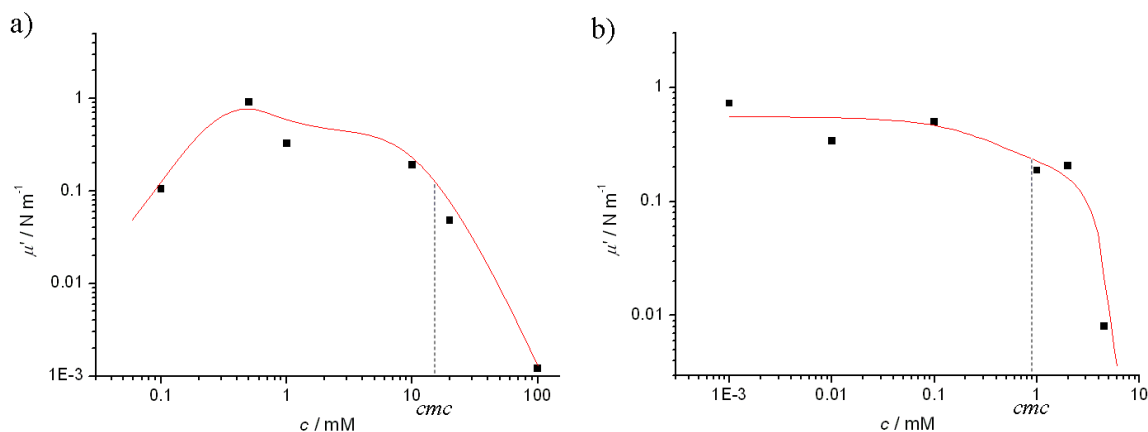


Abb. 47: Auftragung vom Speichermodul der gebildeten Membranen gegen die Konzentration von a) DTAB, b) CTAB. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH sowie DTAB bzw. CTAB unterschiedlicher Konzentrationen in 10 mL deionisiertem Wasser.

Zur Erklärung der starken Erhöhung des Speichermoduls der PAAm-Membran ist an erster Stelle der Einbau der Tensidmoleküle in die Membran denkbar. Doch die Tatsache, dass der Speichermodul – insbesondere für CTAB – schon bei einer sehr kleinen Konzentration den maximalen Wert erreicht und im folgenden Verlauf mit steigender Tensid-Konzentration abnimmt, spricht eher gegen diese Annahme. Denn falls die Wechselwirkung von Tensid-Molekülen mit dem PAAm-Netzwerk oder mit sich selbst für eine erhöhte Elastizität der Membran sorgen sollte, würde man bei höherer Tensid-Konzentration eine stärkere Membranelastizität messen. Da Alkylammoniumbromide weder mit PAAm noch mit Säurechloriden chemisch reagieren können, könnte eine mögliche Vernetzung mit CTAB bzw. DTAB nur auf der Basis der physikalischen oder mechanischen Wechselwirkungen erfolgen. Doch diese Möglichkeit wird anhand des linearen Verlaufs der Speichermoduln im rheologischen Frequenztest widerlegt. Wechselwirkungen innerhalb der Tensid-Moleküle können auch keine nennenswerten elastischen Eigenschaften hervorrufen, was durch die rheologischen Zeittests mit Tensiden ohne PAAm bestätigt wird. Es wird dabei selbst nach 24 h keinen erkennbaren Anstieg des Speichermoduls gemessen.

Wenn der Einbau der Tenside in die PAAm-Membranen nicht die Ursache für die signifikante Erhöhung des Speichermoduls sein soll, kann dieses Phänomen nur durch die Bildung einer viel dickeren Membran oder durch einen höheren Vernetzungsgrad erklärt werden. Den beiden Hypothesen fehlen allerdings klare Beweise. Eine Erhöhung des Vernetzungsgrades ist durchaus möglich, da der Anteil der intermolekular vernetzten Amingruppen im Copolymer unter normalen Bedingungen oft unter 5 % liegt.^[26,121] Der Oszillationsamplitudentest in

Abb. 48 zeigt, dass der linear viskoelastische Bereich der PAAm-Membran mit $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CTAB nur ungefähr 3 % beträgt. Oberhalb dieser Deformation ist zuerst eine kontinuierliche Abnahme des Speichermoduls zu beobachten, bis die Membran ab ca. 40 % Deformation komplett zerreißt. Zum Vergleich, die PAAm Membran ohne Tenside weist einen LVE-Bereich von über 100 % Deformation auf. Sollte die erhöhte Elastizität nur durch die Verdickung der Membran bei Erhaltung der losen Netzwerkstruktur zustande kommen, würde man eher ein Netzwerk ähnlicher Flexibilität erwarten. Dass die Membran mit CTAB deutlich früher reißt, bekräftigt also die Aussage, dass ein höherer Vernetzungsgrad des Polyacrylamids durch die Anwesenheit von CTAB bzw. DTAB hervorgerufen wird.

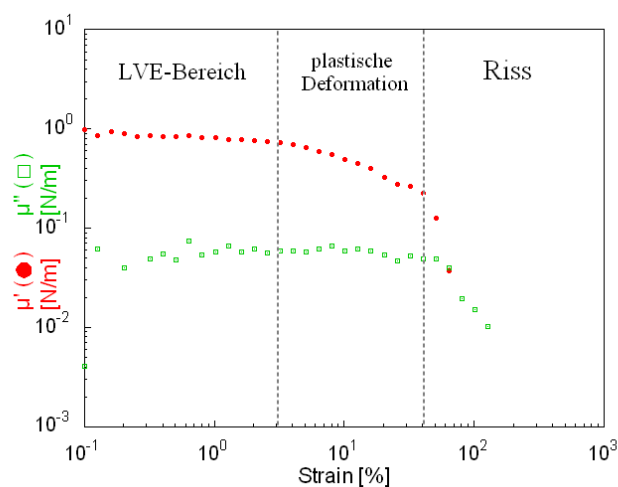


Abb. 48: Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 1 \text{ Hz}$ für die PAAm-Membran mit CTAB. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% von PAAm 9:1, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH sowie $0,001 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CTAB in 10 mL deionisiertem Wasser.

Um zu überprüfen, wie die Adsorptionskinetik aussieht, und welche Rolle die elektrische Ladung für die Adsorption von CTAB und DTAB an Polyacrylamid spielt, werden dynamische Messungen der Oberflächenspannung mithilfe der Methode der hängenden Tropfen durchgeführt.

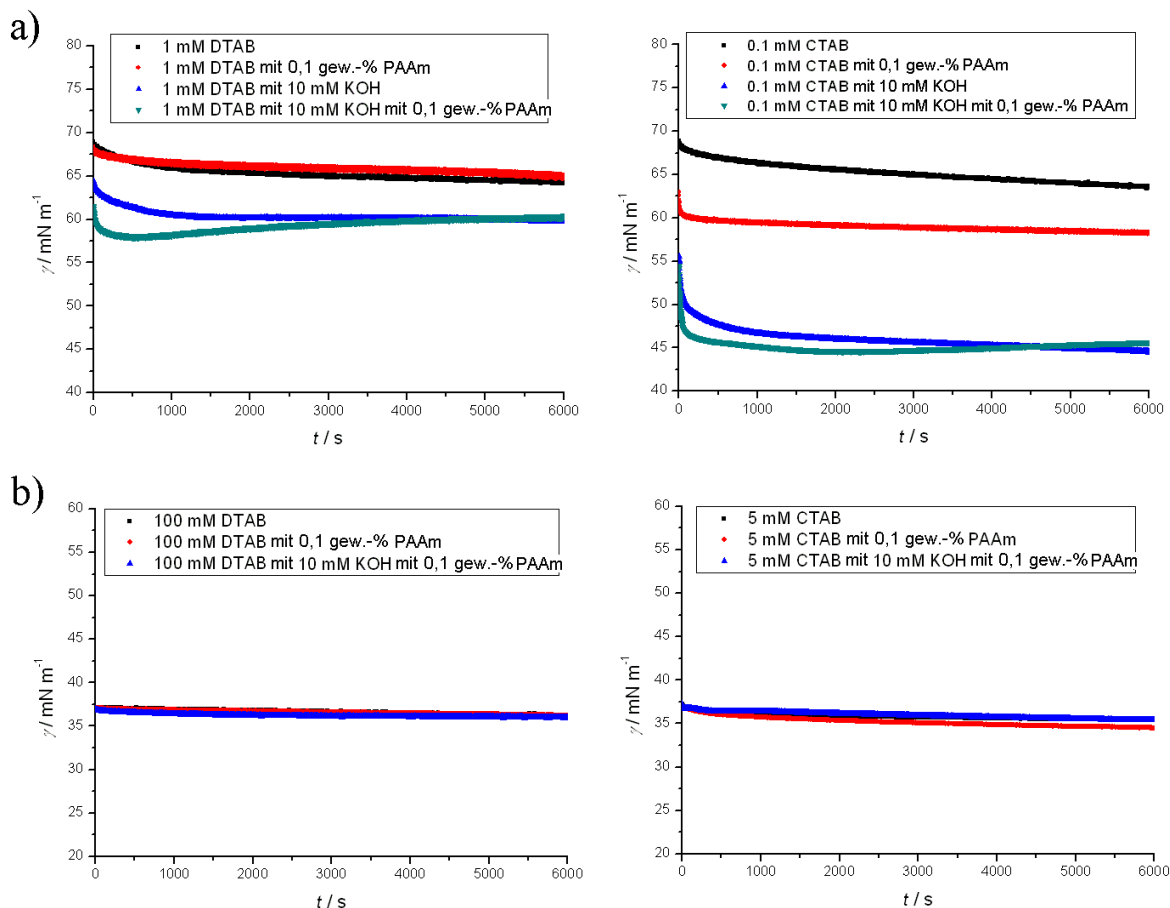


Abb. 49: Dynamische Oberflächenspannung von CTAB bzw. DTAB a) unterhalb der *cmc*, b) oberhalb der *cmc*.

In Abb. 49 a) werden die Messergebnisse der dynamischen Oberflächenspannung von DTAB und CTAB bei einer Konzentration weit unterhalb der jeweiligen *cmc* präsentiert. Für DTAB überlappen sich die beiden Spannungskurven von den Proben mit und ohne PAAm bei pH-neutralen Bedingungen. Das Polyacrylamid scheint keinen Einfluss auf die Oberflächenadsorption von DTAB zu haben. Erst mit dem Zusatz von $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH zeigt die Probe mit PAAm eine etwas stärkere Senkung der Oberflächenspannung in den ersten 3000 s, was sehr wahrscheinlich aufgrund der Oberflächenadsorption von PAAm an DTAB zustande kommt. Im folgenden Verlauf erholt sich langsam die am Anfang stark gesunkene Oberflächenspannung wieder, so dass sich letztendlich die beiden Kurven von den Proben mit und ohne PAAm wieder vereinen. Auffällig ist außerdem, dass die Oberflächenspannung vom reinen DTAB nach der Zugabe von KOH erniedrigt wird. Es sind einige Studien bekannt, die über den Einfluss von Ionenstärke der Bulk-Phase auf die Grenzflächenadsorption ionischer Tenside berichten.^[122-124] Dabei wird stets eine Abnahme der Oberflächenspannung mit erhöhter Ionenstärke beobachtet. Daher ist sehr wahrscheinlich statt der pH-Änderung die Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von KOH, die für die

Erniedrigung der Oberflächenspannung sorgt. Für CTAB werden prinzipiell dieselben Phänomene beobachtet. Der einzige Unterschied liegt darin, dass die Oberflächenspannung der Probe mit PAAm bei neutraler Bedingung etwas niedriger liegt (rote Kurve des rechten Bildes in Abb. 49a)). Ob diese Erniedrigung auf die Oberflächenadsorption von PAAm zurückzuführen ist, kann nur schwierig beurteilt werden. Zum einen zeigt CTAB im Vergleich zu DTAB eine deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber der Ionenstärke, was anhand der signifikanten Erniedrigung der Oberflächenspannung zu erkennen ist. Es ist also nicht auszuschließen, dass der Polyelektrolyt die Ionenstärke der Lösung erhöht und dadurch die Oberflächenspannung von CTAB erniedrigt. Zum anderen unterscheidet sich dieser Kurvenverlauf deutlich von dem mit Basen-Zusatz (grüne Kurve des rechten Bildes in Abb. 49a)), wobei die Oberflächenspannung zuerst stark sinkt, danach aber leicht ansteigt. Die Probe mit PAAm ohne Base zeigt jedoch eine kontinuierliche leichte Abnahme der Oberflächenspannung und dieser Kurvenverlauf ist eher mit dem ohne PAAm vergleichbar.

Die Oberflächenspannung weit oberhalb der *cmc* der Tenside wird – wie in Abb. 49b) dargestellt wird – erwartungsgemäß weder von pH-Wert noch durch den Zusatz von PAAm beeinflusst. Eine Adsorption von PAAm an der Oberfläche ist unwahrscheinlich.

Anhand der oben geführten Diskussionen kann man mit Vorsicht darauf schließen, dass eine Adsorption von PAAm an den kationischen Tensiden DTAB und CTAB nur unterhalb der *cmc* im basischen Milieu stattfindet. Unter neutraler Bedingung kann die Adsorption nicht eindeutig nachgewiesen werden. Um diese Aussage zu bekräftigen, werden Elektronendichtenverteilungen in der Nähe der Oberflächen mittels Röntgenreflektometrie gemessen. Diese Methode hat gegenüber der Messung der Oberflächenspannung den Vorteil, dass eine Änderung der Oberflächenstruktur anhand ihrer Elektronendichte direkt gesehen werden kann.

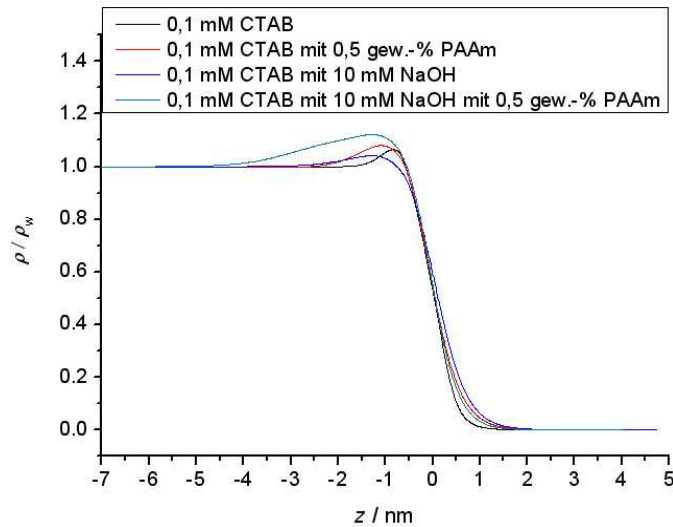


Abb. 50: Elektronendichtenverteilung entlang der z -Achse. Die Messwerte werden auf die Elektronendichte von Wasser ρ_w normiert. Die Grenzfläche Wasser/Luft wird auf die Nullstelle der z -Achse kalibriert.

In Abb. 50 werden die relativen Elektronendichten in der Nähe der Oberfläche der jeweiligen Proben dargestellt. Die Phasengrenze Wasser/Luft erkennt man an dem steilen Abfall der Kurven, da Wasser eine wesentlich höhere Elektronendichte als die Luft besitzt. Die kleinen „Hügel“ kurz vor Erreichen der Phasengrenze weisen darauf hin, dass sich knapp unterhalb der Phasengrenze im Vergleich zur Bulk-Phase elektronendichtere Substanzen befinden. Es bildet sich also eine Adsorptionsschicht direkt an der Grenzfläche. Für reines CTAB beträgt die Dicke dieser Schicht ca. 1 nm, ein typischer Wert für eine monomolekulare Tensid-Adsorptionsschicht an der Oberfläche.^[70] Wenn in die wässrige Phase das Polyacrylamid hinzugegeben wird, ist nur eine ganz leichte Zunahme der Schichtdicke auf ca. 1,5 nm zu sehen. Ebenso dick ist die Schicht von CTAB mit Base. Erst die Kombination CTAB mit Base und PAAm bewirkt eine deutliche Zunahme der Schichtdicke auf ca. 4 nm. Es werden außerdem noch Messungen für reine PAAm-Lösung ohne CTAB durchgeführt und keine Adsorptionsschicht an der Grenzfläche wird beobachtet. Der Zuwachs der Schichtdicke von 1 nm auf 4 nm kann somit nur durch die Adsorption von PAAm an CTAB erklärt werden. Die PAAm-Moleküle hängen direkt unterhalb der CTAB-Schicht und die Anzahl der adsorbierten Moleküle nimmt mit zunehmenden Abständen zu CTAB aufgrund der immer schwächer werdenden Wechselwirkung ab. Deshalb sieht man eine flache Abnahme der Elektronendichte in Richtung Bulk-Phase, die Grenze der PAAm-Schicht zur Bulk-Phase ist nicht klar erkennbar.

Mit diesen Ergebnissen können die vorher aus den Oberflächenspannungsmessungen abgeleiteten Erkenntnisse sehr gut bestätigt werden. Offensichtlich scheint sich PAAm erst in stark basischen Bedingungen in signifikantem Maße an das CTAB anzulagern. Unter neutraler Bedingung ist die Adsorption hingegen nicht eindeutig nachweisbar. Der Adsorptionsmechanismus von PAAm an CTAB bzw. DTAB kann daher mit der elektrostatischen Wechselwirkung sehr gut erklärt werden. Da das Copolymer PAAm 9:1 einen isoelektrischen Punkt bei $\text{pH} = 10$ besitzt,^[119] ist dies in neutraler Bedingung positiv geladen. Das CTAB bzw. DTAB trägt auch eine positive Ladung und es kommt zur Abstoßung zwischen beiden Substanzen. Die Ladungsverhältnisse von PAAm verändern sich jedoch, wenn die Lösung mit Basen versetzt wird. Der pH-Wert liegt nun bei ca. 12 und unter dieser Bedingung ist das PAAm negativ geladen. Eine Adsorption an CTAB bzw. DTAB wird somit viel wahrscheinlicher.

Durch die bisherigen Untersuchungen an diversen Tensiden wird letztendlich die Erkenntnis gewonnen, dass die Elektrostatik doch eine sehr wichtige, wenn auch nicht die alles entscheidende Rolle für die Adsorption von Tensid an Polymer spielt. Um diese Messreihe zu vervollständigen, wird anschließend auch noch das Adsorptionsverhalten von anionischen und nichtionischen wasserlöslichen Tensiden präsentiert. Als anionische Tenside wurden das C12-kettige Natriumdodecylsulfat (SDS) und das C16-kettige Natriumhexadecylsulfat (SHS) verwendet.

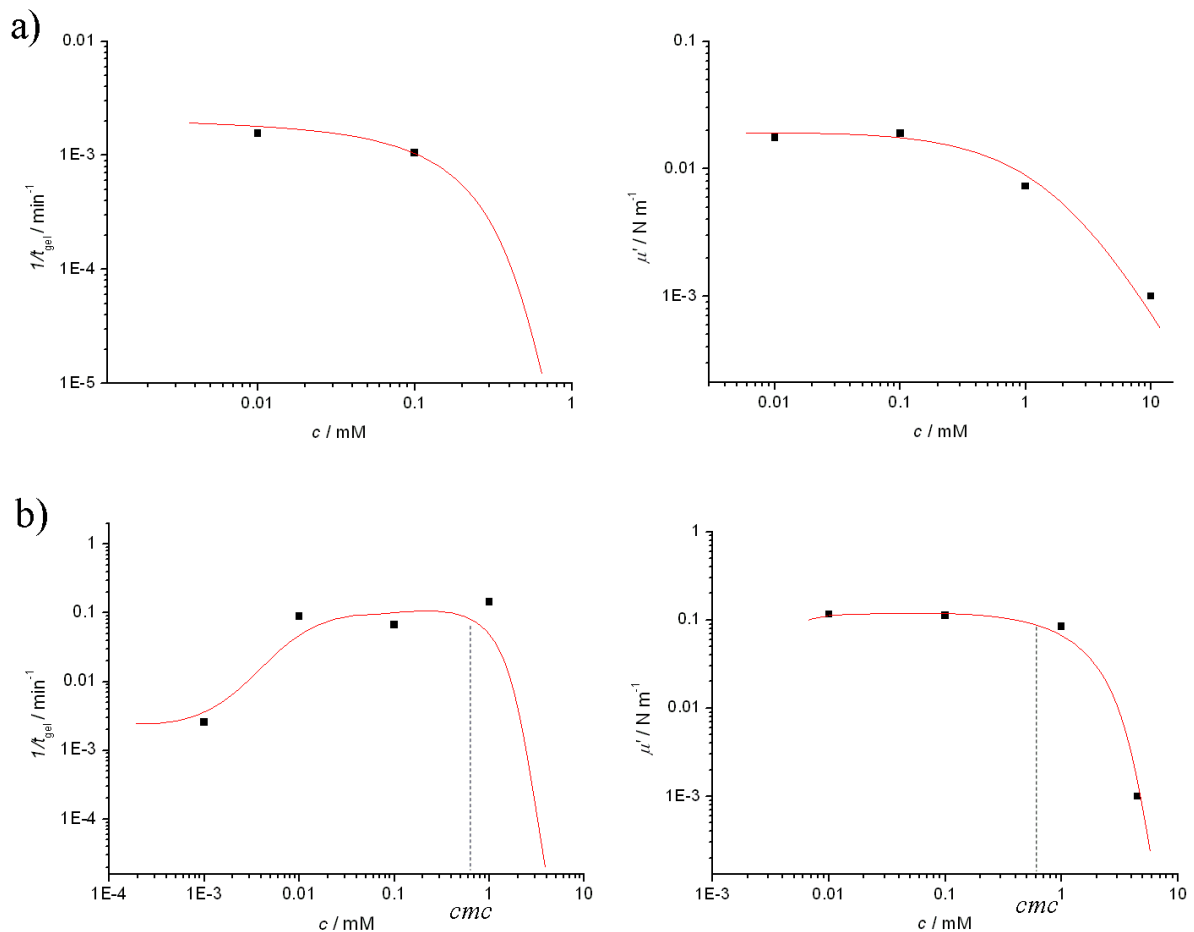


Abb. 51: Auftragung von der Membranbildungsgeschwindigkeit und dem Speichermodul der gebildeten Membranen gegen die Konzentration von a) SDS, b) SHS. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH sowie SDS bzw. SHS unterschiedlicher Konzentrationen in 10 mL deionisiertem Wasser.

In den beiden linken Diagrammen der Abb. 51 sind die Messpunkte bei der höchsten Konzentration nicht zu sehen, da sich bei dieser Konzentration ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS bzw. $4,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SHS) keine Membranen mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften bilden lassen und folglich weist die Membranbildungsgeschwindigkeit den Wert null auf, der in einer logarithmischen Auftragung nicht dargestellt werden kann.

Die beiden anionischen Tenside zeigen eine komplett unterschiedliche Wirkung auf die Kinetik der Vernetzungsreaktion. Während SHS in einem breiten Konzentrationsbereich die Membranbildung stark beschleunigen kann, behindert SDS schon ab einer relativ geringen Konzentration die Vernetzung von PAAm. (im Vergleich beträgt die Membranbildungsgeschwindigkeit von PAAm ohne Tensid-Zusätze ca. $0,0022 \text{ min}^{-1}$.) Bei Erhöhung der Konzentration von SDS wird die Vernetzungsreaktion immer stärker verlangsamt, bis diese schließlich bei einer Konzentration noch weit unterhalb der *cmc*, die

bei ca. $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ liegt, zum Stillstand kommt. Etwas überraschend sind diese gegenteiligen Effekte von SDS und SHS, die die absolut gleichen funktionellen Gruppen tragen und sich nur von der Länge der Kohlenwasserstoffketten unterscheiden. Sollte eine Adsorption an PAAM wie von den kationischen Tensiden auf der Basis der elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgen, hätte man eine abstoßende Wirkung zwischen PAAM und SDS bzw. SHS erwarten können, da diese unter der stark basischen Reaktionsbedingung allesamt negativ geladen sind. Tatsächlich bestätigt das Verhalten von SDS diese Erwartung, jedoch hat man mit dieser Begründung erhebliche Schwierigkeiten, den Beschleunigungseffekt von SHS zu erklären. Offensichtlich kann SHS – wie das bereits untersuchte öllösliche Tensid AOT – trotz der elektrostatischen Abstoßung eine stabile Adsorptionsschicht mit PAAM an der Grenzfläche bilden und auf diese Weise die Membranbildung beschleunigen. Die stärkste Beschleunigung geschieht ebenfalls wie die kationischen wasserlöslichen Tenside unterhalb der *cmc*. Bei der Konzentration weit oberhalb der *cmc* wird keine Membran gebildet.

Die negative Wirkung auf die Membranbildung von SDS zeigt sich auch in der Schwächung der elastischen Eigenschaften der Membranen. Schon ab einer sehr geringen Konzentration von $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ beträgt der Speichermodul nur noch $0,02 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, während die PAAM-Membran ohne Tensid-Zusätze einen elastischen Modul von ca. $0,06 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ aufweist. Ab $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SDS-Konzentration verringert sich der Speichermodul auf das Niveau unterhalb des Verlustmoduls und es wird keine überwiegend elastische Membran gebildet. Dasselbe geschieht mit SHS nur bei Konzentrationen weit oberhalb dessen *cmc*. Unterhalb der *cmc* bilden sich Membranen mit ähnlichen Elastizitäten, die ungefähr $0,1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ betragen und nur geringfügig höher als diese der ohne Tenside gebildeten Membran liegen. Zum Vergleich werden mit kationischen Tensiden DTAB bzw. CTAB etwa 10-fach stärkere Membranen gebildet. Die Netzwerkstruktur der PAAM-Membranen wird also nicht so stark von SHS beeinflusst.

Die pH-abhängigen Messungen der dynamischen Oberflächenspannung von kationischen Tensiden mit PAAM-Copolymer lieferten uns die Erkenntnis, dass elektrostatische Wechselwirkungen eine sehr wichtige Rolle für die Adsorption an Polyacrylamid spielen. Diese Messungen werden auch für die anionischen Tenside SDS und SHS durchgeführt.

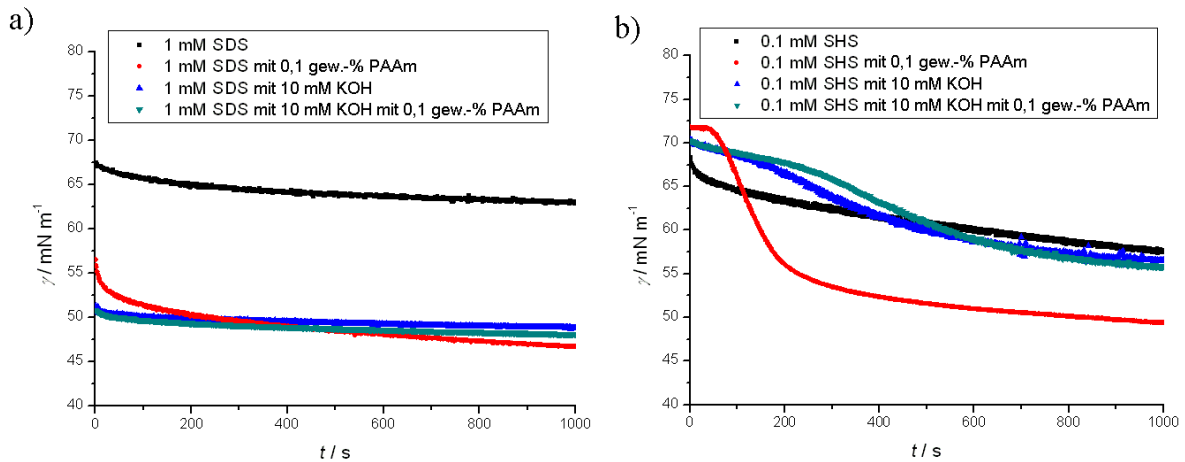


Abb. 52: Dynamische Oberflächenspannung von a) SDS, b) SHS unterhalb der jeweiligen *cmc*.

Zuerst wird die dynamische Oberflächenspannung unterhalb der *cmc* in pH-neutraler und unter stark basischen Bedingungen gemessen. Die ausgewählten Konzentrationen entsprechen ungefähr einem Zehntel der *cmc* der jeweiligen Tenside. Man sieht in Abb. 52, dass sowohl für SDS als auch für SHS die Oberflächenspannungen im stark basischen Milieu einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf zeigen, unabhängig davon, ob die Lösung vorher mit PAAm versetzt ist oder nicht (die blauen und grünen Kurven). Eine Adsorption von den Tensiden an PAAm ist also bei diesem pH-Wert (pH 12) unwahrscheinlich, oder sie ist mit dieser Messmethode nicht nachweisbar.

Auffällig sind die Unterschiede in pH-neutraler Bedingung. Für SDS nimmt die Oberflächenspannung schon direkt nach dem Beginn der Messung viel tiefere Werte an, wenn die Probe PAAm-Copolymer enthält. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung könnte eine Folge der Oberflächenadsorption von PAAm an SDS sein, jedoch ist nicht auszuschließen, dass auch eine Änderung der Ionenstärke durch den Polyelektrolyt einen Einfluss hat. Ähnlich wie das kationische Tensid CTAB wird die Oberflächenspannung von SDS nach der Zugabe von KOH stark erniedrigt. Der Effekt der von PAAm verursachten Änderung der Ionenstärke ist somit nicht vernachlässigbar.

Eindeutig nachweisbar ist eine Adsorption von PAAm an SHS in pH-neutraler Bedingung. Man sieht einen deutlichen Unterschied zwischen den Kurvenverläufen der Oberflächenspannung mit und ohne PAAm (die rote und schwarze Kurve in Abb. 52 b)). Interessanterweise ist ein kleines Plateau für die Probe mit PAAm in den ersten ungefähr 60 – 80 s zu beobachten, bevor die Oberflächenspannung im weiteren Verlauf plötzlich stark abfällt und ab ca. 250 s sich ein weiteres Plateau bildet, dessen Wert viel niedriger gegenüber

reinem SHS liegt. Die Bildung des ersten Plateaus kann mit der Adsorption von SHS an PAAm sehr gut begründet werden. Da Tensid-Moleküle in der Regel kleine Moleküle sind und deren Oberflächenadsorption sehr schnell erfolgt, wird schon ab der ersten Sekunde der Messung ein exponentieller Abfall der Oberflächenspannung beobachtet. Adsorbieren die SHS-Moleküle an PAAm, dessen Molmasse mehrere hunderttausend Dalton beträgt,^[26] dauert eine Diffusion der Makromoleküle an die Oberfläche viel länger. Offenbar besitzt SHS eine so hohe Affinität zu PAAm, dass ein Großteil der Tensid-Moleküle an dem Copolymer adsorbiert und die ersten PAAm-SHS-Aggregate erst nach 60 – 80 s an die Oberfläche gelangen. Vor dieser Zeit wird also praktisch die Oberflächenspannung von reinem Wasser gemessen. Daher kommt das erste Plateau der Oberflächenspannung zustande und dessen Wert von $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ entspricht tatsächlich der Oberflächenspannung von reinem Wasser.

Bei Konzentrationen weit oberhalb der *cmc* der Tenside sind wie erwartet keine Unterschiede zwischen den Oberflächenspannungskurven zu beobachten. Die Kurvenverläufe ähneln denen der kationischen Tenside (Abb. 49 b)) und werden deshalb hier nicht dargestellt.

Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von anionischen Tensiden an PAAm bei verschiedenen pH-Werten ist, wie bei den kationischen Tensiden, von der Elektrostatik bestimmt. In pH-neutraler Bedingung ist das PAAm-Copolymer aufgrund der Protonierung der Amingruppen positiv geladen und eine Adsorption an den anionischen Tensiden, insbesondere dem SHS, kann eindeutig nachgewiesen werden. Bei sehr hohem pH-Wert trägt das PAAm wiederum negative Ladungen und dadurch ist eine Adsorption an den anionischen Tensiden wegen der elektrostatischen Abstoßung nicht begünstigt.

Anhand dieser Ergebnisse ist es durchaus denkbar, dass SDS eventuell in neutralen bis sauren Bedingungen doch eine stabile Grenzflächenadsorptionsschicht mit PAAm-Copolymer bilden und dadurch die Membranbildung beschleunigen kann. Diese Gelegenheit lässt sich jedoch nicht überprüfen, da ein pH-Wert von 12 die grundlegende Voraussetzung für die Vernetzungsreaktion mit Sebacinsäuredichlorid ist. Die bisherigen Untersuchungen können noch keine Antwort für die Frage liefern, warum SHS bei pH 12 trotz der elektrostatischen Abstoßung die Grenzflächenvernetzung von PAAm katalysiert. Neben der Van-der-Waals-Wechselwirkung sind auch Wasserstoffbrückenbindungen als Ursache denkbar. Der hydrophobe Effekt spielt dabei sehr wahrscheinlich auch eine sehr wichtige Rolle, denn sonst ist nicht zu erklären, warum die Effekte zwischen SDS und SHS, die sich nur von der Länge der Kohlenwasserstoffketten unterscheiden, so gravierend unterschiedlich sind. Bei gleichen Kopfgruppen scheint das Tensid mit längeren hydrophoben Ketten besser und leichter eine

stabile Grenzflächenadsorptionsschicht mit PAAm zu bilden.

Zuletzt wird der Einfluss auf die Membranbildung vom wasserlöslichen nichtionischen Tensid Brij 35 präsentiert. Der Handelsname Brij 35 bezeichnet das Polyalkylenglycolether mit 12 Alkyl- und nur 23 Ethylenoxid-Einheiten, das wesentlich hydrophiler im Vergleich zu seinem öllöslichen Verwandten Brij 72 ist. Die *cmc* von Brij 35 beträgt ca. $0,09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

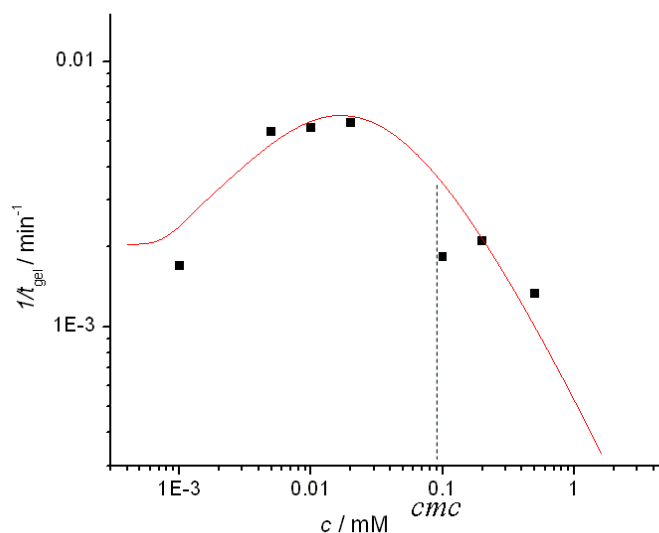


Abb. 53: Auftragung von der Membranbildungsgeschwindigkeit gegen die Konzentration von Brij 35. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH sowie Brij 35 unterschiedlicher Konzentrationen in 10 mL deionisiertem Wasser.

Auch mit Brij 35 kann die Membranbildung katalysiert werden. Die Wirkung fällt jedoch schwächer aus als bei den ionischen Tensiden. Die stärkste Beschleunigung geschieht ebenfalls unterhalb der *cmc*, oberhalb der *cmc* wird die Membran immer langsamer gebildet und bei noch höherer Konzentration ($4,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) kann keine Membran mehr gebildet werden. Folglich ist dieser Messpunkt in der logarithmischen Auftragung der Abb. 53 nicht zu sehen.

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse dieses Kapitels kurz zusammengefasst werden. In den einzelnen Messreihen wird die Wirkung von ausgewählten Tensiden auf die Grenzflächenvernetzung von amin-funktionalisiertem Polyacrylamid systematisch untersucht. Bis auf das wasserlösliche anionische Tensid SDS kann mit allen Tensiden eine Beschleunigung der Vernetzungsreaktion nachgewiesen werden. Offenbar sind sehr viele Tenside in der Lage, eine Grenzflächenadsorptionsschicht mit Polyacrylamid zu bilden. Die Adsorption an PAAm kann durch die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen Tensiden und PAAm hervorgerufen werden, jedoch ist die Elektrostatik nicht der einzige entscheidende

Faktor. Auch nichtionische und einige anionische Tenside bilden mit dem unter den Reaktionsbedingungen negativ geladenen PAAm-Copolymer stabile Adsorptionsschichten. Die Ursache könnte die Van-der-Waals-Wechselwirkung, die Wasserstoffbrückenbindung oder sogar der hydrophobe Effekt sein. Ein klarer Nachweis für einen, oder mehrere dieser Effekte als Ursache lässt sich allerdings nicht erbringen. Der hydrophobe Effekt ist denkbar, weil in der Regel Tenside mit längeren hydrophoben Ketten die Grenzflächenvernetzung effektiver katalysieren können. Die Katalyse ist stark abhängig von der Konzentration der Tenside. Eine optimale Konzentration ist für alle Tenside im Bereich etwa ein Zehntel der jeweiligen *cmc* zu finden. Bei Konzentrationen weit oberhalb der *cmc* wird die Vernetzungsreaktion verlangsamt oder gar verhindert, weil offenbar die Mizellen in der Bulk-Phase auch die PAAm-Moleküle binden und somit immer weniger PAAm an der Grenzfläche adsorbiert.

Die Untersuchung der Einflüsse der Tenside auf die Vernetzungsreaktion ist außerdem wichtig für die späteren Messungen im Spinning-Drop-Tensiometer, wo eine schnelle Membranbildung erforderlich ist, und zugleich die Netzwerkstruktur der Membran nicht von den Tensiden beeinflusst werden darf. Das wasserlösliche anionische Tensid SHS passt sich am besten an den beiden Kriterien an und wird für diese Messungen eingesetzt.

4.2 Deformationsverhalten der Tropfen/Kapseln in unterschiedlichen Kraftfeldern

4.2.1 Das Verhalten im Zentrifugalfeld

Die Untersuchungen an einer Kapsel im Zentrifugalfeld, das mithilfe eines Spinning-Drop-Tensiometers erzeugt wird, stellt eine weitere wichtige Möglichkeit zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle dar. Die bisherigen Untersuchungen an ebenen Membranen mithilfe eines 2D-Rheometers haben uns ausführliche Informationen über die scherrheologischen Eigenschaften der zweidimensionalen Netzwerke aus Polysiloxan und Polyacrylamid geliefert. Mittels der Spinning-Drop-Methode können außerdem die dehnreologischen Eigenschaften der Membranen ermittelt werden, die die Scherrheologie sehr gut ergänzen und somit ein besseres Verständnis über die Materialeigenschaften der Polymermembranen ermöglichen.

Das Auswerteverfahren basiert auf der von Barthès-Biesel entwickelten analytischen Lösung für die Kapseldeformation im Zentrifugalfeld, welche in Kap. 2.2.7 ausführlich dargestellt

wurde. Informationen zu der experimentellen Durchführung sind in Kap. 3.4.2 zu finden. Das Tensid SHS wird als Hilfsmittel für die Kapselbildung zugesetzt. Der Grund dafür wurde bereits im letzten Abschnitt genannt.

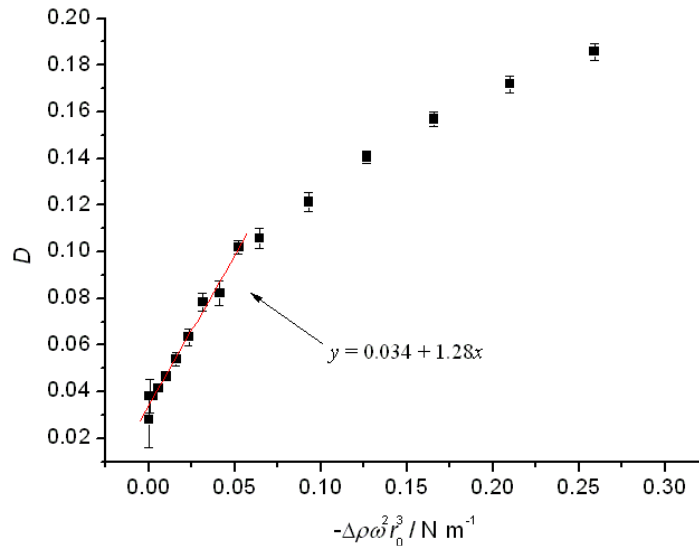


Abb. 54: Auftragung der Kapseldeformation D gegen $-\Delta\rho\omega^2r_0^3$. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid, wässrige Phase: $0,5 \text{ gew.}\%$ PAAm 9:1, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH sowie $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SHS.

In Abb. 54 wird die Deformation der Polyacrylamid-Kapsel gegen $-\Delta\rho\omega^2r_0^3$ aufgetragen. Laut Barthès-Biesel gibt es eine lineare Abhängigkeit zwischen den beiden Termen bei kleinen Deformationen, solange der linear viskoelastische Bereich der Membran nicht überschritten wird. Dieser lineare Zusammenhang ist in Abb. 54 bei Deformationen kleiner als $0,10$ tatsächlich zu beobachten. Bei höheren Deformationen weicht die Kurve immer stärker vom linearen Verlauf ab. Wird der gesamte Kurvenverlauf mit der numerischen Analyse von Dhenin ^[46] verglichen (siehe Abb. 18), ist eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den beiden Kurven festzustellen. Die Berechnung von Dhenin ist wie von Barthès-Biesel ebenfalls von einem Hookschen Netzwerk ausgegangen. Daher ist sehr wahrscheinlich, dass die Grenze der linearen Viskoelastizität der Polyacrylamid-Membran selbst bei der höchsten Deformation von ca. $0,19$ nicht überschritten ist. Noch höhere Deformationen sind unter dieser Versuchsbedingung mit dem eingesetzten Spinning-Drop-Tensiometer nicht erreichbar. Dieses Verhalten der Polyacrylamid-Membran unterscheidet sich deutlich von dem der Polysiloxan-Kapsel, die schon ab einer Deformation von ca. $0,01$ bzw. bei einer Zentrifugalkraft von ca. $0,07 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ bricht.^[24,125] Das Ergebnis aus den scherrheologischen Messungen, dass der LVE-Bereich von Polyacrylamid-Membranen wesentlich höher liegt,

kann somit auch bei Dehnungsversuchen mittels der Spinning-Drop-Methode bestätigt werden.

Zieht man nur den linearen Bereich des Kurvenverlaufs in Abb. 54 in Betracht, können aus der Steigung der Regressionsgerade beim bekannten 2D-Schermodul der Membran mit Gl. (63) und (64) den 2D-Young-Modul E_s und die 2D-Poisson-Zahl ν_s berechnet werden. Die Steigung in Abb. 54 beträgt $1,28 \text{ m}\cdot\text{N}^{-1}$. Mittels der Scherrheologie wird ein 2D-Schermodul von $0,08 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ gemessen. Einsetzen der beiden Größen in Gl. (63) und (64) liefert $E_s = 0,28 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und $\nu_s = 0,76$. Allerdings sind die beiden Werte ziemlich fehlerbehaftet.

Die analytische Lösung von Barthès-Biesel ist erst dann gültig, wenn die Kapsel im Ruhezustand eine sphärische Gestalt aufweist. Das Ergebnis der linearen Regression in Abb. 54 zeigt jedoch einen Achsenabschnitt von $0,034$, was gegen eine Kugelform der Kapsel bei Nullrotationsgeschwindigkeit spricht. Diese Abweichung wird durch die Synthese der Kapsel verursacht. Da die Kapselbildung mittels der Grenzflächenvernetzung an einem Tropfen in der Messkammer des Tensiometers erfolgt, muss aufgrund des Dichteunterschieds zwischen der Tropfen- und der äußeren Phase eine Rotationsgeschwindigkeit von mindestens 500 U/min angelegt werden, damit der Auftrieb der Tropfenphase durch die Zentrifugalkraft ausgeglichen wird. Die Zentrifugalkraft bewirkt eine Dehnung des Tropfens entlang der Rotationsachse wodurch der Tropfen bzw. die Kapsel eine, wenn auch nur geringfügige ellipsoidale Form annimmt. Die numerische Berechnung von Dhenin^[46] zeigt, dass es auch für ellipsoidale Kapsel bei kleinen Deformationen einen linearen Zusammenhang zwischen der Deformation und $-\Delta\rho\omega^2 a^3$ gibt, mit der Definition für a :

$$a = \sqrt[3]{B^2 L} \quad (82)$$

wobei B und L die Kurz- bzw. die Langachse der Ellipse darstellen. Für sphärische Tropfen gilt $B = L = r_0$ und somit aus Gl. (82) auch $a = r_0$. Weil die Kapsel schon vordeformiert ist, kommt für die Beschreibung der Kapseldeformation ΔD statt D zum Einsatz:

$$\Delta D = D - D_0 \quad (83)$$

wobei D_0 die Kapseldeformation im Ruhezustand wiedergibt.

M. Husmann et al. haben in ihrer Arbeit den Zusammenhang zwischen ΔD und D_0 untersucht.^[25] Die numerischen Berechnungen zeigen eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen ΔD und β , welches durch

$$\beta = (1 + D_0) / (1 - D_0) \quad (84)$$

definiert ist. Die Gleichung der Regressionsgerade wird ausgedrückt durch

$$\Delta D / \alpha = m\beta + p \quad (85)$$

mit

$$\alpha = -\Delta\rho\omega^2 a^3 / \mu \quad (86)$$

In dieser Gleichung beschreibt $\Delta\rho$ den Dichteunterschied zwischen der inneren und äußeren Phase, ω die Winkelgeschwindigkeit und μ den zweidimensionalen Schermodul der Kapselmembran.

Die Steigung m und der Achsenabschnitt p in Gl. (85) sind außerdem noch abhängig von der 2D-Poissonzahl ν_s und sollen deshalb besser als $m(\nu_s)$ und $p(\nu_s)$ ausgedrückt werden. Die Werte von $m(\nu_s)$ und $p(\nu_s)$ werden von M. Husmann et al. bei einigen ausgewählten ν_s berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tab. 4: Koeffizienten der linearen Regressionsgeraden zur Beschreibung der Abhängigkeit zwischen $\Delta D / \alpha$ und β im Bereich $0,97 < \beta < 1,25$. Die Korrelationskoeffizienten R^2 liegen bei höher als 0,99 und sprechen für eine sehr hohe Linearität.^[25]

ν_s	$m(\nu_s)$	$p(\nu_s)$	R^2
0	-0,341	0,495	0,998
0,25	-0,292	0,422	0,990
0,5	-0,269	0,382	0,993
0,75	-0,280	0,381	0,997
0,85	-0,315	0,413	0,997
0,9	-0,307	0,402	0,997

Da die Berechnung des 2D-Young-Moduls und der 2D-Poissonzahl aus Gl. (63) und (64) von der Deformation einer sphärischen Kapsel ausgeht, muss zuerst die Beziehung zwischen den Deformationen aus einer sphärischen und einer vordeformierten Kapsel herausgefunden werden. Aus Gl. (83) (84) und (85) kann die Deformation einer sphärischen Kapsel mit dem Einsetzen von $D_0 = 0$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta D_{sph} = D_{sph} = \alpha (m + p) \quad (87)$$

Wird Gl. (87) durch Gl. (85) dividiert, erhält man mit Gl. (84) bei gleichen α

$$\frac{D_{sph}}{\Delta D} = \frac{m + p}{m(1 + D_0) / (1 - D_0) + p} \quad (88)$$

Mit Gl. (88) wird somit eine lineare Abhängigkeit zwischen den Deformationen einer sphärischen Kapsel D_{sph} und einer vordefinierten Kapsel ΔD hergestellt. Die Frage lautet nun, welche Werte von $m(v_s)$ und $p(v_s)$ in Tab. 4 eingesetzt werden sollen.

Werden $m(v_s)$ und $p(v_s)$ bei $v_s = 0,75$ und $D_0 = 0,034$ in Gl. (88) eingesetzt, erhält man $D_{sph} = 1,242 \cdot \Delta D$. Durch diese Korrektur werden letztendlich mit Gl. (63) und (64) $E_s = 0,21 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und $v_s = 0,30$ erhalten. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen ohne Korrektur ($E_s = 0,28 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und $v_s = 0,76$), ist eine ziemlich starke Abnahme von v_s festzustellen, während sich die Änderung von E_s in Grenzen hält.

Bei der oben durchgeführten Korrektur taucht leider erneut ein Problem auf. Die 2D-Poissonzahl sinkt von 0,76 auf 0,30, jedoch werden für die Korrekturrechnung die Werte von $m(v_s)$ und $p(v_s)$ bei $v_s = 0,75$ verwendet. Daher werden die gleiche Berechnungen mit Werten bei $v_s = 0,25$ und $v_s = 0,5$ aus Tab. 4 noch einmal getätigt und dabei werden $E_s = 0,22 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und $v_s = 0,38$ bzw. $E_s = 0,22 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ und $v_s = 0,36$ erhalten. Man sieht, dass durch diese erneute Korrektur der Wert von E_s nur minimal verändert wird. Die 2D-Poissonzahl von 0,36 – 0,38 liegt im richtigen Bereich von $0,25 < v_s < 0,5$.

Insgesamt kann man sagen, dass die Spinning-Capsule-Messung eine gute Methode zur Ermittlung der nicht leicht zugänglichen dehrheologischen Größen einer ultradünnen Membran darstellt, wenn auch die Berechnung komplexe Zusammenhänge beschreibt. Mögliche Fehlerquellen entstehen vor allem bei der Bestimmung des linearen Bereichs bei der Auftragung von D gegen $-\Delta\rho\omega^2r_0^3$, bei der Bestimmung der Vordeformation D_0 und bei der Umrechnung der Deformation von einer vordefinierten zu einer sphärischen Kapsel. Schon eine geringe Abweichung von der sphärischen Gestalt der Kapsel hat einen starken Einfluss auf die 2D-Poissonzahl, so dass diese im Grunde genommen nur mit einer signifikanten Stelle genau abschätzbar ist.

4.2.2 Das Verhalten im elektrischen Feld

Die theoretischen Grundlagen dafür, dass ein elektrisch neutraler Tropfen oder eine elektrisch neutrale Kapsel zu einer Deformation im elektrischen Feld fähig ist, wurden in Kap. 2.4 dargestellt. Die Deformation von Mikrokapseln durch elektrische Stimulationen kann vor allem interessant für die Mikrotechnik sein. Eine reizvolle Perspektive ist die Entwicklung von künstlichen Muskeln,^[2,3] da die Kontraktion und die Entspannung der Muskeln ebenfalls durch die Reaktion der Muskelzellen auf elektrische Signale hervorgerufen werden und eine Kapsel mit Polymeraußenhüllen als einfaches Referenzsystem für menschliche Zellen dienen kann.

In diesem Teil der Arbeit wird das Verhalten sowohl von Wassertropfen als auch von Kapseln aus Polysiloxan und Polyacrylamid untersucht und verglichen. Es wird außerdem diskutiert, welchen Einfluss die Tensid-Zusätze auf die Deformation der Kapseln haben.

a) Hängende Tropfen/Kapseln

Die Untersuchung an einem hängenden Tropfen bzw. einer hängenden Kapsel stellt eine einfache und simple Methode zur Analyse der Deformation im elektrischen Feld dar. Es ist lediglich notwendig eine Metallplatte (als Elektrode) mit geeignetem Abstand unterhalb des Tropfens zu platzieren. Die Metallkapillare, womit der hängende Tropfen erzeugt wird, kann gleichzeitig als die Gegenelektrode dienen. Mit diesem Aufbau können unerwünschte Gravitationseffekte wie die Sedimentation oder der Auftrieb des Tropfens unterbunden werden. Eine unkontrollierte Bewegung des Tropfens im elektrischen Feld lässt sich ebenfalls vermeiden. Die Nachteile sind vor allem die unsymmetrische Tropfengeometrie und große Randeffekte, die eine präzise quantitative Analyse erschweren. Für qualitative Aussagen ist diese Methode hingegen vollkommen ausreichend.

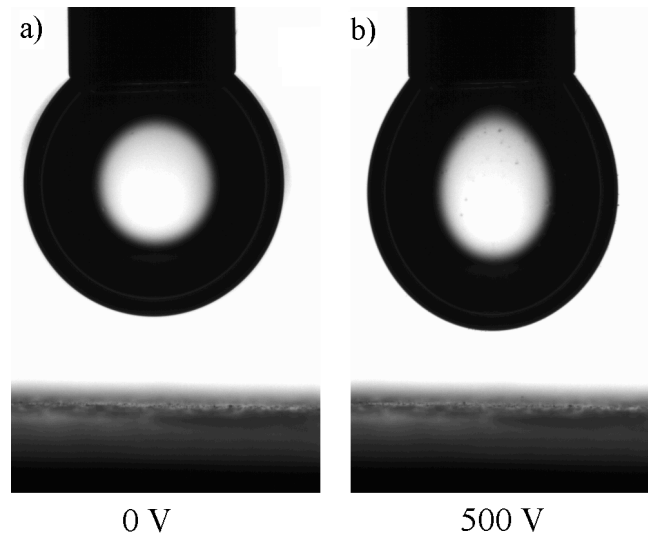


Abb. 55: Bildaufnahmen eines hängenden Wassertropfens im elektrischen Feld. Äußere Phase: p-Xylol, Tropfenphase: 10 μL reines Wasser.

Als Referenzmessung für die Analysen der hängenden Kapseln wird zuerst die Deformation eines hängenden Wassertropfens im elektrischen Feld untersucht. In Abb. 55 ist mit bloßen Augen gut zu erkennen, dass der Wassertropfen entlang der elektrischen Feldrichtung länger gezogen wird. Die Deformationsrichtung entspricht der Theorie von Taylor,^[80] die eine Streckung des Tropfens entlang der Feldlinien voraussagt, falls die Tropfenphase wesentlich besser als die äußere Phase leitet. Das Verhältnis zwischen den Dielektrizitätskonstanten ist auch ein wichtiger Faktor, der die Deformation eines Tropfens beeinflusst. Dieses Verhältnis spielt jedoch in unserem Fall aufgrund des riesigen Leitfähigkeitsunterschieds zwischen Wasser und Öl nur eine untergeordnete Rolle und damit kann Gl. (68) zur Charakterisierung der Deformation eines sphärischen Tropfens in folgender Form ausgedrückt werden:

$$D = \frac{9\epsilon_0\epsilon_a r_0}{16\gamma} E_0^2 \quad (89)$$

da die Konstante k nach Gl. (70) bei $H \rightarrow \infty$ den Extremwert von 9/16 erreicht.

Wertet man die Deformation des hängenden Tropfens in Abb. 55 anhand Gl. (80) aus, wird $D' = 0,10$ erhalten. Ein Vergleich dieses Ergebnis mit dem aus Gl. (89) berechneten ist allerdings noch nicht möglich. Erstens ist D' anders definiert als D , zweitens ist Gl. (89) nur gültig für einen sphärischen Tropfen im Ruhezustand und drittens ist das elektrische Feld E_0 in unserem Fall nicht homogen. Mit einigen Annahmen und Näherungen soll dennoch überprüft werden, wie stark die Abweichungen werden, die durch unsere mathematische Behandlung zustande kommen.

Zuerst wird angenommen, dass die Gestalt des hängenden Tropfens im Ruhezustand nur sehr wenig von einer Kugelform abweicht, was durch die Auswahl geeigneter Volumina und aufgrund der relativ kleinen Gravitationskraft in guter Näherung realisiert wird. Anschließend werden unter Vernachlässigung der Randeffekte die Deformationen mit und ohne elektrisches Feld nach der Definition von Taylor (Gl. (60)) berechnet und daraus wird $\Delta D = 0,048$ erhalten. Das elektrische Feld nimmt aufgrund der viel besseren Leitfähigkeit der Tropfenphase den maximalen Wert an der Tropfenspitze und den minimalen Wert an der Tropfenwurzel an. Aus den Abständen von der Metallplatte zur Tropfenspitze bzw. -wurzel von 0,73 mm bzw. 3,20 mm erhält man bei einer angelegter Spannung von 500 V näherungsweise $E_{\max} = 6,85 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ bzw. $E_{\min} = 1,56 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$. Wird einfach der Mittelwert zwischen den beiden Werten als E_0 in Gl. (89) eingesetzt, erhält man bei $\varepsilon_a = 2,3$, $r_0 \approx 1,23 \text{ mm}$ und $\gamma = 36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ für die Deformationen einen Wert von $D = 0,069$. Dieser Wert ist etwa 40 % höher als die gemessene Deformation ΔD von 0,048. Aufgrund der vielen zum Teil groben Annahmen und Näherungen ist dieser Unterschied überraschend klein. Der größte Fehler kommt wohl aus der Berechnung von E_0 , da das elektrische Feld um den Tropfen herum stark inhomogen ist. Zur Verringerung dieses Fehlers kann der Abstand zwischen dem Tropfen und der Gegenelektrode vergrößert werden, was jedoch zu einer starken Abnahme von E_{\max} führt und somit für eine sichtbare Deformation eine viel höhere Spannung erfordert. Diese Möglichkeit ist uns leider nicht gegeben. Außerdem geht die Berechnung Taylors von einem ungeladenen Tropfen aus. Da ein hängender Tropfen direkt die Elektrode kontaktiert, kann diese Voraussetzung jedoch nicht erfüllt werden.

Anschließend wird die dynamische Deformation des hängenden Wassertropfens gemessen, um das rheologische Verhalten im elektrischen Feld besser zu verstehen.

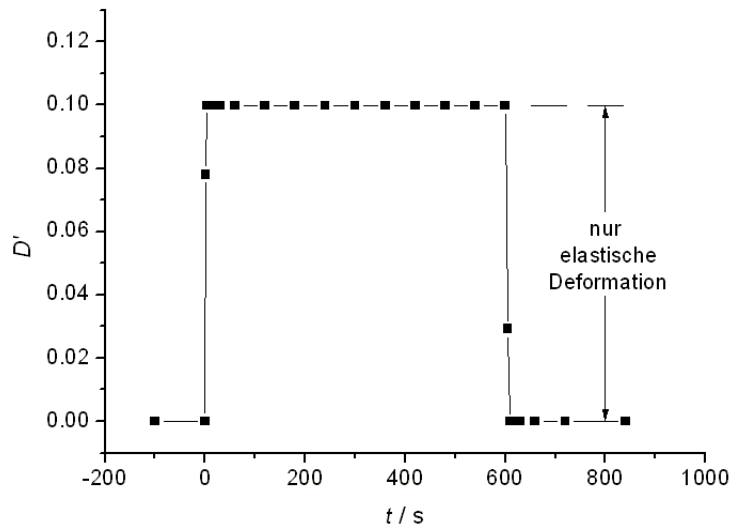


Abb. 56: Auftragung der Deformation eines hängenden Wassertropfens gegen die Zeit. $U = 500 \text{ V}$ bei $0 \text{ s} - 600 \text{ s}$. Äußere Phase: p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ reines Wasser.

Beim Anlegen einer Spannung von 500 V deformiert der Wassertropfen bereits nach wenigen Sekunden auf das höchste Niveau von $D' = 0,10$. Die Deformation bleibt praktisch unverändert, bis das elektrische Feld wieder ausgeschaltet wird. Die Relaxation erfolgt ebenfalls schlagartig und schon nach weniger als 10 Sekunden erreicht der Tropfen seine ursprüngliche Form. Die Deformation ist also nahezu ideal elastisch.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen über das Deformationsverhalten eines hängenden Wassertropfens im elektrischen Feld versuchen wir nun, die Deformation der hängenden Kapseln, die mittels der Grenzflächenpolymerisation am hängenden Tropfen erzeugt werden, zu untersuchen und zu interpretieren.

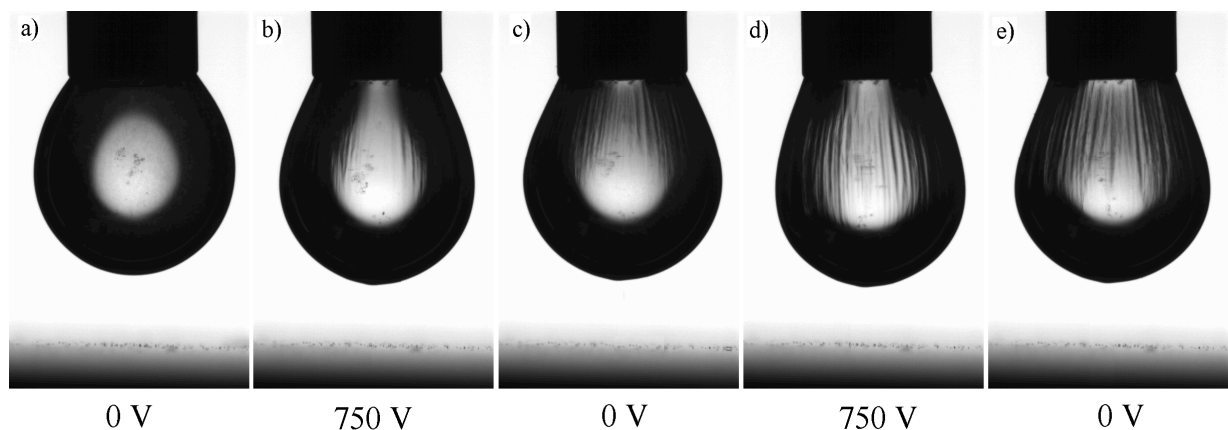


Abb. 57: Bildaufnahmen einer hängenden Polysiloxan-Kapsel im elektrischen Feld. Äußere Phase: $0,01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Octadecyltrichlorsilan (OTS) in p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ reines Wasser.

In Abb. 57 wird zunächst die Bildserie einer Polysiloxan-Kapsel im elektrischen Feld präsentiert. Bild a) zeigt die Kapsel im Ruhezustand nach 24 h Polymerisationszeit. Man sieht, dass sich eine homogene Polymerhülle um den hängenden Tropfen herum gebildet hat. Wird eine Spannung von 750 V angelegt, ist eine eindeutige Deformation der Kapsel entlang der elektrischen Feldrichtung zu beobachten (Bild b)). Außerdem fällt in Bild b) auf, dass sich einige parallele Falten in vertikaler Richtung auf der Kapseloberfläche gebildet haben. Die Faltenbildung kommt häufig bei der Deformation eines Dünnsfilms vor, deren Mechanismus jedoch nicht vollständig aufgeklärt ist. Ein wichtiger Faktor ist die geringe Biegesteifigkeit eines Dünnsfilms im Vergleich zu einem 3D-Körper. Die in p-Xylol gebildete Polysiloxan-Membran besitzt eine 2D-Poissonzahl im positiven Bereich (0,84 nach M. Husmann^[24]), was theoretisch eine horizontale Schrumpfung der Membran bei vertikaler Dehnung verursachen wird. Da eine Membran statt zu komprimieren viel leichter zu biegen ist, führt die Kompression letztendlich zur Faltenbildung. Dieses Phänomen kann mit der Kompression von einem Blatt Papier veranschaulicht werden. Greift man mit beiden Händen den linken und den rechten Rand des Papiers und versucht dies in die Mitte zu drücken, kommt es statt Schrumpfung zur Bildung einer oder mehrerer Bögen in der Mitte des Papiers. Die Bögen sind parallel angeordnet und deren Orientierung ist vertikal zur Kompressionsrichtung, wie es auch für die Polysiloxan-Membran in Abb. 57 zu sehen ist. Eine vertikale Ausdehnung verursacht eine innere Spannung in horizontaler Richtung, die wiederum zur Faltenbildung in vertikaler Richtung führt. Eine andere mögliche Ursache für die Faltenbildung liegt in der Tropfenphase, deren Volumen in der Regel konstant bleibt. Eine Ausdehnung entlang der Feldrichtung führt beim Erhalt des Tropfenvolumens zur Verringerung der Querschnittsfläche. Die Membran wird daher wellenförmig, um die kleiner gewordene Fläche anzupassen.

Das Bild c) in Abb. 57 zeigt die Polysiloxan-Kapsel nach Abschalten der elektrischen Spannung und ausreichender Zeit zur Relaxation. Es ist eine leichte Rückdeformation der Kapsel festzustellen. Jedoch kehrt die Kapsel nicht mehr zur ursprünglichen Form zurück, wenn man das Bild c) mit Bild a) vergleicht. Auch die Falten in der Membran bleiben erhalten. Offensichtlich hat die elektrische Beanspruchung eine irreversible plastische Deformation der Polysiloxan-Membran herbeigeführt. Wird nun erneut das elektrische Feld eingeschaltet, kann die Kapsel noch stärker deformiert werden und es bilden noch mehr und tiefere Falten (Bild d)). Auch diese Falten verschwinden nicht nach der erneuten Wegnahme des elektrischen Feldes und die plastische Deformation ist noch ausgeprägter als bei der letzten Periode (Bild e)). Die Polysiloxan-Membran kann demnach nicht stark verformt werden, ohne

dass sich dabei Mikrorisse in der Membran bilden und die Deformation in den plastischen Bereich kommt. Makrorisse werden jedoch selbst nach der dritten Ein- und Ausschaltperiode der elektrischen Spannung nicht beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen aus rheologischen Untersuchungen überein, wobei für die Polysiloxan-Membran eine sehr kleine linear viskoelastische Grenze (ca. 1 %) und einen relativ großen Bereich der plastischen Deformation (5 % – 10 %) gemessen werden.

Als nächstes wird die dynamische Deformation der hängenden Polysiloxan-Kapsel untersucht. Dabei wird für 10 Minuten lang eine Spannung von 750 V angelegt und anschließend wird diese für 20 Minuten ausgeschaltet. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt.

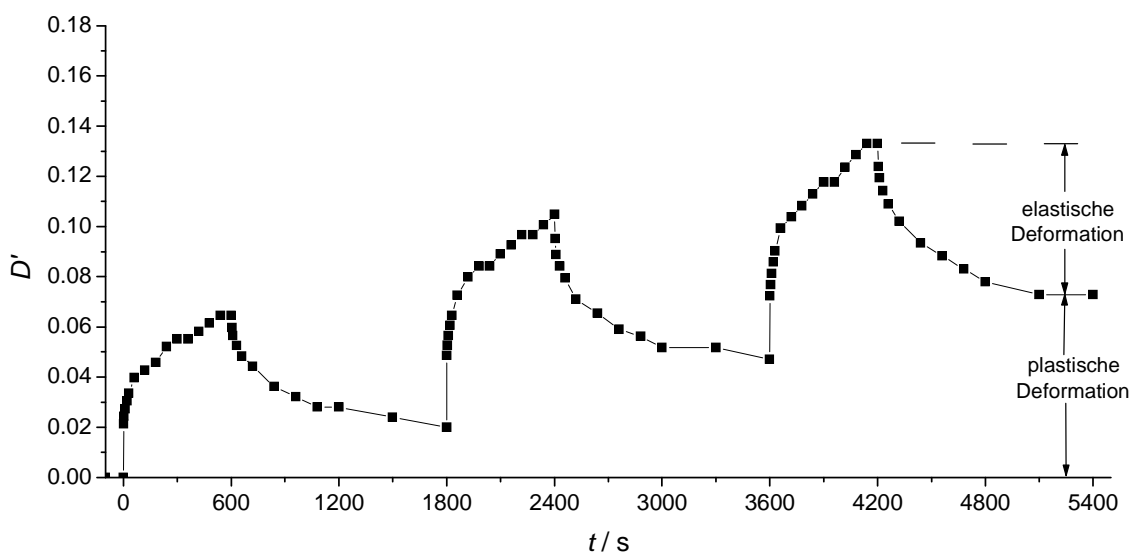


Abb. 58: Auftragung der Deformation einer hängenden Polysiloxan-Kapsel gegen die Zeit. $U = 750 \text{ V}$ bei $0 \text{ s} - 600 \text{ s}$, $1800 \text{ s} - 2400 \text{ s}$ und $3600 \text{ s} - 5400 \text{ s}$. Äußere Phase: $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Octadecyltrichlorsilan (OTS) in p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ reines Wasser.

Die dynamische Deformation einer Polysiloxan-Kapsel unterscheidet sich deutlich von dieser eines Wassertropfens. Während die Deformation vom Wassertropfen im elektrischen Feld nahezu ideal elastisch ist, kann das Verhalten der Polysiloxan-Kapsel nur als „typisch viskoelastisch“ bezeichnet werden. In den ersten Sekunden nach dem Einschalten des elektrischen Feldes kommt es zu einer sprunghaftigen Deformation der Kapsel. Diese nimmt im folgenden Verlauf weiter leicht mit der Zeit zu. Ab etwa 2 min ist ein nahezu linearer Anstieg der Deformation zu beobachten. Nach der Entfernung der elektrischen Spannung fällt die Deformation zuerst rapid ab. Danach ist eine exponentielle Abnahme von D' zu beobachten, bis diese am Ende ein Plateau erreicht. Der Plateauwert liegt deutlich oberhalb

von Null, was auf eine teilweise plastische Deformation der Kapsel hindeutet. Wird das elektrische Feld erneut ein- und ausgeschaltet, verläuft die Deformation der Kapsel auf ähnliche Art und Weise. Nach der dritten Periode ist bereits eine beachtliche plastische Deformation festzustellen.

Die Kriech- und Rückverformungskurven einer Polysiloxan-Kapsel im elektrischen Feld sind denen eines Burgers-Fluids sehr ähnlich, das in Kap. 2.2.3 modelliert wurde. Wird der zeitliche Verlauf der Deformation an die Kriech- bzw. Rückerholungsfunktion angepasst (Gl. (22)), ist es möglich, Informationen über einige Materialkonstanten der Polysiloxan-Membran zu gewinnen. Beim Kriechvorgang ist für die Auswertung vor allem die zeitliche Änderung des Abstands zwischen der Kapselspitze und der Gegenelektrode hinderlich. Die Fixierung dieses Abstands von 0,83 mm kann nur schwierig gewährleistet werden, da durch die Deformation die Kapselspitze immer näher an die Gegenelektrode kommt. Tatsächlich variiert dieser Abstand zwischen 0,73 mm und 0,89 mm, so dass das elektrische Feld und somit die mechanische Spannung in der Polymermembran nicht stets einheitlich gehalten werden können. Aus diesem Grund wird anstelle der Kriechkurve die Rückverformungskurve für die Auswertung verwendet, da in dieser Phase das elektrische Feld ausgeschaltet bleibt.

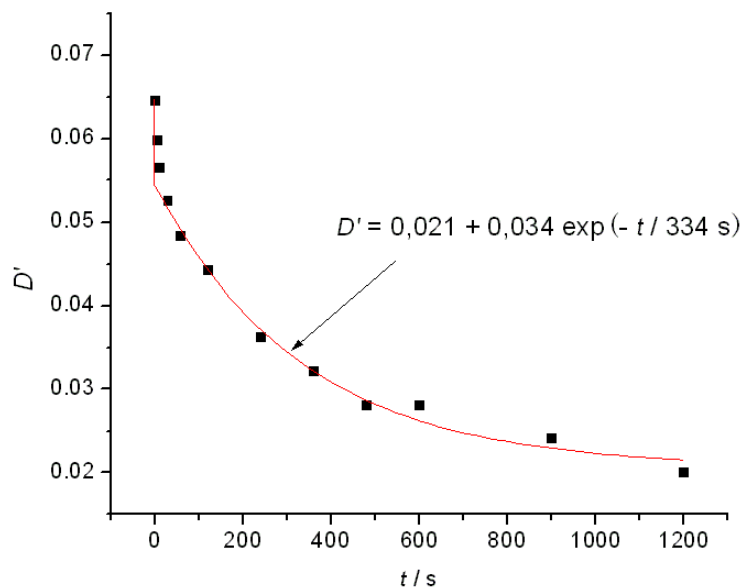


Abb. 59: Rückverformungskurve der hängenden Polysiloxan-Kapsel nach dem Ausschalten des elektrischen Feldes. Äußere Phase: $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Octadecyltrichlorsilan (OTS) in p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ reines Wasser.

Der sprunghafte Abfall der Deformation ganz am Anfang ist der elastischen Deformation der Maxwell-Komponente zuzuschreiben. Dieser Vorgang lässt sich anhand des Feder-Dämpfer-Systems in Abb. 12 veranschaulichen, wobei die obere der beiden Federn zu seiner ursprünglichen Form relaxiert. In Gl. (22b) wird diese Deformation durch den Term τ_0 / G_m ausgedrückt, der sich aus $\gamma_{\max} - \gamma(0s)$ ableiten lässt:

$$\gamma_{\max} - \gamma(0s) = \tau_0 / G_m \quad (90)$$

Da in unserem Fall für die Charakterisierung der Deformation D' statt γ verwendet wird und die Spannung τ_0 ebenfalls unbekannt ist, lässt sich der elastische Modul der Maxwell-Komponente leider nicht ausrechnen. Aus $D'_{\max} - D'(0s) = 0,010$ in Abb. 59 ist immerhin die Aussage zuzutreffen, dass 0,010 von der gesamten 0,065 Deformation vom elastischen Anteil der Maxwell-Komponente hervorgerufen wird.

Für die exponentielle Abnahme der Deformation ab der ersten Sekunde ist die Kelvin-Voigt-Komponente des Burgers-Fluids verantwortlich. Anhand des Feder-Dämpfer-Systems in Abb. 12 ist der Deformationsverlauf so zu erklären, dass die Rückverformung der unteren Feder durch den parallel geschalteten Dämpfer gebremst wird. Wird $\gamma(0s) - \gamma(\infty)$ in Gl. (22b) eingesetzt, erhält man

$$\gamma(0s) - \gamma(\infty) = \tau_0 / G_k \quad (91)$$

Daraus lässt sich theoretisch auch der elastische Modul der Kelvin-Voigt-Komponente berechnen, was ebenfalls aufgrund der unbekanntenen τ_0 und der Verwendung von D' statt γ nicht zu realisieren ist. Aus $D'(0s) - D'(\infty) = 0,034$ in Abb. 59 lässt sich schlussfolgern, dass die Kelvin-Voigt-Komponente 0,034 von der gesamten 0,065 Deformation verursacht hat. Aus der Exponentialgleichung in Abb. 59 können außerdem Informationen über die Relaxationszeit der Rückverformung, die das Verhältnis zwischen der Viskosität und dem elastischen Modul der Kelvin-Voigt-Komponente wiedergibt, gewonnen werden (Gl. 20). Die Relaxationszeit beträgt 334 s.

Aus der gesamten Deformation von 0,065 bleibt nun noch ein Wert von 0,021 übrig, der nicht mit der Zeit verschwindet. Dies ist die permanente plastische Deformation und wird vom viskosen Anteil der Maxwell-Komponente herbeigeführt (der obere der beiden Dämpfer in Abb. 12). Die plastische Deformation ist abhängig von der Wirkungsdauer der mechanischen Beanspruchung, die in unserem Fall 10 min beträgt. Daraus erhält man 0,0021 pro Minute bzw. $3,5 \cdot 10^{-5}$ pro Sekunde. Eine Berechnung der Viskosität aus Gl. (22a) ist aus oben genanntem Grund nicht möglich.

Die gleichen Untersuchungen werden auch für die Polyacrylamid-Kapseln durchgeführt. Die Bilder einer hängenden PAAm-Kapsel im elektrischen Feld werden in Abb. 60 präsentiert.

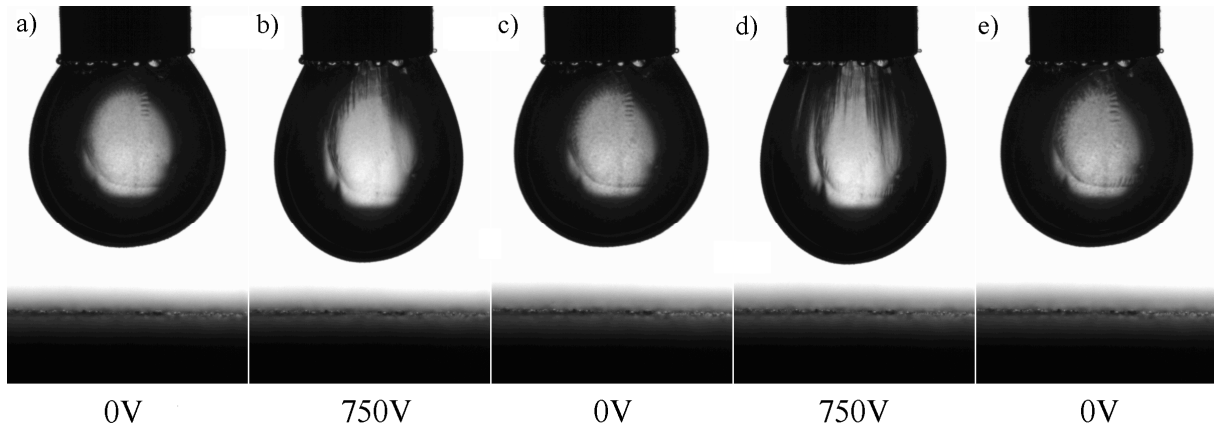


Abb. 60: Bildaufnahmen einer hängenden Polyacrylamid-Kapsel im elektrischen Feld. Äußere Phase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAm 9:1 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH.

In Bild a) ist zu sehen, dass sich nach 24 h Reaktionszeit eine Membran aus Polyacrylamid um den hängenden Tropfen herum gebildet hat. Im Vergleich zum Polysiloxan sieht die Polyacrylamid-Membran etwas inhomogener aus. Auch die Tropfengeometrie ist nicht mehr ganz so symmetrisch. Das Problem liegt sehr wahrscheinlich in der Netzwerkstruktur des Polyacrylamids. Während sich aus Silanen ein hoch geordnetes Polysiloxan-Netzwerk bilden lässt, weist das Polyacrylamid-Netzwerk ungeordnete Strukturen und sehr oft Inhomogenitäten auf.^[26,63] Wird eine Spannung von 750 V eingeschaltet, ist eine deutliche Streckung der Kapsel entlang des elektrischen Feldes beobachtbar (Bild b)). Wie bei der Polysiloxan-Kapsel werden auch in der Polyacrylamid-Membran Falten gebildet. Die Falten sind jedoch nicht so intensiv, obwohl die Deformation der Polyacrylamid-Kapsel optisch sogar stärker erscheint. Aus den rheologischen Untersuchungen werden für die PAAm-Membran eine 2D-Poissonzahl von 0,36 – 0,38 ermittelt. Mit der Tatsache, dass diese Zahl wie für die Polysiloxan-Membran im positiven Bereich liegt, ist ein ähnlicher Mechanismus der Faltenbildung von beiden Membranen zu vermuten. Werden die Werte von ν_s verglichen, liegen diese bei der PAAm-Membran wesentlich niedriger, was auf eine weniger starke Kompression vertikal zur Dehnrichtung hindeutet. Wahrscheinlich hat diese zur schwächeren Faltenbildung in der PAAm-Membran geführt.

Wird die elektrische Spannung wieder ausgeschaltet, nimmt die PAAm-Kapsel nicht nur nahezu ihre ursprüngliche Form wieder an, auch die im elektrischen Feld gebildeten Falten verschwinden komplett (Bild c)). Wiederholt man diesen Vorgang, wird im Prinzip das gleiche beobachtet (Bild d) und e)). Die Deformation ist also im Gegensatz zur Polysiloxan-

Kapsel, die eine gewisse plastische Deformation aufweist, vollelastisch. Als „ideal elastisch“, wie im Fall des Wassertropfens, kann diese Deformation jedoch nicht bezeichnet werden. Der Unterschied wird anhand der Messergebnisse der dynamischen Deformation deutlich.

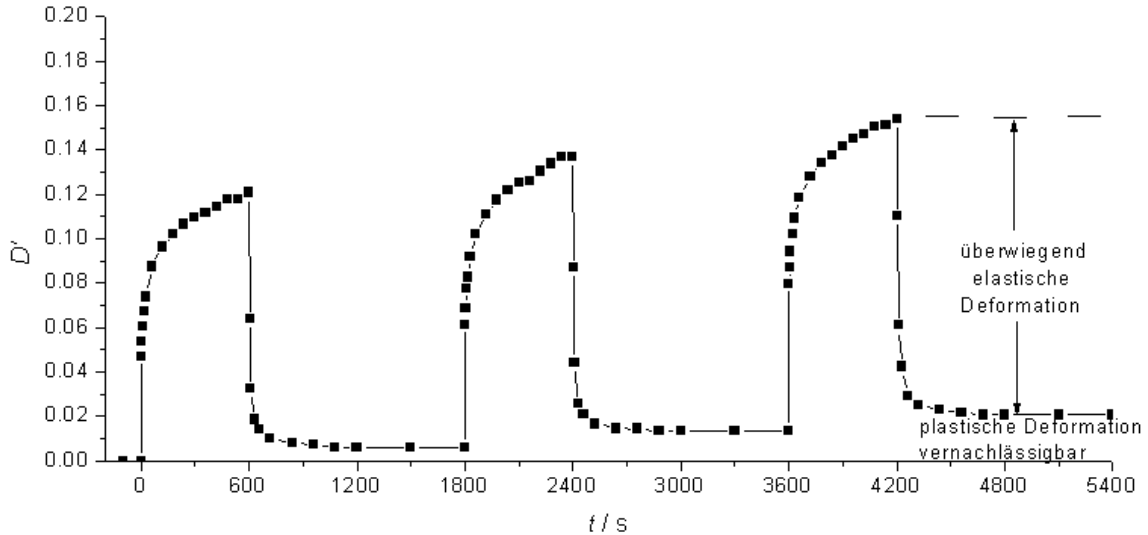


Abb. 61: Auftragung der Deformation einer hängenden Polyacrylamid-Kapsel gegen die Zeit. $U = 750 \text{ V}$ bei $0 \text{ s} - 600 \text{ s}$, $1800 \text{ s} - 2400 \text{ s}$ und $3600 \text{ s} - 5400 \text{ s}$. Äußere Phase: $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ wässrige Lösung mit $0,5 \text{ gew.}\%$ PAAM 9:1 und $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH.

Die Kriechkurven, also die Kurvenverläufe der Deformation mit angelegten elektrischen Feldern unterscheiden sich deutlich von denen der ideal elastischen Deformation eines Wassertropfens (Abb. 56). Sie ähneln eher dem Verhalten einer Polysiloxan-Kapsel (Abb. 58), wobei die Deformation mit der Zeit ständig zunimmt. Die Neigung des Anstiegs ist jedoch etwas flacher, was auf eine geringere plastische Deformation hindeutet. Tatsächlich beobachtet man anhand der Rückverformungskurve, dass nach der vollständigen Relaxation nur noch eine sehr geringe Rückdeformation erhalten bleibt. Die Deformation einer Polyacrylamid-Kapsel ist daher „überwiegend elastisch“.

Die deutlich geringere plastische Deformation der Polyacrylamid-Kapsel gegenüber einer hängenden Kapsel aus Polysiloxan bestätigt die Ergebnisse der dehnreologischen Messungen mittels der Spinning-Capsule-Methode. Schon dort konnte gezeigt werden, dass der in der Scherrheologie gemessene sehr große linear viskoelastische Bereich der Polyacrylamid-Membran auch für deren Dehnverhalten gültig ist.

Betrachtet man nun die Kinetik der Rückverformung, ist eine deutlich schnellere Relaxation gegenüber der Polysiloxan-Kapsel festzustellen. Dennoch ist nach dem starken Abfall in den ersten Sekunden eine leichte exponentielle Abnahme der Deformation in folgenden Minuten

zu beobachten. Dieses Verhalten unterscheidet sich von der nahezu ideal elastischen Deformation eines Wassertropfens, wobei die Relaxation bereits innerhalb weniger Sekunden vollendet wird.

Die Anpassung der Deformationskurven am Burgers-Modell wird aus demselben Grund wie für die Polysiloxan-Kapsel nur für die Relaxationsperiode durchgeführt.

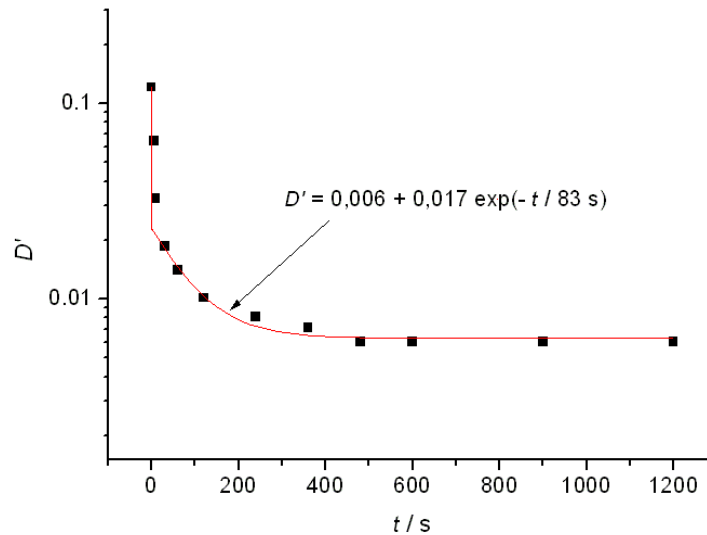


Abb. 62: Rückverformungskurve der hängenden Polyacrylamid-Kapsel nach dem Ausschalten des elektrischen Feldes. Äußere Phase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAm 9:1 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH.

Die Ausgangsdeformation liegt bei $D'_{\text{max}} = 0,121$ und die Gleichung für den exponentiellen Kurvenfit lautet $D' = 0,006 + 0,017 \exp(-t / 83 \text{ s})$. Analog zur Gl. (90) kann aus $D'_{\text{max}} - D'(0\text{s}) = 0,098$ die elastische Deformation der Maxwell-Komponente ausgerechnet werden. Die Deformation der Kelvin-Voigt-Komponente erhält man durch $D'(0\text{s}) - D'(\infty) = 0,017$. Die Relaxationszeit beträgt 83 s. Bei der Anpassung der Exponentialgleichung ist es problematisch, die genaue Grenze zwischen den oben erwähnten Deformationen zu definieren, da der Kurvenverlauf in den ersten Sekunden sehr steil ist. Wird nur ein einziger Messpunkt mehr oder weniger in die Auswertung einbezogen, verändert sich das Verhältnis zwischen den beiden Deformationen signifikant. Auch die Relaxationszeit variiert dadurch um etwa 40%. Unbeeinflusst davon ist der viskose Anteil der Deformation, der selbst nach 10 minütiger mechanischer Beanspruchung nur bei 0,006 liegt. Der Beitrag der viskosen Deformation der Maxwell-Komponente kann daher vernachlässigt werden.

Zum Schluss wird das Deformationsverhalten von dem Wassertropfen und den beiden

Kapseln anhand ihrer mechanischen Daten, die in Tab. 5 zusammengefasst sind, diskutiert und verglichen. Alle Messungen im elektrischen Feld wurden bei $U = 750$ V und $d \approx 0,83$ mm durchgeführt. Die Wirkungszeit des Feldes beträgt 10 min.

Tab. 5: Deformation der hängenden Tropfen/Kapseln in Korrelation mit ihren angehörigen mechanischen Daten.

	$\mu' /$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$E_s /$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$\gamma /$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	ν_s	LVE	D' (elast.)	D' (plast.)	$\lambda_k /$ s
Wasser	–	–	0,036	–	–	0,181	0	–
Polysiloxan	0,35	1,3	–	0,84 ^[24]	~ 1%	0,044	0,021	334
Polyacrylamid	0,06	0,16	–	0,37	~ 100%	0,115	0,006	83

Werden die elastischen Deformationen zwischen dem Wassertropfen und den Kapseln verglichen, ist eine Verringerung der Deformation durch die Existenz der Polymermembranen festzustellen. Nach der Theorie von Taylor wirkt für einen Wassertropfen die Grenzflächenspannung den elektrischen Kräften entgegen.^[80] Analog dazu sollte bei den Kapseln für den gleichen Effekt die Membranspannung sorgen, die sich mit der Gleichung

$$\sigma = E_s \cdot \varepsilon \quad (92)$$

ausrechnen lässt. In dieser Gleichung bedeutet σ die 2D-Zugspannung und ε die Dehnung der Membran. Anders als die Grenzflächenspannung, die eine isotrope Größe ist, ist die 2D-Zugspannung der Membran abhängig von der Position und der Richtung, was einen direkten Vergleich zwischen den beiden Größen unmöglich macht. Viel sinnvoller ist ein Vergleich zwischen den beiden Kapseln, wobei von ähnlichen Spannungsverteilungen in den Membranen ausgegangen werden kann.

Laut Gl. (89) gibt es eine lineare Abhängigkeit zwischen der Deformation und den dielektrischen Kräften, die wiederum umgekehrt proportional zur Grenzflächenspannung ist. Gemäß Tab. 5 ist die elastische Deformation einer Polyacrylamid-Kapsel ungefähr 2,6-fach größer als diese der Kapsel aus Polysiloxan. Folglich ist die Zugspannung in der Polyacrylamid-Membran im gleichen Verhältnis kleiner, da die dielektrischen Kräfte bei gleich gehaltenen Feldstärken identisch sind. Daraus wird anhand Gl. (92) ein E_s der Polysiloxan-Membran berechnet, welches gegenüber der Polyacrylamid-Membran um den Faktor 6,8 erhöht ist. Das tatsächlich gemessene Verhältnis zwischen den beiden E_s von 8,1 ist diesem Wert schon sehr nah.

Mögliche Fehlerquellen kommen vor allem durch die Annahme der identischen Spannungsverteilung in den beiden Membranen. Streng genommen gilt diese Annahme jedoch nur für Membranen mit ähnlichen 2D-Poissonzahlen und bei sehr kleinen Deformationen. Außerdem ist es für einen Vergleich nicht gerade von Vorteil, dass die Polysiloxan-Membran bereits ab einer relativ kleinen Deformation den linear viskoelastischen Bereich verlässt, was eine Verringerung des 2D-Young-Moduls zur Folge hat. Vorspannungen in der Membran, die durch die Gravitation der Tropfenphase verursacht werden können, werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Die Deformation einer hängenden Kapsel im elektrischen Feld ist daher ein sehr komplexes Phänomen und eine genaue quantitative Analyse ist anhand unserer eingeschränkten Möglichkeiten praktisch nicht umsetzbar, weil ein passendes mathematisches Modell dafür nicht zur Verfügung steht.

b) Liegende Tropfen/Kapseln

Zur Ergänzung der Messungen an hängenden Tropfen/Kapseln wird das Verhalten im elektrischen Feld auch anhand liegender Tropfen bzw. Kapseln untersucht. In Abb. 63 werden zuerst die Erscheinungsbilder einer Polyacrylamid-Kapsel bei unterschiedlichen Feldstärken angezeigt.

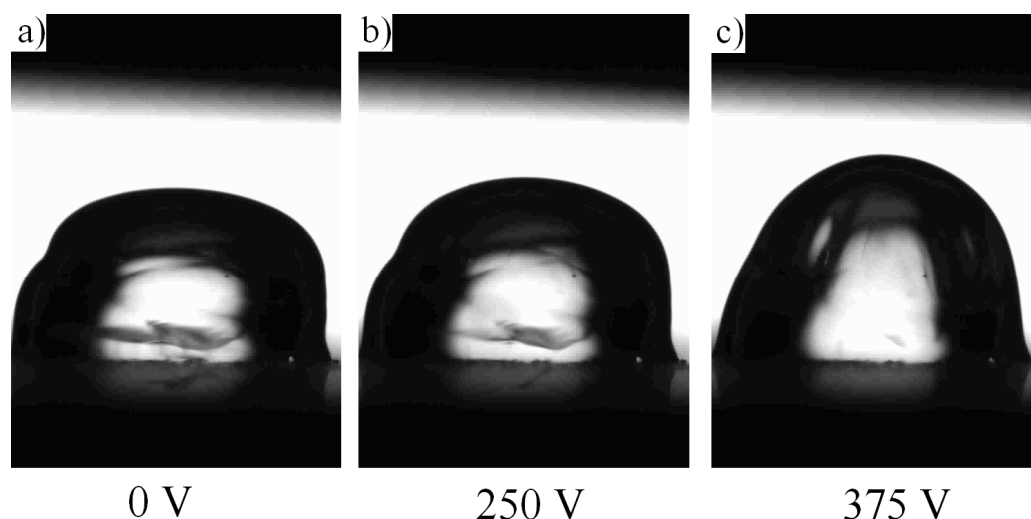


Abb. 63: Bildaufnahmen einer liegenden Polyacrylamid-Kapsel im elektrischen Feld. Äußere Phase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAm 9:1 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH.

Die Inhomogenität der Polyacrylamid-Membranen ist für liegende Kapseln gegenüber den hängenden Kapseln noch deutlicher sichtbar. Aufgrund der unregelmäßigen Kapselgeometrie und der daraus resultierenden starken Streuung der Deformationswerte bei verschiedenen Kapselformen wird das Verhalten von liegenden Kapseln nur qualitativ diskutiert. Die

liegende Kapsel wird, wie die hängende, entlang der Feldrichtung langgezogen, wenn das elektrische Feld eingeschaltet wird. Eine Spannung von 250 V bewirkt bereits eine sichtbare Deformation der Kapsel (Bild b)), die bei einer weiteren Erhöhung der Spannung auf 375 V drastisch verstärkt wird (Bild c)). Diese Formveränderung erfolgt schlagartig und eine weitere Erhöhung der Spannung kann die Deformation der Kapsel nicht mehr in gleichem Maße vergrößern. Dieses Verhalten unterscheidet sich von jenem einer hängenden Kapsel, wo eine mehr oder weniger stetige Zunahme der Deformation mit steigender Feldstärke zu beobachten ist.

Das Phänomen liegt sehr wahrscheinlich in den Geometrieunterschieden zwischen hängenden und liegenden Kapseln begründet. So kann näherungsweise ein hängender Tropfen als prolates Ellipsoid angesehen werden, wohingegen ein liegender als oblates Ellipsoid betrachtet werden kann. Obwohl sich in beiden Fällen die Kapseln in vertikaler Richtung strecken, haben diese Geometrieunterschiede zur Folge, dass bei kleinen Deformationen eine Expansion der Membran bei hängenden Kapseln auftritt, während für die liegenden Kapseln die Polymeraußenhülle komprimiert wird. Die Spannung innerhalb der Kapselhülle, die der Deformation der Tropfenphase entgegen wirken soll, nimmt für liegende Kapseln bei kleinen Deformationen somit noch kleinere Werte als im Ruhezustand an. Wird die kritische Feldstärke erreicht, kann die immer kleiner werdende Spannung die Kapselform nicht mehr aufrechterhalten und die Kapsel wandelt sich schlagartig von einem oblaten zu einem prolaten Ellipsoid, bis ein neues Gleichgewicht durch die nun expandierte Kapselhülle und die daraus resultierenden größere Membranspannung hergestellt wird.

Wird die Deformation zwischen liegenden Wassertropfen und Polyacrylamid-Kapseln verglichen, kann eine etwas stärkere Deformation der Kapseln festgestellt werden. Für hängende Tropfen/Kapseln ist das Verhalten genau umgekehrt. Auch dieser Unterschied kann anhand der oben diskutierten Spannungsänderung der Kapselhüllen während der Deformation gut erklärt werden. Während die Grenzflächenspannung eines Wassertropfes unabhängig von der Deformation konstant bleibt, verringert sich bei relativ kleinen Deformationen die Membranspannung der liegenden Kapseln und das Gegenteil geschieht für hängende Kapseln. Für liegende Polysiloxan-Kapseln, deren Bilder hier nicht gezeigt werden, wird allerdings nur eine Verringerung der Deformation, bezogen auf den reinen Wassertropfen, beobachtet. Die Polysiloxan-Membran ist aufgrund ihres strukturellen Aufbaus sehr starr und steif. Eine größere Deformation der Kapseln ist stets mit plastischer Verformung und gar dem Riss der Membran verbunden.

In den folgenden Untersuchungen wird die Deformation der liegenden Kapseln bei wechselnden elektrischen Feldern untersucht. Dabei wird eine Spannung von 250 V periodisch angelegt. Zwischen den einzelnen Einschaltperioden werden die Anschlüsse zur Kathode bzw. Anode vertauscht, was eine Umkehrung der elektrischen Feldrichtung zur Folge hat. Die Einschaltzeit der elektrischen Spannung beträgt stets 30 s und die Ausschaltzeit 90 s. In Abb. 64 werden die maximalen Deformationen bei den jeweiligen Einschaltperioden präsentiert.

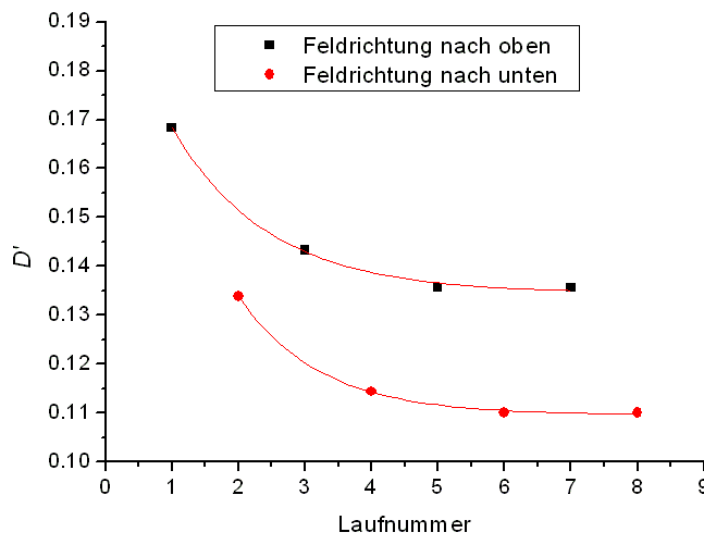


Abb. 64: Deformation einer liegenden Polyacrylamid-Kapsel über die Laufnummer der Einschaltperiode des elektrischen Feldes. $U = 250$ V. Äußere Phase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in p-Xylol, Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAM 9:1 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH.

Die absoluten Werte der Deformation D' unterscheiden sich je nach Geometrie der Kapseln stark voneinander. Sie dienen daher lediglich zum relativen Vergleich für eine einzige Kapsel bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen. In Abb. 64 wird bei ungeraden Laufnummern eine Feldrichtung nach oben und bei geraden Laufnummern die Feldrichtung nach unten reguliert. Dabei ist im ersten Fall generell eine etwas stärkere Deformation festzustellen. Bei den bisherigen Diskussionen wird die Deformation der Tropfenphasen, die durch die dielektrischen Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld verursacht wird, für die Verformung der Kapseln verantwortlich gemacht. Die Außenhülle der Kapseln sollte dabei nur als Hindernis bzw. entgegenwirkende Kraft betrachtet werden. Ihre Rolle bei der Kapseldeformation ist mit der Grenzflächenspannung im Fall der Tropfendeformation vergleichbar. Doch die dielektrischen Kräfte, die nach Gl. (72) definiert sind, hängen nur von der Stärke, jedoch nicht vom Vorzeichen des elektrischen Feldes ab. Die

Richtungsabhängigkeit der Kräfte kann nur von der in Gl. (74) beschriebenen elektrophoretischen Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Dafür sind die Ladungsverhältnisse der betrachteten Gegenstände entscheidend.

Die Tatsache, dass die Deformation der liegenden Kapseln bei Feldlinien nach oben stärker ist, deutet auf eine gleiche Richtung der Feldlinien und der elektrischen Kräfte hin. Mit anderen Worten, die Kapselhülle ist positiv geladen. Die positive Ladung der Polymermembran sollte zwar durch die negative Ladung der Tropfenphase ausgeglichen werden, doch die Ladungszentren der positiven und negativen Ladungen liegen nicht in gleicher Position. Aufgrund des Aufbaus der liegenden Kapseln wird erwartet, dass das Zentrum der positiven Ladungen etwas höher liegt. Die Kapsel kann somit als ein nach unten gerichteter Dipol angesehen werden. Da sich dieser makroskopische Dipol im elektrischen Feld nicht orientieren kann, wird dieser im Feld entgegengesetzter Richtung stärker polarisiert und die Polarisation nimmt ab, wenn die Richtung des Dipols und des elektrischen Feldes identisch ist. Somit wird der Unterschied der Kapseldeformation beim Vertauschen der Elektroden erklärt.

Da die Polyacrylamid-Membran der Kapsel Aminogruppen enthält, können diese Protonen der wässrigen Phase auffangen und dadurch der Kapselhülle die positive Ladung verleihen. Erst unter stark basischen Bedingungen ($\text{pH} > 10$ ^[119]) verliert das Polyacrylamid-Copolymer die positive Ladung. Leider ist die Messung des pH-Wertes in der Umgebung der Kapsel technisch nicht zugänglich, da es sich bei der äußeren Phase um ein organisches Lösungsmittel handelt und das Volumen der wässrigen Tropfenphase winzig klein ($10 \mu\text{L}$) ist. Die Messung am Rheometer, bei der das Volumen der stark basischen wässrigen Phase und der säurehaltigen Ölphase identisch ist, ergibt sich einen pH-Wert von 9 nach der Membranbildung. Da für die Messung der liegenden Kapseln das Öl/Wasser-Volumenverhältnis viel größer ist, kann von einem pH-Wert ausgegangen werden, der definitiv nicht höher als 9 liegt. Unter dieser Bedingung ist eine positive Ladung des Polyacrylamid-Copolymers mittels der Zeta-Potential-Messung nachweisbar. ^[119]

Nun bleibt noch die Frage, warum der Unterschied der Kapseldeformation bei der Umkehrung der elektrischen Feldrichtung nur für liegende und nicht für hängende Kapseln zu beobachten ist. Der Grund liegt in der vorher diskutierten stärkeren Deformation der liegenden Kapseln. Um vergleichbare Kapseldeformationen zu erzeugen, muss für die hängende Kapsel eine viel höhere Spannung angelegt werden. Da die dielektrischen Kräfte mit dem Quadrat der Feldstärke zunehmen, während die elektrischen Kräfte einfach proportional zu E_0 sind, dominieren bei stärkeren Feldern die dielektrischen Wechselwirkungen und der Effekt der

Elektrophorese wird unterdrückt. Um den Effekt dennoch auflösen zu können, wäre eine empfindlichere Messmethode erforderlich.

In Abb. 64 wird noch ein außergewöhnliches Phänomen beobachtet. Offensichtlich wird die Deformation der liegenden Kapsel bei ständig wechselnder Feldrichtung immer schwächer, obwohl die Spannung bei 250 V konstant gehalten wird und die Rückverformung nach der Entfernung der Spannung stets vollständig abläuft. Die Abnahme der Deformation verläuft exponentiell und nach der vierten Einschaltperiode wird ein Plateauwert erreicht. Interessanterweise zeigt die Kapsel ein absolut stabiles und von der Anzahl der Einschaltzyklen unabhängiges Deformationsverhalten, falls die Feldrichtung nicht gewechselt wird. Vermutlich wird die Ladung innerhalb der Kapsel aufgrund der ständigen Umkehrung der Feldlinien umverteilt und dies führt zu den oben beschriebenen Beobachtungen. Ein klarer Beweis dafür lässt sich allerdings nicht erbringen.

c) Einfluss von Tensiden auf die Deformation

Die Kombination von Polymergele mit Tensiden bietet viele interessante Möglichkeiten für technische Anwendungen. Durch die elektrisch induzierte Adsorption und Desorption der Tenside sind Polymergele in der Lage, spezielle Deformations- und Bewegungsmuster aufzuweisen, die z. B. wie ein kriechender Wurm oder ein schwimmender Fisch aussehen können.^[101] In dieser Arbeit wird das Verhalten im elektrischen Feld von Polymermikrokapseln in Wechselwirkung mit Tensiden untersucht. Dabei wird zuerst eine hängende oder liegende Kapsel erzeugt und diese anschließend mit Tensiden beschichtet. Da es sich bei der kontinuierlichen Phase um ein organisches Lösungsmittel handelt, kommen nur öllösliche Tenside wie z. B. AOT für die Untersuchungen in Frage.

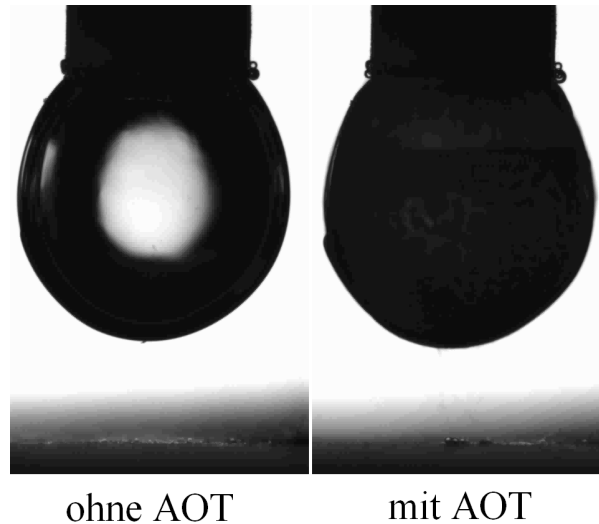


Abb. 65: Bildaufnahmen einer hängenden Polyacrylamid-Kapsel mit und ohne AOT. Äußere Phase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in p-Xylol, $c_{\text{AOT}} = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAm 9:1 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH.

In Abb. 65 ist die Adsorption von AOT an die Kapseloberfläche anhand der Trübung mit bloßem Auge gut zu erkennen. Außerdem wird eine leichte Streckung der hängenden Kapsel in vertikaler Richtung beobachtet. Für liegende Kapseln, deren Bilder hier nicht gezeigt sind, geschieht dagegen eine Stauchung in derselben Richtung. Die Erklärung dafür liefert der rheologische Zeittest.

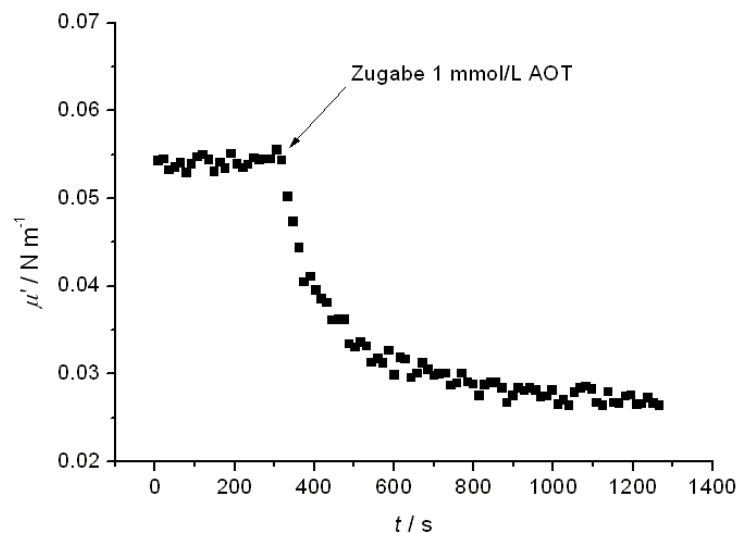


Abb. 66: Auftragung des Speichermoduls einer PAAm-Membran gegen die Zeit. Am Knickpunkt wird AOT in die Ölphase zugegeben. Ölphase: $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL p-Xylol, $c_{\text{AOT}} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAm 9:1 sowie $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

Nach der Zugabe von AOT nimmt der Speichermodul der fertig gebildeten PAAm-Membran plötzlich drastisch ab, bis dieser ein paar Minuten später wieder einen Plateauwert erreicht. Die Abnahme von μ' ist abhängig von der AOT-Konzentration. Eine höhere Konzentration sorgt für ein stärkeres Absinken des Speichermoduls. Selbst eine Konzentration von $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ reicht aus, um eine sichtbare Abnahme zu bewirken. Warum das Tensid AOT die Netzwerkstärke der PAAm-Membran beeinträchtigt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Kurioserweise zeigt AOT (bei einer Konzentration von ca. $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) den gegenteiligen Effekt, wenn es statt erst nach der Bildung der Membran schon während der Vernetzungsreaktion in der Ölphase vorhanden ist (siehe Kap. 4.1.2 f)). Die Membran wird nicht nur schneller gebildet, auch deren Elastizität liegt höher als diejenige ohne AOT-Zusatz.

Anhand der Tatsache, dass der elastische Modul der PAAm-Membran durch die nachträgliche Zugabe von AOT erniedrigt wird, kann das Verhalten der hängenden und liegenden Kapsel sehr gut erklärt werden. Die Gravitation verursacht eine Abweichung von der sphärischen Form und die Membranspannung hält dagegen. Nimmt der elastische Modul der Kapselmembran ab, kann dieser der Gravitationskraft nicht mehr entgegenwirken und der Schwerpunkt der Kapsel sinkt nach unten, bis ein neues Gleichgewicht erreicht wird.

Der Zusatz von AOT verursacht nicht zuletzt ein interessantes Deformationsverhalten einer hängenden Polyacrylamid-Kapsel im elektrischen Feld, welches wie folgt aussieht:

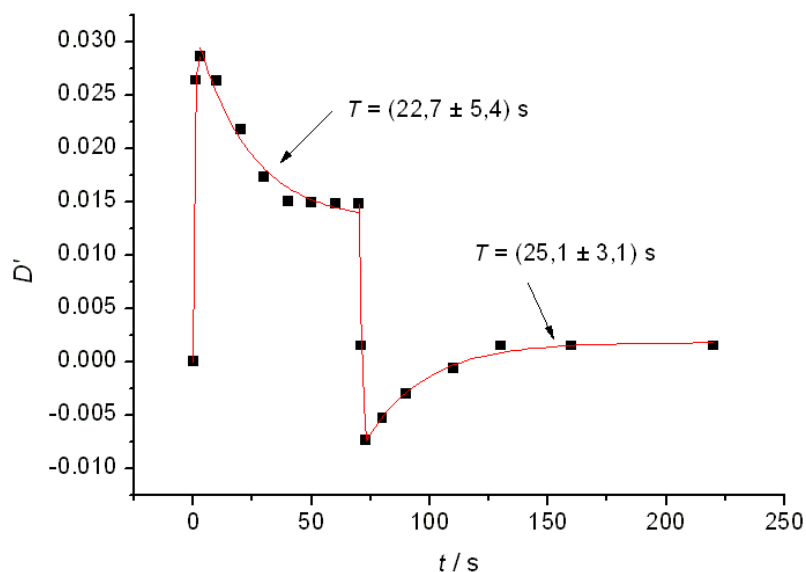


Abb. 67: Auftragung der Deformation einer hängenden Polyacrylamid-Kapsel gegen die Zeit. $U = 250 \text{ V}$ bei $0 \text{ s} - 70 \text{ s}$. Äußere Phase: $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in p-Xylol, $c_{\text{AOT}} = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Tropfenphase: $10 \mu\text{L}$ wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAm 9:1 und $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH.

In den ersten Sekunden nach dem Einschalten des elektrischen Feldes weist die hängende Kapsel erwartungsgemäß eine sprungartige Deformation auf. Ungewöhnlich ist das Verhalten der Kapsel in den folgenden Sekunden, in denen die Deformation mit der Zeit abnimmt. Die Abnahme verläuft exponentiell, während für die Kapsel ohne AOT eine stetige leichte Zunahme der Deformation beobachtet wird. Nach der Entfernung des elektrischen Feldes verformt sich die Kapsel zuerst so stark zurück, dass die Deformation sogar leicht negativ wird. Diese steigt in der Folgezeit langsam wieder an, bis etwa 2 min später der Ausgangswert von 0 wieder erreicht wird.

Da die Desorption der Tensid-Moleküle nicht spontan läuft, lässt sich in rheologischen Tests leider nicht überprüfen, ob die Erniedrigung des elastischen Moduls durch eine von AOT verursachte irreversible Zerstörung der PAAm-Membran zustande kommt, oder die Membran noch intakt bleibt, wenn das Tensid wieder entfernt wird. Die Desorption der Tensid-Moleküle kann jedoch durch das Einbringen des elektrischen Feldes induziert werden.^[101] Mit der Annahme, dass der elastische Modul der PAAm-Membran nach der Entfernung von AOT-Molekülen wieder das Ausgangsniveau erreicht, kann das Deformationsverhalten der hängenden Kapsel folgendermaßen erklärt werden:

Zuerst wird die Kapsel aufgrund der dielektrischen Kräfte entlang der Feldlinien expandiert. Dies geschieht in der Regel innerhalb von wenigen Sekunden und es kommt wie gewohnt zu

einem steilen Anstieg der Deformation in der Anfangsphase. Gleichzeitig desorbieren die AOT-Moleküle aus der Membranoberfläche, was allerdings in einem viel längeren Zeitraum erfolgt. Die Abnahme der Kapseldeformation in dieser Phase stützt die Annahme, dass die PAAm-Membran trotz Elastizitätsverlust intakt bleibt und die elastischen Eigenschaften bei Entfernung der AOT-Moleküle reversibel sind. Die höher werdende elastische Spannung zieht die Membran zusammen und daher nimmt die Deformation der hängenden Kapseln ab. Die berechnete Zeitkonstante der exponentiell verlaufenden Deformationskurve von ca. 22,7 s entspricht der Zeitkonstante der Desorption von AOT. Nach dem Ausschalten des elektrischen Feldes erreicht die Kapseldeformation kurzzeitig den negativen Bereich, da die Membranelastizität nun höher als zu Beginn des Versuchs liegt. Diese nimmt aufgrund der Readsorption von AOT exponentiell mit der Zeit ab, so dass die Deformation langsam wieder in Richtung des Nullwertes relaxiert. Die Relaxationszeit von ca. 25,1 s gleicht der Zeitkonstante für die Readsorption von AOT und diese liegt im selben Bereich wie für die Desorption. Am Ende erreicht das System das thermodynamische Gleichgewicht und die Kapsel nimmt wieder die alte Gestalt vor dem Versuch an.

Wird das elektrische Feld erneut ein- und ausgeschaltet, verläuft die Kapseldeformation in ähnlicher Art und Weise. Die Ad- und Desorption von AOT an PAAm-Membranen sind also genau wie die dadurch verursachten Veränderungen der Membranelastizität reversible Prozesse.

Das gleiche Prinzip der Deformation kann auch für liegende PAAm-Kapseln festgestellt werden. Da bei kleiner Deformation, im Gegensatz zu den hängenden Kapseln, eine positive Korrelation zwischen der Deformation und dem elastischen Modul der Membran herrscht, nimmt die Kapseldeformation nach dem anfänglichen steilen Anstieg im folgenden Verlauf immer weiter zu. Nach der Wegnahme des elektrischen Feldes kommt es zuerst zu einem rapiden Abfall und anschließend zu einem exponentiellen Absinken der Deformation, bis am Ende dieses Prozesses der Nullwert wieder erreicht wird.

Die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes induzierte Desorption der Tenside aus der Grenzfläche kann auch anhand des Deformationsverhaltens eines Wassertropfens nachgewiesen werden. Ähnlich wie die Wirkung auf die Elastizität der Kapselmembran verursacht die Tensid-Adsorption eine Abnahme der Grenzflächenspannung und die Desorption bewirkt den gegenteiligen Effekt. Tatsächlich wird dasselbe Deformationsverhalten von Wassertropfen im elektrischen Feld wie von den PAAm-Kapseln beobachtet.

4.3 Verhalten von Polyacrylamid-Kapseln bei pH-Oszillationen

Die periodischen Schwankungen der Umgebungsbedingungen sind nicht selten vorkommende Phänomene in der Natur. Die Menschheit weiß bereits einige dieser Schwankungen für sich zu nutzen. Beispielsweise wurden Kraftwerke gebaut, die von den durch die Gezeiten verursachten Flutwellen angetrieben werden. Die Ausnutzung der Umgebungsschwankungen kleinerer Dimension, wie etwa die stets vorhandenen Druck- und Temperaturänderungen, oder die pH-Oszillationen bei einer homogenen chemischen Reaktion, deren theoretischen Grundlagen in Kap. 2.5.1 kurz dargestellt wurden, ist ein reizvolles Thema aktueller Forschungen.^[15-19] Polymere, insbesondere Polyelektrolyte, zeigen oft hohe Empfindlichkeit gegenüber solchen kleinen Änderungen.^[14,15,17-19] In dieser Arbeit präsentieren wir Polymerkapseln, die bei pH-Oszillationen oszillierend deformieren. Dieser Teil der Arbeit wurde in Kooperation mit L. Nachtigall (Polymerwissenschaft, TU Dortmund) ausgeführt.

4.3.1 Verhalten der Kapsel bei manuellen pH-Änderungen

a) Liegende Kapseln

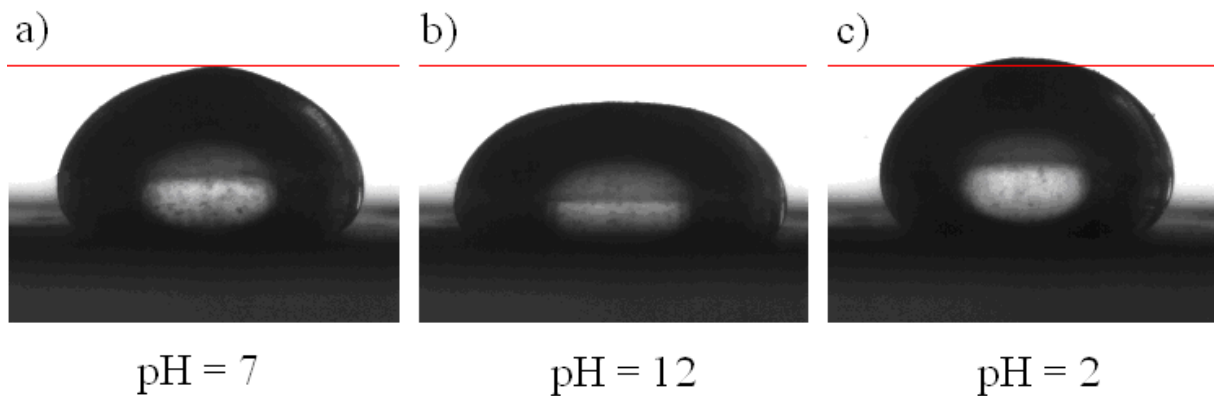


Abb. 68: Bildaufnahmen einer liegenden Polyacrylamid-Kapsel bei verschiedenen pH-Werten. Äußere Phase: wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAM 9:1 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH. Tropfenphase: $5 \mu\text{L}$ von $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Zuerst werden die Erscheinungsbilder einer liegenden Polyacrylamid-Kapsel bei verschiedenen pH-Werten präsentiert. Anders als bei den Messungen im elektrischen Feld stellt die innere Phase die Ölphase und die Umgebung die wässrige Phase dar, damit die pH-Änderung durch manuelle Zugaben von Natronlauge oder Salzsäure in die Umgebungsphase ermöglicht werden kann. Die roten Höhenlinien in Abb. 68 dienen zum besseren Vergleich der Kapselhöhe bei unterschiedlichen pH-Werten. Es ist klar zu erkennen, dass eine Erhöhung

des pH-Wertes einer Verflachung der Kapsel zur Folge hat, während sich die Kapsel bei sinkendem pH-Wert anhebt. Diese Vorgänge sind reversibel und die Kapsel zeigt stets dieselbe Reaktion auf pH-Änderungen. Damit ist die Grundvoraussetzung für das pulsierende Verhalten der PAAm-Kapseln in pH-Oszillatoren erfüllt. Zur Referenzmessung wird noch das Deformationsverhalten einer unpolymersierten Kapsel untersucht. Der pH-Wert wird statt nach der Kapselbildung bereits unmittelbar nach der Erzeugung des liegenden Tropfens verändert. Dabei werden keinerlei Veränderungen der Tropfenkontur beobachtet, obwohl die zur Membranbildung nötigen Chemikalien bereits vorhanden sind. Die Kapseldeformation ist also eindeutig der Membranhülle zuzuschreiben.

Anhand der Geometrien der PAAm-Kapsel bei verschiedenen pH-Werten kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Membranhülle bei steigendem pH-Wert expandiert und bei sinkendem pH kontrahiert wird. Durch die Schrumpfung der Membranoberfläche nähert sich die Kapselgestalt der Kugelform an, weil diese Form die kleinste spezifische Oberfläche besitzt. Für liegende Kapseln tritt somit ein Anheben der Kapselkontur in Erscheinung. In basischer Bedingung verflacht sich dagegen die Kapsel. Die Geometrie der Kapsel weicht nun deutlich von der Kugelform ab und folglich wird die Oberfläche beim unveränderten Kapselvolumen vergrößert. Mit anderen Worten: die Membranhülle wird in Base expandiert.

Um die Beziehung zwischen der Kapseldeformation und dem pH-Wert noch zu verdeutlichen, wird die Deformation bei schrittweiser Erhöhung des pH-Wertes von 3 auf 12 durch die Titration von NaOH gemessen. Zur Quantifizierung der Deformation wird D' definiert durch Gl. (80) verwendet. Die Höhe und Breite der Kapsel vor der Titration werden als Referenzwerte h_0 bzw. b_0 verwendet.

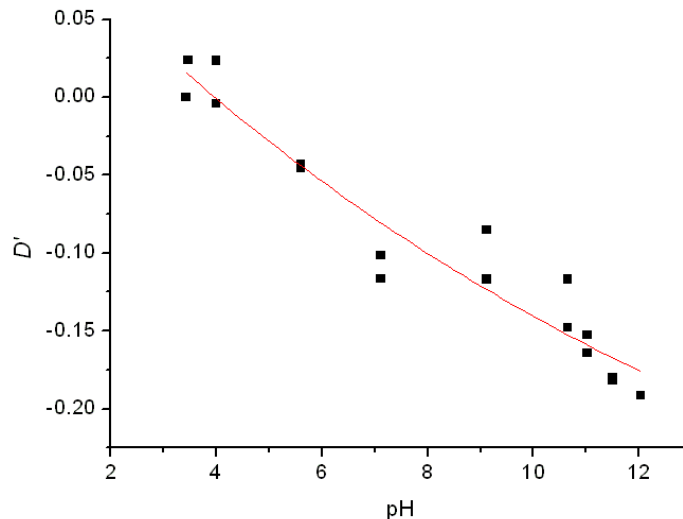


Abb. 69: Auftragung der Deformation einer liegenden Polyacrylamid-Kapsel gegen den pH-Wert. Äußere Phase: wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAm 9:1 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH. Tropfenphase: $5 \mu\text{L}$ von $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 1,2,4-Trichlorbenzol.

In Abb. 69 ist eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen der Kapseldeformation und dem pH-Wert zu erkennen. Im ganzen pH-Bereich von 3 bis 12 nimmt die Deformation kontinuierlich mit steigendem pH-Wert ab. Die Kapselmembran wird also bei zunehmendem pH-Wert kontinuierlich expandiert.

Etwas überraschend ist, dass das Verhalten der PAAm-Membran eher mit der theoretischen Voraussage für eine Polysäure vergleichbar ist, obwohl das Polyacrylamid anstelle von Säuregruppen basische Amingruppen enthält. Der gemessene isoelektrische Punkt bei $\text{pH} \approx 10$ ^[119] bestätigt die Existenz von freien Amingruppen im Polymer. Sollte das Polymer gemäß dem in Kap. 2.5.2 dargestellten Prinzip aufgrund der Diffusion entgegengesetzt geladener Ionen in die Zwischenräume des Netzwerks expandieren, wäre ein Minimum der Membranoberfläche bei $\text{pH} \approx 10$ zu erwarten, da unter dieser Bedingung die Polymermembran elektrisch neutral ist. Das Ergebnis dargestellt in Abb. 69 spricht jedoch eindeutig gegen diese Voraussage.

Als nächstes werden die mechanischen Eigenschaften der PAAm-Membran bei Veränderungen der pH-Werte untersucht. Durch die Untersuchungen wird das pH-sensitive Verhalten der PAAm-Membran aus einem anderen Betrachtungswinkel präsentiert, was außerdem indirekt zur Aufklärung des Verhaltens der liegenden Kapsel beitragen soll.

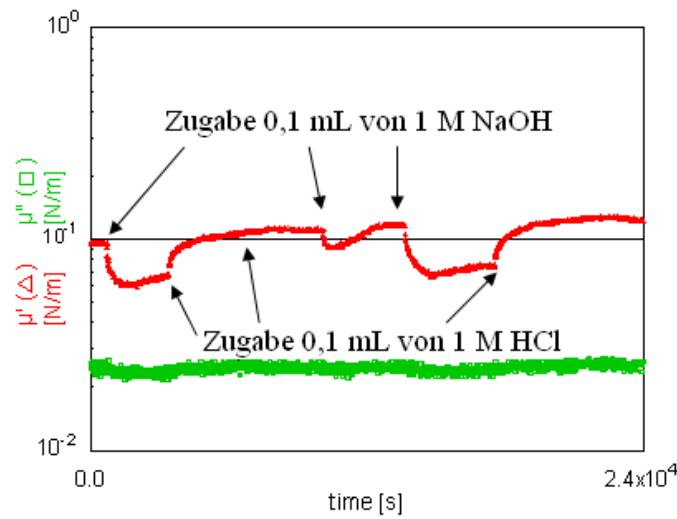


Abb. 70: der Speicher- und Verlustmodul der PAAM-Membran bei Veränderungen des pH-Wertes. Ölphase: $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 10 mL 1,2,4-Trichlorbenzol, wässrige Phase: 0,5 gew.-% PAAM 9:1 sowie $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH in 10 mL deionisiertem Wasser.

Bevor der pH-Wert durch die Zugabe von HCl bzw. NaOH in die wässrige Phase verändert wird, ist die Bildung der PAAM-Membran an der Grenzfläche Wasser/Öl bereits abgeschlossen. Die wässrige Phase wird außerdem dreimal mit ca. 50 mL deionisiertem Wasser gewaschen, um überschüssige nicht vernetzte PAAM-Copolymere zu entfernen und eine eventuelle Nachpolymerisation zu unterbinden. Die erste Zugabe von NaOH führt zu einem deutlichen Abfall vom Speichermodul, während sich der Verlustmodul nicht beeinflussen lässt. Der pH-Wert der wässrigen Phase liegt nach der Zugabe bei ca. 12. Wenn die gleiche Menge von HCl derselben Konzentration hinzugegeben wird, neutralisiert sich die Lösung wieder und es wird dabei ein Anheben des Speichermoduls auf das Ausgangsniveau beobachtet. Eine zweite Zugabe von HCl erniedrigt den pH-Wert auf ca. 2, zeigt jedoch keine Wirkung auf die Moduln der Membran. Nach der anschließenden Zugabe von NaOH sinkt der Speichermodul zuerst geringfügig, bevor sich dieser nach ein paar Minuten wieder vollständig erholen kann. Diese Beobachtung ist auf die Diffusion von NaOH zurückzuführen. Das Zutropfen konzentrierter Base führt am Anfang zu einem lokalen Absinken des pH-Wertes, welches sich in der Abnahme des Speichermoduls der Membran niederschlägt. Mit der Zeit wird NaOH immer homogener verteilt, bis es am Ende von der bereits in der Lösung vorhandenen Salzsäure komplett neutralisiert wird. Erst nach dem erneuten Zutropfen von NaOH wird die wässrige Phase wieder alkalisch und der dabei erniedrigte Speichermodul lässt sich dann ohne die Zugabe von Säure nicht mehr erhöhen.

Die scherrheologische Untersuchung zeigt somit eine eindeutige Korrelation zwischen dem pH-Wert und den elastischen Eigenschaften der PAAM-Membran. Die Zugabe von Base verursacht stets eine Abnahme der Membranelastizität, während diese durch Ansäuern der Lösung wieder erhöht wird. Die Veränderungen der Membranelastizität sind reversibel. Die größte Wirkung zeigt die pH-Änderung in den basischen Bereich. Keine signifikanten Einflüsse auf die Membranelastizität werden bei der Variation des pH-Wertes in Richtung saurer Bedingungen beobachtet. Mit diesem Ergebnis kann das Deformationsverhalten von liegenden PAAM-Kapseln sehr gut erklärt werden. Die Membran der liegenden Kapseln ist aufgrund der Schwerkraft der Tropfenphase belastet und deformiert. Eine Abnahme der Elastizität bei Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer stärkeren Expansion der Membran bei unveränderten Spannungsverhältnissen, was eine Verflachung der Kapselgestalt zur Folge hat. Die Säure zeigt genau die gegenteilige Wirkung und verursacht somit ein Anheben der liegenden Kapseln.

Es bleibt dennoch eine offene Frage, warum die Elastizität der PAAM-Membran pH-abhängig ist. Bindungsbrüche im Basischen können mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden, da die Vernetzung auf der Bildung chemisch sehr stabiler Peptidbindungen basiert. Außerdem ist mit der Hypothese eines Bindungsbruchs nicht zu erklären, warum die Netzwerkstärke nach der Neutralisierung der Lösung bereits nach einigen Minuten wieder das Ausgangsniveau erreicht. Eine erneute Netzbildung unter pH-neutralen Bedingungen zwischen den möglichen Abspaltungsprodukten, die Carbonsäure und das Amin, ist äußerst unwahrscheinlich. Es ist durchaus denkbar, dass gerade die pH-induzierte Expansion und Kontraktion der Membran die Veränderungen der gemessenen Elastizität hervorrufen. Wird die Membran im Basischen expandiert, müssen sich bei konstant gehaltenen Flächen Falten und Zerknitterungen in der Membran bilden. Bei der Dehnung und Zerrung einer zerknitterten Membran ist in der Regel weniger Kraft erforderlich, da es statt zur Streckung nur zur Entfaltung der Netzwerkstruktur kommt. Diese Diskussion wird im Anschluss an die Untersuchungen an hängenden Kapseln weiter geführt.

In dieser Arbeit wird außerdem das Verhalten von Polysiloxan-Kapseln bei pH-Änderungen untersucht. Die Polysiloxan-Kapseln zeigen keinerlei Deformation im Bereich zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 12$, obwohl die Membran aus Polysiloxan bei diesen extremen pH-Werten auch elektrisch geladen sein sollte.^[65] Einerseits weisen die Polysiloxan-Membranen aufgrund der hohen Vernetzungsdichte eine starre Netzwerkstruktur mit sehr hoher Elastizität auf und andererseits sind die Protonierung bzw. Deprotonierung der Silanolgruppen bei weitem nicht so einfach wie für die Amin- bzw. Ammoniumgruppen. Beide Faktoren machen die

Bedingungen für eine pH-induzierte Deformation der Polysiloxan-Membranen ungünstig.

b) Hängende Kapseln

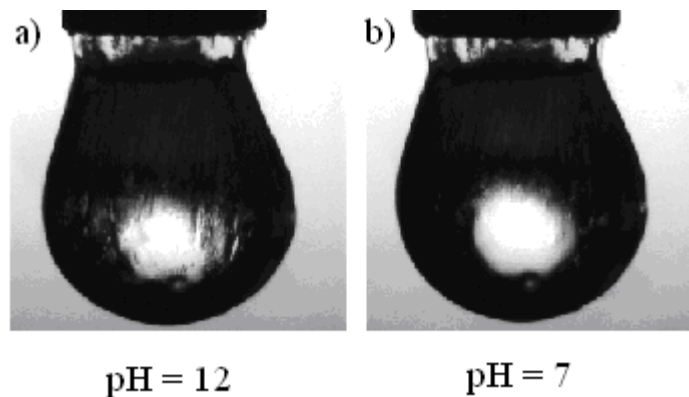


Abb. 71: Bildaufnahmen einer hängenden Polyacrylamid-Kapsel bei verschiedenen pH-Werten. Äußere Phase: wässrige Lösung mit 0,5 gew.-% PAAm 9:1 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH. Tropfenphase: $7 \mu\text{L}$ von $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Sebacinsäuredichlorid in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Bei der Diskussion über die pH-abhängige Elastizität der PAAm-Membran im letzten Abschnitt wurde das Argument vorgebracht, dass unter basischen Bedingungen die durch die Netzwerkexpansion verursachte Bildung von Falten und Zerknitterungen für die Erniedrigung des elastischen Moduls der PAAm-Membran sorgt. Die Faltenbildung kann nun anhand der Bilder der hängenden Kapseln bestätigt werden (Abb. 71). Die Oberflächenrauigkeit ist bei einem pH-Wert von 12 wesentlich ausgeprägter. Es bilden sich offensichtlich viele feine Falten in der Kapselmembran. Wird der pH-Wert auf 7 erniedrigt, zieht sich die Kapseloberfläche zusammen und die Falten verschwinden fast vollständig.

Da die Netzbildung der PAAm-Membran nicht immer homogen abläuft, kann die Morphologie und dadurch auch das Verhalten der Kapseln bei pH-Änderungen unterschiedlich aussehen. Bei einigen hängenden Kapseln wird statt der Faltenbildung eine Streckung der Kapsel nach unten beobachtet, wenn der pH-Wert erhöht wird. Die Streckung ist ebenfalls auf die Membranexpansion zurückzuführen, da eine vertikal deformierte hängende Kapsel eine größere Oberfläche aufweist.

Aus allen bisherigen Untersuchungen resultiert das gleiche Ergebnis, nämlich, die PAAm-Membran wird bei pH-Erhöhung expandiert und bei sinkendem pH-Wert kontrahiert. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu theoretischen Vorhersagen und eine plausible Erklärung kann anhand der durchgeführten Untersuchungen leider nicht erbracht werden. Es ist zu vermuten, dass die Co-Ionen der Säure und Base auch das Deformationsverhalten der PAAm-

Membran beeinflussen können. Denn schließlich sorgt laut der in Kap. 2.5.2 dargestellten Theorie der Aufenthalt der Co-Ionen in den Zwischenräumen der geladenen Polymere für die Expansion des Netzwerks. Aus diesem Grund wurden neben Natronlauge und Salzsäure auch andere Säure und Base, wie z. B. Kalilauge oder Schwefelsäure verwendet. Das Verhalten der Kapseln lässt sich durch diese Änderung jedoch nicht beeinflussen. Die Deformation ist demnach eindeutig der Variation des pH-Wertes zuzuschreiben.

In dieser Arbeit werden außerdem dreidimensionale Polymergele aus der Vernetzung von linearen PAAm-Copolymeren mit Glutaraldehyd hergestellt und deren Verhalten bei pH-Änderungen untersucht. Interessanterweise wird dabei keinerlei Deformation beobachtet. Sehr wahrscheinlich ist die wesentlich höhere Vernetzungsdichte der dreidimensionalen Gele für dieses Verhalten verantwortlich. Die Gele sind steif und wirken schwer deformierbar. Die Polymerkapseln, die aus einer dünnen Polymermembran und einem Flüssigkeitskern bestehen, wirken viel empfindlicher auf Umgebungsänderungen. Sie sind außerdem in ihrem Aufbau eher mit den menschlichen Zellstrukturen verwandt. Für wissenschaftliche Forschungen und technische Entwicklungen wie z. B. die Entwicklung von künstlichen Muskeln oder künstlichem Herz sind sie daher als Modellsysteme besser geeignet.

4.3.2 Verhalten der Kapsel im pH-selbstoszillierenden Medium

Durch die Untersuchungsergebnisse im letzten Abschnitt wird der Weg für die Synthese selbst-pulsierender Kapseln freigemacht. Der Oszillationsbereich des verwendeten pH-Oszillators nach Epstein et al. ^[107,109] von $\text{pH} \approx 3$ bis $\text{pH} \approx 7$ ist nicht ganz optimal, da die stärkste Änderung der Membraneigenschaften des Polyacrylamids im basischen Bereich erfolgt. Dennoch zeigen die Kapseln auch in sauren Bedingungen sichtbare Deformationen.

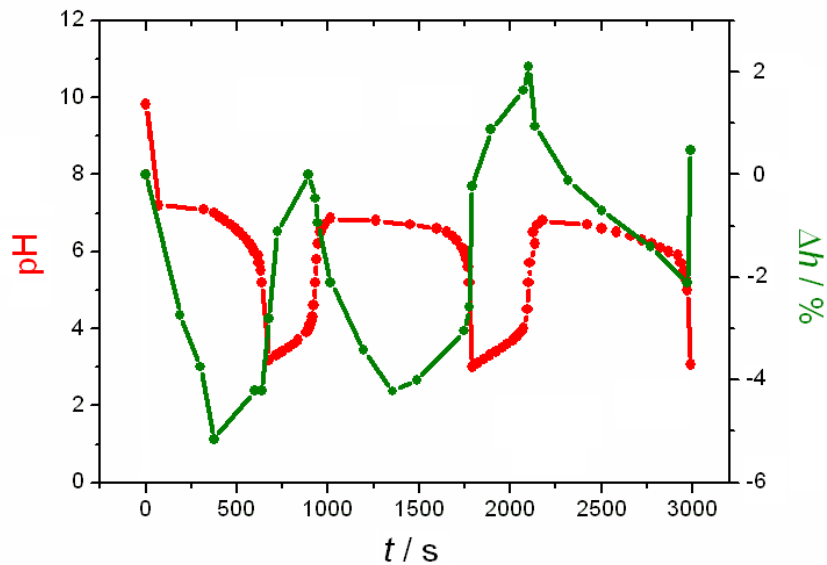
a) Liegende Kapseln

Abb. 72: Deformation einer liegenden Polyacrylamid-Kapsel im pH-Oszillator. Rote Linie: der Verlauf des pH-Wertes. Grüne Linie: die relative Höhenänderung der Kapsel.

In Abb. 72 wird die Korrelation zwischen dem pH-Verlauf und der Deformation der liegenden PAAm-Kapsel hergestellt. Zur Charakterisierung der Kapseldeformation wird die relative Änderung der Kapselhöhe herangezogen. Der Wert vor Versuchsbeginn dient als die Standardhöhe. Aufgrund der unregelmäßigen Geometrie der Kapseln können die absoluten Werte von Δh nur wenig aussagen. Sie dienen lediglich zur qualitativen Diskussion, in welche Richtung die Kapsel deformiert.

Der pH-Verlauf des eingesetzten pH-Oszillators aus einem Bromat-Sulfit-Ferrocyanid-System entspricht ziemlich genau der Messkurve, die in Lit. ^[107] veröffentlicht wird. Die zusätzlichen Substanzen bei unserem Versuch, die nach der Kapselbildung in der wässrigen Phase zurückbleiben, beeinflussen den pH-Verlauf kaum. In den ersten Minuten sinkt der pH-Wert nur geringfügig, bis dieser nach ca. 12 min rapid von ca. 6 auf ca. 3 abfällt. Zeitgleich nimmt der Wert von Δh drastisch zu, die Kapsel hebt sich. Dieses Ergebnis stimmt mit den vorherigen Untersuchungen überein, wobei stets ein Anheben der liegenden Kapsel bei sinkendem pH-Wert zu beobachten ist. In den folgenden 3 – 5 Minuten steigt der pH-Wert wieder langsam auf ca. 4 an, wobei die Kapselhöhe weiter zunimmt. Der weitere Anstieg der Kapselhöhe ist auf die verzögerte Reaktion der Kapselmembran auf die pH-Änderung zurückzuführen. Erst ab der 16. Minute, als sich der pH-Wert sehr schnell von ca. 4 auf ca. 7 erhöht, nimmt die Kapselhöhe wieder ab, da die starke Erhöhung des pH-Wertes zur Expansion der PAAm-Membran führt. Aufgrund der vorhin diskutierten zeitlichen

Verzögerung der Membranreaktion sinkt die Kapselhöhe in den folgenden 3 – 5 Minuten weiter ab, obwohl der pH-Wert dabei leicht erniedrigt wird. Der Zyklus schließt sich bei ca. 29 min mit dem erneuten starken Abfall vom pH-Wert und dem gleichzeitigen schnellen Anstieg der Kapselhöhe. In den folgenden Zyklen wiederholt sich das oben beschriebene Geschehen. Die Kapsel pulsiert!

Das vergleichbare Verhalten der liegenden Kapseln bei pH-Änderungen, unabhängig davon, ob diese durch manuelle Zugaben von Säuren und Basen oder durch die Anwendung eines pH-Oszillators erfolgen, bekräftigt die Annahme, dass die PAAm-Membran nur auf den pH-Wert und nicht auf die Co-Ionen reagiert. Der pH-Oszillator enthält neben Oxoniumion (H_3O^+) und Hydroxid-Anion (OH^-) noch viele andere geladene Teilchen wie z. B. Bromat-, Sulfit- und Ferrocyanid-Ionen. Die separate Zugabe dieser Ionen führt zu keiner sichtbaren Deformation der liegenden PAAm-Kapsel, sofern der pH-Wert dabei nicht verändert wird.

b) Hängende Kapseln

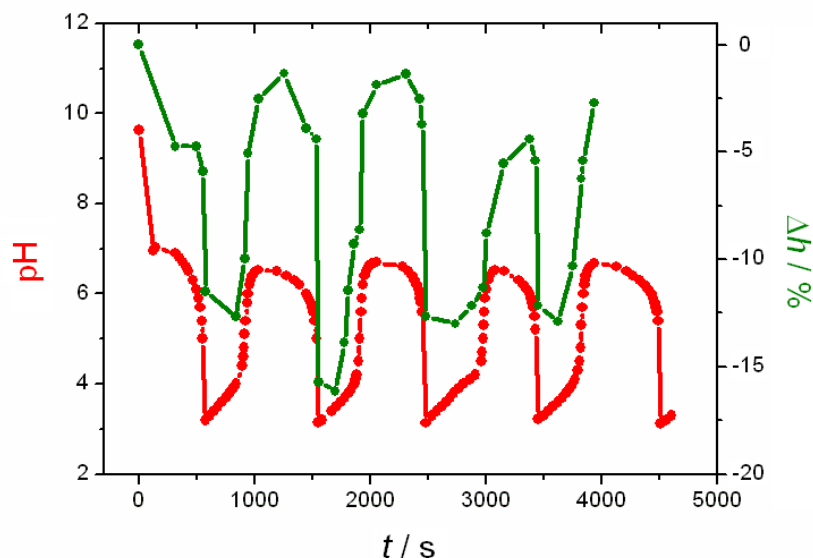


Abb. 73: Deformation einer hängenden Polyacrylamid-Kapsel im pH-Oszillator. Rote Linie: der Verlauf des pH-Wertes. Grüne Linie: die relative Höhenänderung der Kapsel.

Auch für hängende Kapseln ist die Oszillation des pH-Wertes und eine dadurch getaktete Oszillation der Kapseldeformation sichtbar. Ähnlich wie bei der liegenden Kapsel deformiert auch die hängende Kapsel erst dann am stärksten, wenn sich der pH-Wert sprunghaft ändert. Allerdings ist die Richtung der Deformation umgekehrt. Während die Höhe einer liegenden Kapsel beim Absinken des pH-Wertes zunimmt, geschieht eine synchronisierte Abnahme der Kapselhöhe und des pH-Wertes für die hängende Kapsel. Die gegenteiligen Erscheinungen

zwischen hängenden und liegenden Kapseln basieren auf demselben Prinzip, nämlich der Expansion der Kapselmembran bei Erhöhung des pH-Wertes. Die maximalen Deformationen der hängenden Kapsel werden in der Regel 3 – 5 Minuten nach den sprungartigen Änderungen des pH-Wertes erreicht. Auch dies entspricht dem Messergebnis für liegende Kapseln.

5 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des rheologischen Verhaltens von Mikrokapseln, die aus einem Flüssigkeitskern und einer Polymerhülle bestehen, unter der Einwirkung unterschiedlicher äußerer Stimulationen. Insbesondere die Deformationen der Kapseln im elektrischen Feld und bei pH-Oszillationen werden intensiv studiert. Zum besseren Verständnis des Verhaltens der Kapseln, sind Kenntnisse über die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Polymerfilme hilfreich. Diese können mithilfe eines zweidimensionalen Scherrheometers anhand von planaren Filmen bestimmt werden. Messungen der Kapseln in einer Spinning-Drop-Apparatur ergänzen diese Untersuchungen. Die 2D-Scherrheologie erlaubt außerdem die Ermittlung der Bildungskinetik der Polymermembranen, die mittels der Grenzflächenpolymerisation erzeugt werden.

Es werden zwei unterschiedliche Arten von Polymermembranen untersucht: Polysiloxane, die aus der Polykondensation von trifunktionalisierten Alkylsilanen (z. B. Octadecyltrichlorsilan) entstehen, und Polyacrylamide, die durch intermolekulare Brückenbindungen aus linearen funktionalisierten Polyacrylamiden erzeugt werden. Beide Systeme können viskoelastische Membranen mit ausgeprägten elastischen Eigenschaften bilden, was sich mithilfe rheologischer Zeittests bestätigen lässt. Anhand der Messergebnisse der Frequenztests kann die Bildung chemisch vernetzter permanenter Netzwerkstrukturen aus beiden Polymeren nachgewiesen werden. Die mechanischen Eigenschaften der beiden Netzwerke unterscheiden sich aufgrund der verschiedenen Gelstrukturen stark. Die rheologischen Amplitudentests zeigen einen deutlich größeren linear viskoelastischen Bereich der Polyacrylamid-Membran gegenüber dem Film aus Polysiloxan. Außerdem weisen Polysiloxanfilme höhere Schubmoduln auf.

Anhand der gewonnenen rheologischen Daten ist es möglich, die Membraneigenschaften durch die Variation der Reaktionsbedingungen zu regulieren. Der elastische Modul der Polyacrylamid-Membranen lässt sich durch Variation der Anzahl an Vernetzungspunkten des linearen Polyacrylamids steuern. Eine Zunahme des elastischen Moduls ist stets mit der Verringerung des linear viskoelastischen Bereichs der Membranen verbunden. Das lineare Polyacrylamid (PAAm) wird durch die Copolymerisation aus Acrylamid (AAm) und *N*-(3-Aminopropyl)methacrylamid (NAPMAAm) synthetisiert. Nur das NAPMAAm besitzt vernetzbare Amin-Seitengruppen. Bei Variation des Verhältnisses zwischen den beiden Monomeren lässt sich somit die Anzahl der Vernetzungspunkte im Copolymer ändern. Es

wird eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Schubmodul der gebildeten Membran und dem Anteil von NAPMAAm im Copolymer gefunden. Unter der Annahme, dass die Vernetzungsrate für die Amingruppen bei unterschiedlichen Polymerzusammensetzungen identisch bleibt, bedeutet diese lineare Abhängigkeit eine stets einheitliche Schichtdicke der Membranen. Die einheitliche Schichtdicke kann außerdem dadurch nachgewiesen werden, dass der Schubmodul der Membranen bei Variation von Polymer- bzw. Vernetzerkonzentrationen nicht wesentlich beeinflusst wird, falls sich die Zusammensetzung des Copolymers nicht ändert. Diese Ergebnisse sind ein eindeutiger Beleg dafür, dass die Vernetzungsreaktion nur an der Grenzfläche Wasser/Öl stattfindet. Dabei bestimmt die Grenzflächenkonzentration der Reagenzien die Bildungskinetik und die mechanischen Eigenschaften der Polymernetzwerke. Die Netzwerkbildung mit den in der Bulk-Phase befindlichen Molekülen ist nicht möglich, was sehr vorteilhaft für die Bildung einer möglichst dünnen Kapselhülle ist. Eine unkontrollierte Nachpolymerisation und die dadurch verursachte Bildung von dreidimensionalen Gelen kann vermieden werden.

Die Untersuchung der Kinetik der Vernetzungsreaktion aus PAAm-Copolymeren und Säurechloriden ergibt eine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Amingruppen und der Säurechloride. Anhand des theoretischen Reaktionsmechanismus (einer einfachen nukleophilen Substitution) stimmt dieses Ergebnis mit der Erwartung überein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist außerdem stark abhängig vom pH-Wert. Die Membranbildung findet nur bei $\text{pH} \approx 12$ statt. Eine geringe Abweichung führt zur starken Verlangsamung und schließlich zum Unterbinden der Reaktion. In neutralen bis sauren Bedingungen liegt das Amin überwiegend protoniert vor und verliert die notwendigen nukleophilen Eigenschaften. Folglich kann die Vernetzungsreaktion nur im basischen Milieu stattfinden. Ein zu hoher pH-Wert führt allerdings zu einem großen Überschuss der ebenfalls nukleophilen Hydroxid-Anionen und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Säurechlorid-Molekül ein Amin trifft, sinkt.

Da die Membranbildung aus Polyacrylamid aufgrund der sehr geringen Grenzflächenaktivität der Reagenzien zu langsam für die angestrebten Untersuchungen ist, wird versucht, die Aktivität an der Grenzfläche durch Zugabe von Tensiden zu erhöhen. Tatsächlich ist eine deutlich schnellere Membranbildung durch das Einwirken einiger Tenside zu beobachten. Als Begründung für die Beschleunigung wird die Bildung einer stabilen Grenzflächenadsorptionsschicht von Tensiden mit PAAm-Copolymeren angenommen, die sich anhand der Messungen der dynamischen Grenzflächenspannung indirekt nachweisen lässt. Untersuchungen mittels der Röntgenreflektometrie bestätigen die Bildung einer solchen Adsorptionsschicht. Der Beschleunigungseffekt ist abhängig von der Konzentration der

Tenside. Bei zu geringen Konzentrationen ($< 1\%$ der *cmc*) kann keine Beschleunigung beobachtet werden. Bei Konzentrationen oberhalb der *cmc* wird aufgrund der Adsorption von Polyacrylamid an Mizellen innerhalb der Bulk-Phase die Membranbildung behindert und schließlich komplett verhindert. Der Mechanismus der Adsorption auf molekularer Ebene kann nicht exakt bestimmt werden. Die elektrostatische Anziehungskraft spielt dabei definitiv eine sehr wichtige Rolle, ist jedoch nicht der einzige bestimmende Faktor. Neben der Van-der-Waals-Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindungen ist vor allem der hydrophobe Effekt als mögliche Ursache vorstellbar. Dafür spricht, dass in der Regel mit langkettigen Tensiden stabilere Adsorptionsschichten gebildet werden können als mit kurzkettigen.

Zur Ergänzung der mechanischen Daten für PAAM-Membranen, die mittels der 2D-Scherrheologie erhalten werden, wird das Verhalten der PAAM-Kapseln in der Spinning-Drop-Apparatur untersucht. Die dadurch gewonnenen Informationen über die Dehneigenschaften der PAAM-Membran können sehr gut mit deren Verhalten im Scherfeld korreliert werden und die 2D-Poissonzahl, eine wichtige Materialkonstante, berechnet werden. Aus diesen Daten wird eine positive 2D-Poissonzahl für die PAAM-Membran ermittelt, welche eine Stauchung der Membran vertikal zur Dehnrichtung zur Folge hat.

Mithilfe der gewonnenen Informationen über die mechanischen Eigenschaften der Polymermembranen, aus denen die Außenhüllen der Mikrokapseln bestehen, wird das Verhalten von hängenden und liegenden Kapseln im elektrischen Feld untersucht und diskutiert. Aufgrund der höheren elektrischen Permittivität und Permeabilität der inneren wässrigen Phase tendieren die Tropfen zur Streckung entlang der elektrischen Feldlinien. Bei einem reinen Tropfen wirkt die Grenzflächenspannung dieser Deformation entgegen; bei den Kapseln sorgen die Membranspannungen der Polymeraußenhüllen für den gleichen Effekt. Für die Polyacrylamid-Kapseln werden im Vergleich zu den wässrigen Tropfen kleinere Deformationen für hängende und größere Verformungen für liegende Kapseln beobachtet. Geometriebedingt bewirkt diese geringe Deformation eine Membranexpansion für hängende und -kontraktion für liegende Kapseln. Die daraus resultierende Veränderung der Spannungslage ist einer der Auslöser für die Deformationsunterschiede. Eine genauere quantitative Analyse ist sehr schwierig, weil die Membranspannung im Gegensatz zur isotropen Grenzflächenspannung ein Tensor ist. Die Spannungsverteilung innerhalb der Polymermembran ist nicht homogen und zudem auch richtungsabhängig. Dies zeigt sich deutlich in der Faltenbildung sowohl für Polysiloxan- als auch für Polyacrylamid-Kapseln, die aufgrund der Membranstauchung vertikal zur Dehnrichtung und der geringen Biegesteifigkeit der Membranen zustande kommt. Im Vergleich zu Polysiloxan-Kapseln werden größere

Deformationen für die Polyacrylamid-Kapseln gemessen, was sich durch den kleineren elastischen Modul der PAAm-Membranen erklären lässt.

Die dynamischen Untersuchungen der Deformationen im elektrischen Feld belegen eine nahezu ideal elastische Deformation von Wassertropfen und eine viskoelastische Verformung von Polymerkapseln. Die plastische Verformung der Polysiloxan-Kapseln ist dabei viel ausgeprägter als bei den Polyacrylamid-Kapseln, da die Grenze der linearen Viskoelastizität von Polysiloxan-Membranen viel kleiner ist.

Die Rolle der Polymermembranen ist nicht allein als eine passive Reaktion auf die Deformation der wässrigen Tropfenphase zu verstehen. Die Membranen können auch aktiv die Kapseldeformation bestimmen. Bei relativ kleinen Feldstärken werden für Polyacrylamid-Kapseln Deformationsunterschiede bei Umkehrung der Feldlinien beobachtet, die durch die dielektrischen Wechselwirkungen zwischen der Tropfenphase und dem elektrischen Feld nicht zu erklären sind. Die Untersuchungsergebnisse deuten auf eine positive Ladung der PAAm-Membranen hin, die sehr wahrscheinlich von der Protonierung der freien Amingruppen in den Polymernetzwerken herrührt. Auch die Dynamik der Kapseldeformation in Anwesenheit von Tensiden ist größtenteils den Membraneigenschaften der PAAm-Netzwerke zuzuschreiben. Im Ruhezustand können Tenside an die Oberfläche der Kapseln adsorbieren, was zur Verringerung des elastischen Moduls der Membranhülle führt. Das elektrische Feld verursacht die Desorption von Tensiden und dadurch lässt sich der elastische Modul wieder erhöhen. Auf diese Weise beeinflussen die Membraneigenschaften die Dynamik der Deformation. Aus dem zeitlichen Verlauf der Deformationskurve können die Zeitkonstanten für die Ad- und Desorption der Tenside ermittelt werden.

Eine noch wichtigere Rolle spielen die Membraneigenschaften der PAAm-Netzwerke für das Verhalten der Kapseln bei pH-Änderungen. Die Netzwerke expandieren offenbar bei hohen pH-Werten und kontrahieren bei niedrigen pH-Werten. Auf diese Weise verursachen sie beachtliche Deformationen der hängenden bzw. liegenden Kapseln. In rheologischen Tests wird in neutralen bis basischen Bedingungen eine Abnahme des elastischen Moduls der Membran mit steigendem pH-Wert gemessen. Dieser Vorgang ist reversibel und kann durch die Membranexpansion und -kontraktion gut erklärt werden. Obwohl im sauren Bereich keine nennenswerten Änderungen des elastischen Moduls messbar sind, zeigen die Kapseln unter dieser Bedingung dennoch sichtbare Deformationen, so dass die „Selbst-Pulsation“ der Kapsel in einem pH-Oszillator beobachtet werden kann, dessen pH-Wert zwischen etwa 3 und 6 schwankt.

6 Summary

The main objective of this work is to investigate the rheological behavior of microcapsules, which consist of a liquid core and a polymer shell, under different external stimuli. In particular, the deformation of capsules in electric field and at pH oscillations is studied intensively. For a better understanding of their response to this stimuli, knowledge of the physical and mechanical properties of the polymer films is essential. The experimental data is mainly obtained by using a two-dimensional shear rheometer for the investigation of planar films. Measurements for capsules in a spinning drop apparatus complement this investigation. The 2D shear rheology allows moreover the determination of the formation kinetics of the polymer membranes which are manufactured by means of interfacial polymerization.

Two different types of polymer membranes are investigated: polysiloxanes, resulting from the polycondensation of trifunctionalized alkylsilanes (e. g. octadecyltrichlorosilane), and polyacrylamides which are generated by the intermolecular bridging of linear functionalized polyacrylamides. Both reactions lead to viscoelastic membranes with distinct elastic properties which can be quantified by rheological time sweep tests. Based on the results of the frequency sweep tests the existence of chemically cross-linked permanent network structures can be proved for both polymers. In contrast, the mechanical properties are, due to the differences in the gel structures between both networks, quite different. The rheological amplitude sweep tests show a significantly larger linear viscoelastic region of the polyacrylamide membrane compared to the polysiloxane film. In addition, polysiloxane films exhibit higher shear moduli.

Due to the information we gained from rheological experiments it is possible to adjust the membrane properties by the variation of reaction conditions. The elastic modulus of the polyacrylamide membranes can be controlled by varying the number of cross-linking points of the linear polyacrylamide. An increase of the elastic modulus is always connected with the reduction of the linear viscoelastic region of the membranes. The linear polyacrylamide (PAAm) is synthesized by copolymerization of acrylamide (AAm) and *N*-(3-aminopropyl) methacrylamide (NAPMAAm). Only the NAPMAAm has cross-linkable amine side groups. Thus, the number of cross-linking points in the copolymer can be changed by variation of the ratio between the two monomers. A linear dependence between the shear modulus of the membrane formed and the amount of NAPMAAm in the copolymer is found. Under the assumption that the cross-linking rate for the amine groups in different polymer compositions

remains identical, the linear dependence indicates a uniform layer thickness. In addition, the shear modulus of the membranes is not significantly affected by varying polymer or cross-linker concentration, if the composition of the copolymer remains constant. Considering these results it is obvious that the cross linking reaction takes place only at the water/oil interface. Therefore, the surface concentration instead of the volume concentration of the reagents defines the formation kinetics and the mechanical properties of the polymer networks. Cross-linking between molecules in the bulk phase is not possible, which is beneficial for the formation of the outer shell of microcapsules. An uncontrolled further polymerization and the resulting formation of three-dimensional gels can be avoided.

The study of the kinetics of the cross-linking reaction of PAAm-copolymers and acid chlorides yields a first order reaction with respect to the amine groups and the acid chlorides. Based on the theoretical reaction mechanism of a simple nucleophilic substitution this result is expected. Besides that, a strong dependency on the pH could be observed. The membrane formation takes place at a narrow range around $\text{pH} \approx 12$. A small deviation leads to a sharp slowdown and finally to the shutdown of the reaction. At neutral to acidic conditions the amine is protonated and loses most of nucleophilic properties. Thus, the crosslinking reaction occurs only in the basic medium. pH-values significantly higher than 12, however, lead to the dominance of the also nucleophilic hydroxide anions and the probability decreases that an acid chloride molecule reacts with an amine groups.

Since the membrane formation from polyacrylamide is, due to very low surface activity of the reagents, too slow for the following investigations, we have attempted to increase the activity at the interface by addition of surfactants. In fact, a significantly faster membrane formation can be observed with several surfactants. To explain this acceleration, the formation of a stable surface adsorption layer of surfactant-PAAm-copolymer-complexes is presumed. These complexes can be indirectly detected by measuring the dynamic interfacial tension and directly observed using the X-ray reflectometry. The acceleration effect depends on the concentration of the surfactants. Too low concentrations ($< 1\%$ of *cmc*) cannot induce acceleration and at concentrations above *cmc* the membrane formation is inhibited due to the adsorption of polyacrylamide at the micelle surfaces in the bulk phase. The mechanism of adsorption on molecular levels could not be determined in detail. The electrostatic attraction plays definitely an important role but it is not the only crucial factor. Van-der-Waals interactions, hydrogen bonding and especially the hydrophobic effect are possible reasons for the observed behavior, because generally more stable adsorption layers are formed with long-chain surfactants.

To supplement the mechanical data for PAAm-membranes, which are obtained by means of the 2D shear rheology, the behavior of PAAm-capsules in the spinning drop apparatus is examined. The gathered information on the tensile properties of the PAAm-membrane can be correlated very well with their behavior in the shear field. The 2D Poisson's ratio, an important material constant, can be calculated as well. A positive 2D Poisson's ratio for the PAAm-membrane is determined, which denotes a compression of the membrane vertically to the direction of stretching.

By means of the information obtained about the mechanical properties of the polymer membranes which make up the outer shells of the microcapsules, the behavior of pendant and sessile capsules in the electric field are investigated and discussed. Due to the higher electrical permittivity and permeability of the inner aqueous phase, the droplets tend to stretch along the electric field lines and the interfacial tension of the droplet acts against it. For the capsules the membrane tension of the outer polymer shells is responsible for the contrary force. Compared to the aqueous droplets the observed deformations for pendant capsules are smaller and larger for sessile capsules of polyacrylamide. Due to the capsule geometry a slight deformation causes a membrane expansion for pendant and contraction for sessile capsules. The resulting changes of the membrane tension are one of the triggers for the deformation differences. A more accurate quantitative analysis is very difficult because the membrane tension, in contrast to the isotropic interfacial tension, is a tensor. The stress distribution within the polymer membrane is not homogeneous and dependent on direction as well. This gets evident with the analysis of folds formation for both polysiloxane and polyacrylamide capsules, which appears due to the membrane compression vertical to the stretching direction and the low bending stiffness of the thin membranes. Compared to polysiloxane larger deformations of the polyacrylamide capsules are measured, which can be explained by the smaller elastic modulus of the PAAm-membranes.

The dynamic studies of the deformation in an electric field show a nearly ideal elastic behavior of water droplets and viscoelastic deformation of polymer capsules. Because of the smaller limit of linear viscoelastic deformation, the plastic deformation of the polysiloxane capsules is more significant even at weaker deformations.

The role of polymer membranes is not restricted to a passive response to the deformation of the aqueous droplets phase. An active contribution to the capsule deformation could be shown. At relatively low field strengths deformation differences of polyacrylamide capsules are observed by reversal of the field direction which cannot be explained by the dielectric

interactions between the droplet phase and the electric field. The investigation results indicate a positive charge of the PAAm-membranes which is most likely caused by the protonation of free amine groups in the polymer network. The dynamic of the capsule deformation in the presence of surfactants is largely affected by the membrane properties of the PAAm-network as well. In the quiescent state surfactants may adsorb at the surface of the capsules, which leads to a reduction of the elastic modulus of the membrane shell. The electric field causes desorption of surfactants, resulting in an increase of the elastic modulus. Therefore, the dynamics of the deformation is influenced by the membrane properties. From the time course of the deformation curve, the time constants for the adsorption and desorption of the surfactants can be determined.

The membrane properties of the PAAm-networks play an even more important role for the behavior of the capsules at changing pH-values. The network seems to expand under acidic and contract under basic conditions which causes significant deformations of the pendant or sessile capsules. In rheological tests, a decrease of the elastic modulus of the membrane with increasing pH-value is measured in the basic range. This process is reversible and can simply be explained by the expansion and contraction of the membrane. Although no significant changes in the elastic modulus can be measured in the acidic range, the capsules still show visible deformations under these conditions. Thus, "self-pulsations" of these capsules can be observed in a chemical pH-oscillator with pH-values between 3 and 6.

7 Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit ist es gelungen, Polyacrylamid-Membranen mit Hilfe der Grenzflächenvernetzung aus grenzflächeninaktiven amin-funktionalisierten Polyacrylamiden zu synthetisieren. Die Synthesen erfordern allerdings hohe Konzentrationen der Reaktanten und benötigen eine sehr lange Reaktionszeit. Durch die Zugabe von Tensiden kommt es zu einer Aggregatbildung in Lösung, die die beiden oben genannten Probleme sehr gut löst, jedoch werden die Membraneigenschaften der Netzwerke von den eingebauten Tensiden beeinflusst. Um auf Tensid-Zusätze verzichten zu können, müssen die gut wasserlöslichen Polyacrylamide grenzflächenaktiv gemacht werden. Gelänge der Einbau hydrophober Komponenten in die Polymere, Beispielsweise mittels Block-Copolymerisation mit hydrophoben Monomeren wie Butylacrylate etc., könnten neuartige Polyacrylamide synthetisiert werden, die für die Membranbildung oder andere Grenzflächenverfahren sehr interessant sind.

Die Untersuchung der Dynamik der Grenzflächenadsorption von Polyacrylamiden mit diversen Tensiden kann erweitert werden, um ein besseres Verständnis über die Adsorptionsmechanismen zu gewinnen. Neben der Röntgenreflektometrie könnte auch die Brewsterwinkel-Mikroskopie zur Analyse der Bildungskinetik ultradünner Adsorptionsschichten verwendet werden.

Die quantitative Auswertung der Deformation der Kapseln im elektrischen Feld konnte aufgrund mangelnder mathematischer Modelle noch nicht realisiert werden. Für diesen Zweck wäre es vorteilhaft, wenn die Kapseln eine sphärische Gestalt aufweisen. Außerdem muss ein starkes homogenes elektrisches Feld in der Umgebung der Kapsel herrschen, was nur durch Einsetzen eines Generators mit viel höherer Spannung zu verwirklichen ist.

Die dynamischen Messungen im elektrischen Feld zur Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften der Polymermembranen könnten auf Zentrifugalfelder übertragen werden. Dabei könnte eine Oszillation der Zentrifugalfeldstärke generiert werden, wodurch sich Informationen über die elastischen und viskosen Eigenschaften der Membranen aus den zeitlichen Verläufen der Kapseldeformation ermitteln ließen.

Das Deformationsverhalten der Polyacrylamid-Membranen bei pH-Änderungen, das entgegen theoretischer Voraussagen auftritt, kann im Verlauf der Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden. Interessant wäre ein Vergleich mit Membranen aus Polysäuren, wie z. B. Polyacrylsäure. Die Entwicklung chemisch vernetzter Membranen aus Polysäuren, die

ebenfalls mithilfe der Grenzflächenpolymerisation erzeugt werden könnten, ist demnach ein spannendes Thema. Die Membranexpansion während des Pulsierens der Polyacrylamid-Kapseln unter Einwirkung von pH-Oszillationen könnte theoretisch noch verstärkt werden, wenn solche pH-Oszillatoren^[111,112] zum Einsatz kämen, deren pH-Wert in neutralen bis basischen Bereichen pendelt. In diesem pH-Bereich ist die Änderung der Membraneigenschaften der Polyacrylamid-Netzwerke am stärksten. Die bisherigen Untersuchungen beschränken sich auf einzelne Kapseln. Würden mehrere Kapseln z. B. über eine Emulsionsbildung erzeugt, könnte das Verhalten von menschlichem Gewebe simuliert werden. Dabei spielen die Wechselwirkungen zwischen mehreren Mikrokapseln eine wichtige Rolle und diese könnten im Prinzip mithilfe rheologischer Methoden gemessen werden.

8 Anhang

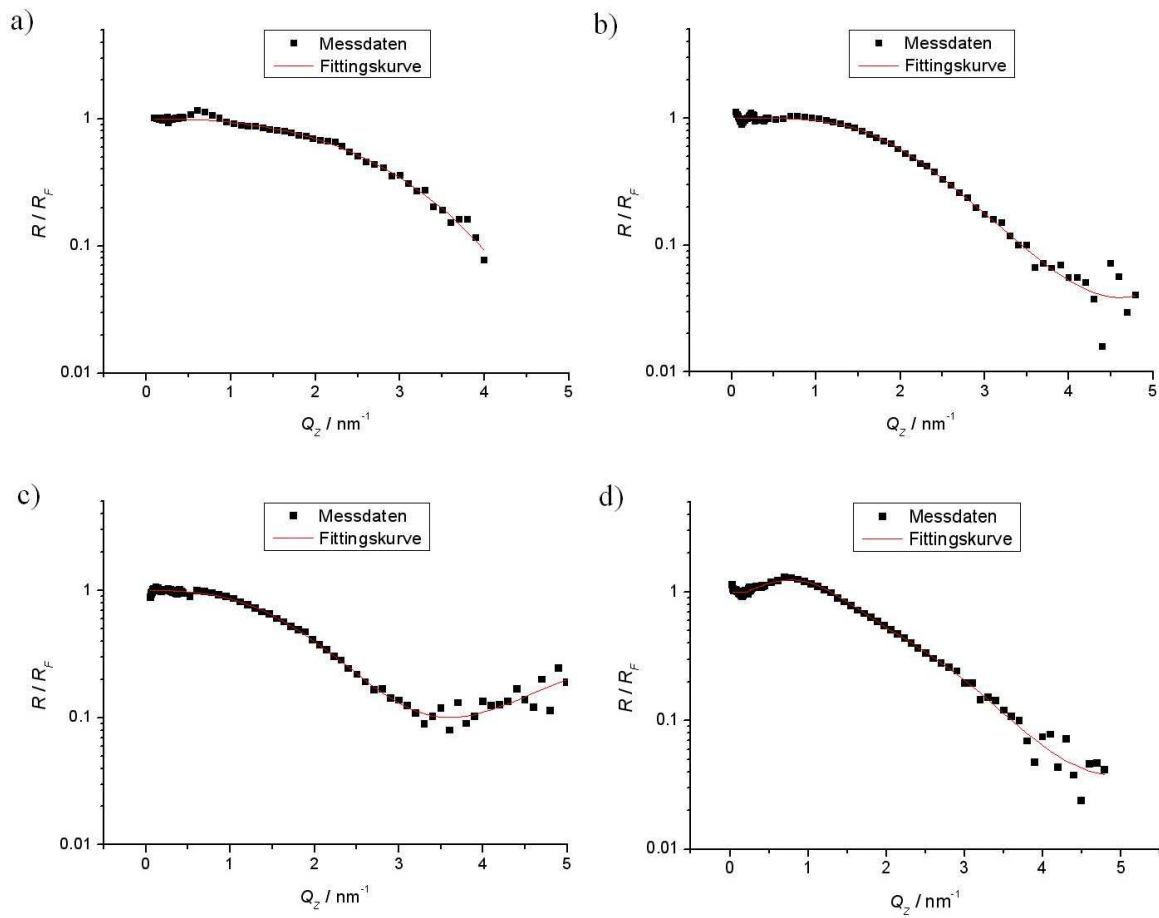


Abb. 74: Röntgenreflektivität der Messproben aus a) 0,1 mM CTAB; b) 0,1 mM CTAB mit 0,5 gew.-% PAAm; c) 0,1 mM CTAB mit 10 mM NaOH; d) 0,1 mM CTAB mit 10 mM NaOH mit 0,5 gew.-% PAAm.

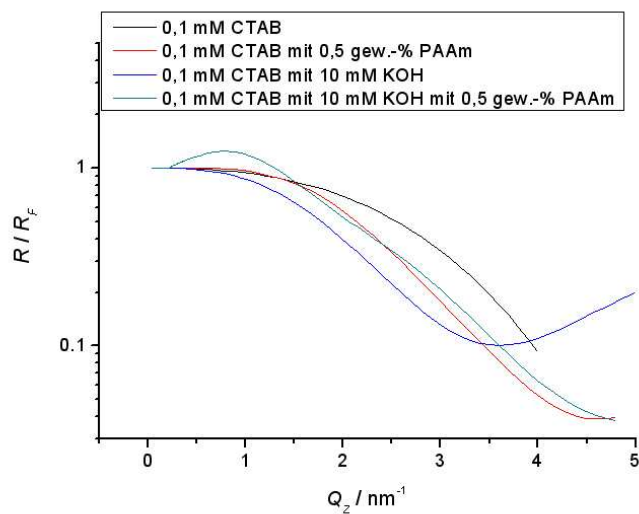


Abb. 75: Fittingskurven der Röntgenreflektivität aller vier Messproben.

9 Literatur

- [1] M. V. Gandhi, B. S. Thompson; Smart Materials and Structures; *Chapman & Hall*, London, **1992**.
- [2] N. A. Peppas, R. W. Kormeyer (Eds.); Hydrogels in Medicine and Pharmacology, *CRC Press*, Boca Raton, FL, **1987**.
- [3] D. De Rossi, K. Kawana, Y. Osada, Yamauchi; Polymer Gels, Fundamentals and Biomedical Applications; *Plenum*, New York, **1991**.
- [4] B. Kunz, S. Krückeberg, J. Weißbrodt; Chancen und Grenzen der Mikroverkapselung in der modernen Lebensmittelverarbeitung; *Chemie Ingenieur Technik*, **2003**, 75, 1733-1740.
- [5] T. Chang; Artificial Cells; *Chemtech*, **1975**, 5, 80-85.
- [6] H. P. Krause, G. Schnabel, G. Frisch, J. Wuertz, U. Bickers, E. Hacker, T. Auler, A. Melendez, D. Haase; Combinations of plant protecting agents with organic and inorganic matrix materials; *European Patent*, EP1541022, **2005**.
- [7] T. Brandau; Mikroverkapselte Wirkstoffe und Mikrokugeln in pharmazeutischen und kosmetischen Anwendungen; *Chemie Ingenieur Technik*, **2003**, 75, 11, 1741-1745.
- [8] P. Borrmann; Verfahren und Behältnis zur planmäßigen Freisetzung von Wirksubstanz; *Deutsches Patent*, DE 19606804 A1, **1996**.
- [9] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J. O. Simpson, J. Smith; Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles - a review; *Smart Materials and Structures*, **1998**, 7, R15-R30.
- [10] M. E. Blaylock; Method of producing fiber optic chemical sensors incorporating photocrosslinked polymer gels; *US Patent*, US4842783, **1989**.
- [11] J. Matsui, K. Akamatsu, N. Hara, D. Miyoshi, H. Nawafune, K. Tamaki, N. Sugimoto; SPR sensor chip for detection of small molecules using molecularly imprinted polymer with embedded gold nanoparticles; *Analytical Chemistry*, **2005**, 77, 4282-4285.
- [12] Z. Hu, Y. Chen, C. Wang, Y. Zheng, Y. Li; Polymer gels with engineered environmentally responsive surface patterns; *Nature*, **1998**, 393, 149-152.
- [13] D. S. Everhart; Gel sensors and method of use thereof; *US Patent*, US6180288, **2001**.
- [14] D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, B. H. Jo; Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels; *Nature*, **2000**, 404, 588-590.
- [15] R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, H. Ichijo; Self-Oscillating Gel; *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118, 5134-5135.

-
- [16] T. Liedl, F. C. Simmel; Switching the Conformation of a DNA Molecule with a Chemical Oscillator; *Nano Letters*, **2005**, 5, 1894-1898.
- [17] C. J. Crook, A. Smith, R. A. L. Jones, A. J. Ryan; Chemically induced oscillations in a pH-responsive hydrogel; *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2002**, 4, 1367-1369.
- [18] J. R. Howse, P. Topham, C. J. Crook, A. J. Gleeson, W. Bras, R. A. L. Jones, A. J. Ryan; Reciprocating Power Generation in a Chemically Driven Synthetic Muscle; *Nano Letters*, **2006**, 6, 73-77.
- [19] R. Yoshida, H. Ichijo, T. Hakuta, T. Yamaguchi; Self-oscillating swelling and deswelling of polymer gels; *Macromolecular Rapid Communications*, **1995**, 16, 305-310.
- [20] H. Rehage, M. Veyssié; Zweidimensionale Modellnetzwerke; *Angewandte Chemie*, **1990**, 102, 497-506.
- [21] A. Walter, Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln; *Dissertation*, Essen, **1999**.
- [22] A. Walter, H. Rehage, H. Leonhard: Shear-Induced Deformations of Polyamide Microcapsules; *Colloid and Polymer Science*, **2000**, 278, 169-175.
- [23] R. Kahner, B. Waerder, H. K. Arslan, H. Rehage; New types of self-organizing interfacial alginate membranes; *Colloid and Polymer Science*, **2010**, 288, 461-468.
- [24] M. Husmann; Polyorganosiloxanfilme zwischen fluiden Phasen: Rheologisches Verhalten von ultradünnen Membranen, Mikrokapseln und Kapselsuspensionen; *Shaker*, Essen, **2001**.
- [25] M. Husmann, H. Rehage, E. Dhenin, D. Barthès-Biesel; Deformation and bursting of nonspherical polysiloxane microcapsules in a spinning-drop apparatus; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 282, 109-119.
- [26] S. Seiffert, W. Oppermann; Amine-Functionalized Polyacrylamide for Labeling and Crosslinking Purposes; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2007**, 208, 1744-1752.
- [27] S. Seiffert, W. Oppermann, K. Saalwächter; Hydrogel formation by photocrosslinking of dimethylmaleimide functionalized polyacrylamide, *Polymer*, **2007**, 48, 5599-5611.
- [28] H. D. Dörfler; Grenzflächen und Kolloid-disperse Systeme; *Springer*, Berlin, **2002**.
- [29] P. W. Atkins; Physikalische Chemie, 1. Auflage; *VCH Verlag*, Weinheim, **1990**.
- [30] S. M. Bhairi; Detergents, A guide to the properties and uses of detergents in biological systems; *Calbiochem-Novabiochem Corporation*, **2001**.
- [31] W. C. Griffin; Classification of surface-active agents by HLB; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1949**, 1, 311-326.
- [32] J. T. Davies; A Quantitative Kinetic Theory of Emulsion Type. I. Physical Chemistry of the Emulsifying Agent. In Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces; *Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity*, Butterworths, London, **1957**, 426-438.

-
- [33] T. G. Mezger; Das Rheologiehandbuch, 2. Auflage; *Vincentz Network*, Hannover, **2006**.
- [34] G. Schramm; Einführung in Rheologie und Rheometrie, 2. Auflage; *Gebrüder HAAKE GmbH*, Karlsruhe, **2000**.
- [35] R. Bosl; Zum Nachweis des Trag- und Verformungsverhaltens von Wandscheiben aus Brettlagenholz; *Dissertation*, München, **2001**.
- [36] R. S. Lakes; Foam structures with a negative Poisson's ratio; *Science*, **1987**, 235, 1038-1040.
- [37] R. S. Lakes; Negative Poisson's ratio materials, *Science*, **1987**, 238, 551.
- [38] D. H. Boal, U. Seifert, J. C. Shillcock; Negative poisson ratio in two-dimensional networks under tension; *Physical review E*, **1993**, 48, 4274-4283.
- [39] B. Vonnegut; Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension; *Review of Science Instruments*, **1942**, 13, 6-9.
- [40] J. L. Cayias, R. S. Schechter, W. H. Wade; The Measurement of Low Interfacial Tension via the Spinning Drop Technique; *ACS Symposium Series*, **1975**, 8, 234-247.
- [41] A. Couper, R. Newton, and C. Nunn; A simple derivation of Vonnegut's equation for the determination of interfacial tension by the spinning drop technique; *Colloid and Polymer Science*, **1983**, 261, 371-372.
- [42] H. M. Princen, I. Y. Z. Zia, S. G. Mason; Measurement of Interfacial Tension from the Shape of a Rotating Drop; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1967**, 23, 99-107.
- [43] G. Pieper, H. Rehage, D. Barthès-Biesel; Deformation of a Capsule in a Spinning Drop Apparatus; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 202, 293-303.
- [44] W. Flügge; Stresses in Shells; *Springer*, Berlin, **1973**.
- [45] G. I. Taylor; Disintegration of water drop in electric field; *Proceedings of the Royal Society of London A*; **1964**, 280, 383-390.
- [46] E. Dhenin; Identification de la loi de comportement de la membrane d'une capsule placée dans un tensiomètre rotatif, *Dissertation*, Compiègne, **1999**.
- [47] S. A. Sukhishvili, S. Granick; Layered, Erasable, Ultrathin Polymer Films; *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 9550-9551.
- [48] M. Y. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, Z. Zhang, L. H. Allen; Probing Glass Transition of Ultrathin Polymer Films at a Time Scale of Seconds Using Fast Differential Scanning Calorimetry; *Macromolecules* **2004**, 37, 4607-4616.
- [49] D. M. Jones, R. S. James, W. T. S. Huck, C. Alexander; Variable Adhesion of Micropatterned Thermoresponsive Polymer Brushes: AFM Investigations of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Brushes Prepared by Surface-Initiated Polymerizations; *Advanced Materials*, **2002**, 14, 1130-1134.

-
- [50] G. Krausch; Surface induced self assembly in thin polymer films; *Materials Science and Engineering*, **1995**, *14*, 1-94.
- [51] W. Noll; Chemie und Technologie der Silicone, 2. Auflage; *VCH Verlag*, Weinheim, **1968**.
- [52] M. Fischer-Reinhard; Mikrobieller Abbau von Siliconölen, Siloxanen und Silanolen; *Dissertation*, Darmstadt, **2007**.
- [53] W. Rutz, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling; Basisch katalysierte Kondensation von Dimethylsilandiol und Siloxandiolen in Toluol/Wasser; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1986**, *542*, 217-222.
- [54] S. Deng, R. Bai, X. Hu, Q. Luo; Characteristics of a bioflocculant produced by *Bacillus mucilaginosus* and its use in starch wastewater treatment; *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2003**, *60*, 588-593.
- [55] A. Mishra, R. Srinivasan, M. Bajpai, R. Dubey; Use of polyacrylamide-grafted *Plantago psyllium* mucilage as a flocculant for treatment of textile wastewater; *Colloid and Polymer Science*, **2004**, *282*, 722-727.
- [56] Y. Sekimoto, O. Okamoto; Equipment for dissolving polyacrylamide powder for obtaining an aqueous solution thereof for enhanced oil recovery; *US Patent*, US4518261, **1985**.
- [57] C. Chelaru, I. Diaconu, I. Simionescu; Polyacrylamide obtained by plasma-induced polymerization for a possible application in enhanced oil recovery; *Polymer Bulletin*, **1998**, *40*, 757-764.
- [58] A. Chrambach, D. Rodbard; Polyacrylamide Gel Electrophoresis; *Science*, **1971**, *172*, 440-451.
- [59] H. Schägger, G. Jagow; Tricine-sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis for the separation of proteins in the range from 1 to 100 kDa; *Analytical Biochemistry*, **1987**, *166*, 368-379.
- [60] M. Pabona, J. Selba, F. Candau, R. G. Gilbert; Polymerization of acrylamide in solution and inverse emulsion: number molecular weight distribution with chain transfer agent; *Polymer*, **1999**, *40*, 3101-3106.
- [61] M. J. Fevola, R. D. Hester, C. L. McCormick; Molecular weight control of polyacrylamide with sodium formate as a chain-transfer agent: Characterization via size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering and determination of chain-transfer constant; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, *41*, 560-568.
- [62] M. L. White; The Permeability of an Acrylamide Polymer Gel; *The Journal of Physical Chemistry*, **1960**, *64*, 1563-1565.
- [63] S. Mallam, F. Horkay, A. M. Hecht, E. Geissler; Scattering and swelling properties of inhomogeneous polyacrylamide gels; *Macromolecules*, **1989**, *22*, 3356-3361.

-
- [64] A. Ulman; Self-Assembled Monolayers of Alkyltrichlorosilanes: Building Blocks for Future Organic Materials; *Advanced Materials*, **1990**, 2, 573-582.
- [65] M. Linden, J. P. Slotte, J. B. Rosenholm; Two-Dimensional Gelation: Octadecyltrimethoxysilane at the Air/Water Interface; *Langmuir*, **1996**, 12, 4449-4454.
- [66] L. G. Parratt; Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays; *Physical Review*, **1954**, 95, 359-369.
- [67] M. Krumrey, M. Hoffmann, M. Kolbe; Schichtdickenbestimmung mit Röntgenreflektometrie; *PTB-Mitteilungen*, **2005**, 115, 38-40.
- [68] Z. Li, W. Zhao, J. Quinn, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, R. B. Lennox, A. Eisenberg, X. Z. Wu, M. W. Kim, S. K. Sinha, M. Tolan; X-ray Reflectivity of Diblock Copolymer Monolayers at the Air/Water Interface; *Langmuir*, **1995**, 11, 4785-4792.
- [69] J. P. Schlomka, M. Tolan, L. Schwalowsky, O. H. Seeck, J. Stettner, W. Press; X-ray diffraction from Si/Ge layers: Diffuse scattering in the region of total external reflection; *Physical Review B*, **1995**, 51, 2311-2321.
- [70] P. Degen, M. Paulus, M. Maas, R. Kahner, S. Schmacke, B. Struth, M. Tolan, H. Rehage; In Situ Observation of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Adsorption under Different Monolayers at the Air/Water Interface; *Langmuir*, **2008**, 24, 12958-12962.
- [71] M. Tolan; X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films, – Materials Science & Basic Research –, STMP; *Springer*, New York, **1998**.
- [72] T. Matsuda, M. Yoshida, Y. Hatada; Preparation and Permeability Control of Electro-Sensitive Microcapsules with Immobilized Ferroelectric Liquid Crystalline Segments; *Chemical Engineering Communications*, **2007**, 194, 248-259.
- [73] Z. Chen; Elektrisch schaltbare Kapseln; *Masterarbeit*, Dortmund, **2008**.
- [74] P. Degen, Z. Chen, H. Rehage; Stimulated Deformation of Polysiloxane-Capsules in External Electric Fields; *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2010**, 211, 434-442.
- [75] E. K. Zholkovskij, J. H. Masliyah, J. Czarnecki; An electrokinetic model of drop deformation in an electric field; *Journal of Fluid Mechanics*, **2002**, 472, 1-27.
- [76] J. W. Ha, S. M. Yang; Deformation and breakup of Newtonian and non-Newtonian conducting drops in an electric field; *Journal of Fluid Mechanics*, **2000**, 405, 131-156.
- [77] S. Moriya, K. Adachi, T. Kotaka; Deformation of Droplets Suspended in Viscous Media in an Electric Field: 1. Rate of Deformation; *Langmuir*, **1986**, 2, 155-160.
- [78] O. Vizika, D. A. Saville; The electrohydrodynamic deformation of drops suspended in liquids in steady and oscillatory electric fields; *Journal of Fluid Mechanics*, **1992**, 239, 1-21.
- [79] J. W. Ha, S. M. Yang; Effects of surfactant on the deformation and stability of a drop in a viscous fluid in an electric field; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1995**, 175, 369-385.

-
- [80] G. I. Taylor; Studies in Electrohydrodynamics. I. The Circulation Produced in a Drop by an Electric Field; *Proceedings of the Royal Society of London A*, **1966**, 291, 159-166.
- [81] J. Q. Feng, T. C. Scott; A Computational Analysis of Electrohydrodynamics of a Leaky Dielectric Drop in an Electric Field; *Journal of Fluid Mechanics*, **1996**, 311, 289-326.
- [82] C. T. O’Konski, H. C. Thacher; The distortion of aerosol droplets by an electric field; *Journal of physical chemistry*, **1953**, 57, 955-958.
- [83] R. S. Allan, S. G. Mason; Particle behaviour in shear and electric fields. 1. Deformation and burst of fluid drops; *Proceedings of the Royal Society of London A*, **1962**, 267, 45-61.
- [84] J. W. Ha, S. M. Yang; Breakup of a Multiple Emulsion Drop in a Uniform Electric Field; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 213, 92-100.
- [85] J. W. Ha, S. M. Yang; Effect of Nonionic Surfactant on the Deformation and Breakup of a Drop in an Electric Field; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 206, 195-204.
- [86] S. Torza, R. G. Cox, S. G. Mason; Electrohydrodynamic Deformation and Burst of Liquid Drops; *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, **1971**, 269, 295-319.
- [87] J. C. Baygents, D. A. Saville; The circulation produced in a drop by an electric field: a high field strength electrokinetic model. In Drops and Bubbles: Third International Colloquium. (Ed. T. G. Wang); *American Institute of Physics*, New York, **1989**.
- [88] D. A. Saville; Electrohydrodynamics: The Taylor-Melcher Leaky Dielectric Model; *Annual Review of Fluid Mechanics*, **1997**, 29, 27-64.
- [89] L. Larrendo, S. J. Manley; Electrostatic Fiber Spinning from Melts: I. Experimental Observations on Fiber Formation and Properties, II. Examination of the Flow Field in an Electrically Driven Jet, III. Electrostatic Deformation of a Pendant Drop of Polymer Melt; *Journal of polymer science / Polymer physics edition*, **1981**, 19, 909-940.
- [90] M. T. Harris, O. A. Basaran; Equilibrium Shapes and Stability of Nonconducting Pendant Drops Surrounded by a Conducting Fluid in an Electric Field; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1995**, 170, 308-319.
- [91] P. K. Notz, O. A. Basaran; Dynamics of Drop Formation in an Electric Field; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 213, 218-237.
- [92] J. G. Kim, D. J. Im, Y. M. Jung, I. S. Kang; Deformation and motion of a charged conducting drop in a dielectric liquid under a nonuniform electric field; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 310, 599-606.
- [93] D. J. Im, I. S. Kang; Electrohydrodynamics of a drop under nonaxisymmetric electric fields; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 266, 127-140.
- [94] G. Filipcsei, J. Fehér, M. Zrínyi; Electric field sensitive neutral polymer gels; *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 554, 109-117.

-
- [95] T. Shiga, T. Kurauchi; Deformation of Polyelectrolyte Gels under the Influence of Electric Field; *Journal of Applied Polymer Science*, **1990**, 39, 2305-2320.
- [96] R. Kishi, Y. Osada; Reversible Volume Change of Microparticles in an Electric Field; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1989**, 85, 655-662.
- [97] L. Yao, S. Krause; Electromechanical Responses of Strong Acid Polymer Gels in DC Electric Fields; *Macromolecules*, **2003**, 36, 2055-2065.
- [98] E. A. Moschou, S. F. Peteu, L. G. Bachas, M. J. Madou, S. Daunert; Artificial Muscle Material with Fast Electroactuation under Neutral pH Conditions; *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 2499-2502.
- [99] J. Shang, Z. Shao, X. Chen; Electrical Behavior of a Natural Polyelectrolyte Hydrogel: Chitosan/Carboxymethylcellulose Hydrogel; *Biomacromolecules*, **2008**, 9, 1208-1213.
- [100] M. Otake, Y. Kagami, K. Ishikawa, M. Inaba, H. Inoue; Shape Design of Gel Robots made of Electroactive Polymer Gel; *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, **2001**, 4234, 194-202.
- [101] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori; A polymer gel with electrically driven motility; *Nature*, **1992**, 355, 242-244.
- [102] C. Pagani; "Eastern magnificence & European ingenuity": Clocks of Late Imperial China; *University of Michigan, Michigan*, **2001**.
- [103] U. F. Franck; Chemische Oszillationen; *Angewandte Chemie*, **1978**, 90, 1-16.
- [104] A. T. Winfree; The Prehistory of the Belousov-Zhabotinsky Oscillator; *Journal of Chemical Education*, **1984**, 61, 661-663.
- [105] R. J. Field; A Reaction Periodic in Time and Space: A lecture demonstration; *Journal of Chemical Education*, **1972**, 49, 308-311.
- [106] R. J. Field, F. W. Schneider; Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics; *Journal of Chemical Education*, **1989**, 66, 195-204.
- [107] E. C. Edblom, Y. Luo, M. Orbán, K. Kustin, I. R. Epstein; Kinetics and Mechanism of the Oscillatory Bromate-Sulfite-Ferrocyanide Reaction; *The Journal of Physical Chemistry*, **1989**, 93, 2722-2727.
- [108] E. C. Edblom, M. Orbán, K. Kustin, I. R. Epstein; A New Iodate Oscillator: The Landolt Reaction with Ferrocyanide in a CSTR; *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108, 2826-2830.
- [109] K. Kurin-Csörgei, I. R. Epstein, M. Orbán; Systematic design of chemical oscillators using complexation and precipitation equilibria; *Nature*, **2005**, 433, 139-142.
- [110] G. Rábai, I. R. Epstein; pH Oscillations in a Semibatch Reactor; *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, 114, 1529-1530.

-
- [111] K. Kovacs, R. E. McIlwaine, S. K. Scott, A. F. Taylor; An Organic-Based pH Oscillator; *The Journal of Physical Chemistry A*, **2007**, *111*, 549-551.
- [112] M. Orbán, I. R. Epstein; A New Halogen-Free Chemical Oscillator: The Reaction between Sulfide Ion and Hydrogen Peroxide in a CSTR; *Journal of the American Chemical Society*, **1985**, *107*, 2302-2305.
- [113] P. Theato, E. Weber; Die Terminologie von Polymeren mit ionisierbaren oder ionischen Gruppen und von Polymeren, die Ionen enthalten; *Angewandte Chemie*, **2007**, *119*, 4480-4483.
- [114] P. D. Topham, J. R. Howse, C. J. Crook, S. P. Armes, R. A. L. Jones, A. J. Ryan; Antagonistic Triblock Polymer Gels Powered by pH Oscillations; *Macromolecules*, **2007**, *40*, 4393-4395.
- [115] D. F. Evans, M. Allen, B. W. Ninham, A. Fouda; Critical Micelle Concentrations for Alkyltrimethylammonium Bromides in Water from 25 to 160 °C; *Journal of Solution Chemistry*, **1984**, *13*, 87-101.
- [116] K. Ogino, T. Kakihara, M. Abel; Estimation of the critical micelle concentrations and the aggregation numbers of sodium alkyl sulfates by capillary-type isotachopheresis; *Colloid and Polymer Science*, **1987**, *265*, 604-612.
- [117] M. D. Rukhadze, M. V. Sebiskveradze, T. G. Makharadze, N. S. Sidamonidze; Influence of nonionic surfactants on the chromatographic behaviour of proteins in hydrophobic interaction chromatography; *Biomedical Chromatography*, **2003**, *17*, 538-542.
- [118] F. Risso, M. Carin; Compression of a capsule: Mechanical laws of membranes with negligible bending stiffness; *Physical Review E*, **2004**, *69*, 061601.
- [119] L. Nachtigall; Deformationsverhalten von Polyacrylamid- Kapseln im pH-oszillierenden Medium; *Masterarbeit*, Dortmund, 2011.
- [120] J. Y. Zhang, X. P. Wang, H. Y. Liu, J. A. Tang, L. Jiang; Interfacial rheology investigation of polyacrylamide-surfactant interactions; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, *132*, 9-16.
- [121] R. Liu, W. Oppermann; Spatial Inhomogeneities of Polystyrene Gels Prepared from Semidilute Solutions; *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4159-4167.
- [122] M. J. Rosen, J. H. Mathias, L. Davenport; Aberrant Aggregation Behavior in Cationic Gemini Surfactants Investigated by Surface Tension, Interfacial Tension, and Fluorescence Methods; *Langmuir*, **1999**, *15*, 7340-7346.
- [123] Z. Adamczyk, G. Para, P. Warszyński; Influence of Ionic Strength on Surface Tension of Cetyltrimethylammonium Bromide; *Langmuir*, **1999**, *15*, 8383-8387.
- [124] V. Bergeron; Thin-Film Forces in Foam Films Containing Anionic Polyelectrolyte and Charged Surfactants; *Langmuir*, **1996**, *12*, 1550-1556.

- [125] I. Koleva; Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von ebenen Polysiloxan-Netzwerken und strömungsindizierter Deformation von Polysiloxan-Mikrokapseln im Scherfeld; *Dissertation*, Dortmund, **2012**.

10 Variablen- und Abkürzungsverzeichnis

2D	Zweidimensional	f_V	Verlustfaktor
3D	Dreidimensional	F	Kraft
a	Querschnittsfläche	FAEO	Fettalkoholethoxylate
	korrigierter Radius eines Ellipsoids	φ	Azimuthwinkel
		Φ	Auslenkungswinkel
A	Oberfläche	$\dot{\Phi}$	Winkelgeschwindigkeit
AAm	Acrylamid	g	Erdbeschleunigung
AOT	Natriumdi(2-ethylhexyl)sulfosuccinat	G	Freie Enthalpie
b	Breite		Schermodul
B	Kurzachse eines Ellipsoids	G'	Speichermodul
c	Volumenkonzentration	G''	Verlustmodul
cmc	Kritische Mizellbildungskonzentration		Komplexer Modul
		γ	Grenzflächenspannung
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor		Scherdeformation
		$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid	Γ	Grenzflächenkonzentration
χ	elektrische Suszeptibilität	h	Höhe
d	Abstand	H	Leitfähigkeitsverhältnis
	Dicke	H_h	Wert hydrophiler Gruppen
	Gitterkonstante	H_l	Wert lipophiler Gruppen
D	Deformation eines Ellipsoids	HLB	Hydrophilic-Lipophilic-Balance
D'	Deformation hängender bzw. liegender Tropfen	η	Scherviskosität
		η'	Wirkviskosität
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid	η''	Blindviskosität
δ	Phasenverschiebung	η_D	Dehnviskosität
Δ	Differenz	η_s	2D-Scherviskosität
E	Young-Modul	I	Volumenstrom
	Elektrische Feldstärke	k	Fließrate
E_s	2D-Young-Modul		Konstante
ε	Dehndeformation	K	Clausius-Mossotti-Funktion
	Dielektrizitätskonstante	κ	Debye-Parameter
ε_0	Elektrische Feldkonstante	l, L	Länge

L	Langachse eines Ellipsoids	q	Elektrische Ladung
LVE	linear viskoelastischer Bereich	Q_z	z -Komponente des Impulsübertrages
λ	Relaxationszeit Wellenlänge	θ	Kontaktwinkel Meridianwinkel
m	Anzahl hydrophiler Gruppen		Einstrahlwinkel
M	Molmasse Drehmoment Viskositätsverhältnis	r, R R	Radius Universelle Gaskonstante Röntgenreflektivität
M_l	Molmasse der lipophilen Anteile	R_F	Fresnel-Reflektivität
μ	2D-Schermodul	ρ	Dichte, Elektronendichte
μ'	2D-Speichermodul	ρ_E	Grenzflächenladungsdichte
μ''	2D-Verlustmodul	S	Permittivitätsverhältnis
n	Anzahl lipophiler Gruppen Stoffmenge	SDS SHS σ	Natriumdodecylsulfat Natriumhexadecylsulfat Oberflächenspannung
N	Packungsparameter		Zugspannung
NAPMAAm	<i>N</i> -(3-Aminopropyl) methacrylamid		Elektrische Leitfähigkeit
ν	Poissonzahl	t	Zeit
ν_s	2D-Poissonzahl	T	Temperatur Zeitkonstante
OTS	Octadecyltrichlorsilan	TEMED	Tetramethylethylendiamin
p, P	Druck	τ	Schubspannung
p_{hyd}	Hydrostatischer Druck	U	Elektrische Spannung
PAAm	Polyacrylamid	v	Geschwindigkeit
PEDA	Poly(2-diethylaminoethyl methacrylat)	V	Volumen
PMMA	Poly(methyl methacrylat)	ω	Kreisfrequenz
π	Oberflächendruck		