

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
Lehrstuhl der Physikalischen Chemie II
Prof. Dr. Heinz Rehage

DISSERTATION

Fachbereich *Physikalische Chemie II*
Rheologie, Kolloid- und Grenzflächenchemie

Elektrische Stimulation von Polyacrylamidkapseln

zur Erlangung des Hochschulgrades
Doktor rer. nat.
der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
an der Technischen Universität Dortmund
2018

von
Maureen Kott

Erster Gutachter:
Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Heinz Rehage
Prof. Dr. Jan Kierfeld

„Man hat den Eindruck, dass die moderne Physik auf Annahmen beruht, die irgendwie dem Lächeln einer Katze gleichen, die gar nicht da ist.“

Albert Einstein (*1879 - †1955)

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2012 bis April 2018 an dem Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage durchgeführt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Überlassung des Themas und die Möglichkeit, als Doktorandin und Mitarbeiterin in seiner Arbeitsgruppe tätig zu sein sowie für die guten Arbeitsbedingungen und seine wissenschaftliche Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Jan Kierfeld danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Stefan Dalhues und Daniel Edelhoff danke ich sehr für die großartige Unterstützung beim Programmieren mit MATLAB und Hendrik Ender für die Simulationen in COMSOL Multiphysics. Bei Monika Meuris bedanke ich mich für die Durchführung der REM- und TEM-Aufnahmen und Jonas Hegemann für die Auswertung der Elastometriemessungen. Ein weiterer besonderer Dank gilt Erwin Burkhardt für seine Beihilfe zu elektrotechnischen Fragestellungen.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die freundschaftlichen Kontakte, das angenehme Arbeitsklima sowie die zahlreichen anregenden und amüsanten Diskussionen.

Mein sehr herzlicher Dank gilt Ann-Kathrin Froin für den unerlässlichen Beistand bei der Erstellung der Bilder und Grafiken dieser Arbeit und der Meisterung technischer Herausforderungen. Ebenso bedanke ich mich bei Elena Zwar und Sarah Demand für die hilfreichen Tipps und die Unterstützung bei den Korrekturen dieser Arbeit.

Meinen Bürokolleginnen Sarah Demand und Ann-Kathrin Froin danke ich sehr verbunden für die schöne Zeit, viele lustige Momente und konstruktive Ratschläge.

Ich danke auch Henning Weiß und Thomas Kembügler sowie allen Studierenden, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, für ihren unermüdlichen Einsatz, ihrem Interesse an diesem Forschungsthema sowie ihre konstruktive Tätigkeit bei zahlreichen Messungen.

Ein ebenfalls sehr herzlicher Dank gebührt Matthias Mendorf und meiner lieben Hedwig, die mir beide stets emotionalen Halt gaben und mich täglich motivierten.

Inhaltsverzeichnis

1 Problemstellung / Focus of interest	10/12
2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund	14
2.1 Elektrolytische Polymere	14
2.1.1 Funktionalisiertes Polyacrylamid	14
2.2 Grenzflächenpolymerisation	16
2.3 Wirkungsweise von Tensiden	17
2.4 Verkapselung von Nanopartikeln	18
2.5 Elektrische Größen	20
2.5.1 Elektrischer Strom	20
2.5.2 Elektrische Spannung	21
2.5.3 Elektrischer Widerstand.....	22
2.5.4 Elektrische Feldlinien.....	22
2.5.5 Elektrische Feldstärke	23
2.5.6 Elektrisches Potential.....	25
2.5.7 Im leitenden Körper eingeschlossener Hohlraum	27
2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld	28
2.6.1 Elektrohydrodynamik.....	28
2.6.2 Tropfen im elektrischen Feld	32
2.6.3 Mikrokapseln im elektrischen Feld	32
3 Methoden und deren Auswertung	35
3.1 Polyacrylamidsynthese und Kinetikverfolgung via UV/VIS-Spektroskopie	35
3.2 Polymeranalytik	40
3.2.1 NMR-Spektroskopie	40
3.2.2 Lichtstreuung.....	41
3.2.3 Bestimmung des Zetapotentials	47
3.2.4 Viskosimetrie	49
3.2.5 Gelpermeationschromatographie	52
3.3 Kapselherstellung	54
3.4 Grenzflächenrheologie der Membran	54
3.4.1 Zweidimensionale Scherrheometrie.....	58
3.4.2 Simulatorische Elastometrie.....	60
3.5 Mikroskopie der Membranen	64

3.5.1	Lichtmikroskopie	64
3.5.2	Elektronenmikroskopie: REM, TEM.....	65
3.6	Tropfenkonturanalyse.....	68
3.6.1	Achsensymmetrische Tropfenkonturanalyse	68
3.6.2	Tensiometrie der Grenzflächenpolymerisation	71
3.6.3	Modifizierung für Messungen im elektrischen Feld.....	72
3.7	Deformationsmesszellen.....	72
3.7.1	Plattenkondensator.....	73
3.7.2	Nadelkondensator	74
3.8	Leitfähigkeitsmessungen	74
4	Approximative Berechnungen	78
4.1	Numerische Analyse der Kapseldeformation mit MATLAB	78
4.1.1	Umsetzung im inhomogenen elektrischen Feld.....	80
4.1.2	Umsetzung im homogenen elektrischen Feld	81
4.2	Numerische Diskretisierung der elektrischen Felder mittels FEM.....	82
4.2.1	Finite Elemente Methoden (FEM).....	82
4.2.2	Simulationssoftware COMSOL MULTIPHYSICS	83
5	Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln	86
5.1	Im homogenen elektrischen Feld	87
5.2	Im inhomogenen elektrischen Feld	88
6	Ergebnisse und Diskussion	90
6.1	Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid.....	90
6.1.1	Viskosität der Polymerlösung	90
6.1.2	Partikeleigenschaften des Polymers	92
6.1.3	Zetapotential	104
6.2	Zweidimensionale Scherrheologie.....	106
6.2.1	Zeittests	106
6.2.2	Frequenztests.....	113
6.2.3	Deformationstests	115
6.3	Rheologische und elastometrische Eigenschaften im Vergleich.....	117
6.4	Tropfen-/ Kapselkonturanalyse	120
6.4.1	Grenzflächenspannung und Gelierung.....	120

6.4.2	Faltenbildung und Schichtdicke der Membran.....	123
6.5	Mikroskopie der Kapselmembranen	127
6.6	Leitfähigkeiten der Wasser- und Ölphasen	130
6.7	Diskretisierung der elektrischen Felder	133
6.7.1	Homogenes elektrischen Feld.....	133
6.7.2	Inhomogenes elektrischen Feld.....	136
6.8	Elektrische Feldstärken und relative Permittivitäten.....	139
6.9	Elastizitätsmoduln aus der elektrischen Kapseldeformation	141
6.10	Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln	142
6.10.1	Deformationsverhalten im homogenen elektrischen Feld.....	143
6.10.2	Deformationsverhalten im inhomogenen elektrischen Feld	148
6.10.3	Fazit zur Kapseldeformation in elektrischen Feldern.....	152
6.11	Bewegungsverhalten der Mikrokapeln in elektrischen Feldern	154
6.11.1	Elektrophoretische Strecken- und Geschwindigkeitsanalyse	154
6.11.2	Fazit aus dem Geschwindigkeitsvergleich.....	170
7	Zusammenfassung / <i>Abstract</i>	178/180
8	Anhang	182
8.1	NMR-Spektren.....	182
8.2	Elektronenmikroskopie.....	187
8.3	Entwürfe der Kondensatoren	193
8.4	Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator	200
8.5	Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme ..	213
9	Literaturverzeichnis	239
10	Symbolverzeichnis	247
11	Eidesstattliche Erklärung	251

1 Problemstellung / Focus of interest

1 Problemstellung / Focus of interest

Seit einem halben Jahrhundert sind Wechselwirkungen des elektrischen Feldes mit flüssigen Tropfen, Vesikeln und Mikrokapseln von besonderem Interesse und finden in vielen natürlichen, medizinischen und industriellen Prozessen Anwendung. Der Einfluss elektrischer Felder hat bei der Entwicklung neuer Technologien und innovativer Materialien seitdem an Bedeutung gewonnen.

Zum Beispiel wurde der Zerfall von Regentropfen in Gewittern untersucht^[1], ebenso die Elektrokoaleszenz von Wassertröpfchen zur Abtrennung von Wasser von der Ölphase, das während des Entsalzungsvorgangs in der Ölindustrie als Nebenprodukt auftritt.^[2-4] Die Verbesserung der Wärme- und Massentransferrate in der Mikrogravitation wurde analysiert^[5] und auch die Elektroporation von Vesikeln und biologischen Zellen ist erforscht, um den Transfer von exogenen Molekülen in eine Zelle zu ermöglichen.^[6-9] In diesem Zusammenhang modifiziert das elektrische Feld Partikel durch elektrische Spannungen der Grenzfläche, die aufgrund der unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften innerhalb und außerhalb der Kapselmembran entstehen und zu einer Teilchenverformung führen. Eines der begehrtesten Anwendungsziele, das in den letzten Jahren in den Vordergrund gerückt ist, umfasst Mikrokapseln, bei denen ein Tropfen einer Flüssigkeit von einer anderen Flüssigkeit verkapselt wird. Die Fluidodynamik von Doppelemulsionstropfen wurde für verschiedene Strömungsfelder^[10,11] und andere technologisch wichtige Verfahren sinnvoll bestimmt.^[12] Heute besteht das Forschungsinteresse in der Optimierung bestehender und bereits erforschter Prozesse oder der Entwicklung neuer Prozesse durch Wechselwirkung von Mikrokapselsystemen mit einem elektrischen Feld, wie z. B. die Polymerisation von Doppelemulsionströpfchen zu Schaumhüllen.^[13,14]

Mikroverkapselte Tropfen gehen über die Anwendungsmöglichkeiten von Emulsionen hinaus, da die Flüssigkeitstropfen von einem feststoffartigen Membranmaterial umschlossen sind. Sie werden in der Lebensmitteltechnik, der Pharmazie, der Agrochemie sowie in der Kosmetikindustrie eingesetzt.^[15-21] Die meisten Mikrokapseln haben das Ziel, die Inhaltsstoffe vor der Umgebung oder die Umgebung vor dem Kerninhalt - teilweise nur temporär - zu schützen.

Auf dem Gebiet der Mikroverkapselung werden Substanzen gesucht, die verschiedenste Eigenschaften vereinen bei gleichzeitiger präziser Steuerung. Im Interesse der aktuellen Forschung steht in diesem Zusammenhang die Entwicklung von intelligenten Materialien. Diese sollen spezielle Attribute besitzen, um äußere Reize aufzunehmen, zu verarbeiten und auf diese (immer wieder) „intelligent“ zu reagieren. Insbesondere Polymere sind in der Lage, auf Stimuli wie die Änderungen der Temperatur, dem pH-Wert oder magnetische und elektrische Felder anzusprechen.^[22]

1 Problemstellung / Focus of interest

Die Deformation von Polyelektrolytgelen im elektrischen Feld spielt bei der Kreation intelligenter Materialien für die o. g. Anwendungsgebiete eine wichtige Rolle. In der Literatur wurde dies erstmals von Hamlen et. al.^[23] im Jahr 1965 erwähnt, als eine PVA-Gelfaser in einer 1% NaCl-Lösung in einem DC-Feld bei 5 V an der Stelle zu schrumpfen begann, an der es die Anode berührte. Diese Stelle im Gel begann wieder zu Quellen als das elektrische Feld ausgeschaltet wurde. Tanaka et. al.^[24] haben 1982 den Phasenübergang von hydrolysiertem Polyacrylamidgel in einer 50%-igen wässrigen Acetonlösung über ein elektrisches Feld induziert. Das Gel befand sich dafür zwischen zwei Elektroden und schrumpfte ebenfalls an der Anode.

Die Kontrolle über flexible Kunststoffe zu erlangen, bietet vielfältige Möglichkeiten für die industrielle und die biomedizinische Anwendungstechnik, wie z. B. das Pulsieren von Mikrokapseln, die Rührfunktion in Mikroreaktoren durch Nanopartikel oder auch die steuerbare Freisetzung von Wirkstoffen durch gezieltes Bersten der Membran. Zu letzterem gehört der zielgerichtete Transport von Wirkstoffeservoirs an bestimmte Orte im Organismus. Mithilfe von magnetischen Nanopartikeln ist es möglich, die Kapseln durch ein induziertes Magnetfeld an den Zielort zu bewegen und die Freisetzung von Medikamenten zu initiieren.^[20]

Mikrokapseln eignen sich in hohem Maße als prototypisches Modell für biologische Systeme und werden für die Untersuchung menschlicher Zellen, insbesondere Leukozyten^[25,26] und Erythrozyten,^[27-29] verwendet, so dass ein neues und wachsendes Forschungsthema in diesem Zusammenhang im Rahmen der Elektrohydrodynamik von Blutzellen eine theoretische Grundlage für relevante Experimente bieten kann.^[30] Die Kopplung und Steuerung von lebenden Zellen und deren Aktivitäten an das zentrale Nervensystem eines Organismus, ist in der medizinisch-technischen Forschung von besonderem Interesse, um bisher nicht behandelbare Krankheiten wie Muskeldystrophie und Herzinsuffizienz mit dem Einsatz von künstlichen Transplantaten zu heilen.^[31,32] Muskelzellen sehen vereinfacht aus wie ein Flüssigkeitstropfen umhüllt von einer flexiblen Membran und sind daher wie Reservoirkapseln aufgebaut. Es gibt bereits Untersuchungen zu pulsierendem Verhalten bestimmter Polymergele,^[33-40] die teilweise auch das reversible Deformationsverhalten dokumentieren.

Diese Dissertation stellt das Materialverhalten von einem funktionalisierten und darüber vernetzten Polyacrylamid vor, das durch elektrische Stimulation manipuliert werden kann, auf elektrische Reize reagiert und medizinisch kompatibel ist.

1 Problemstellung / Focus of interest

Focus of interest

For half a century, interactions between electric fields and liquid drops, vesicles and microcapsules have been of great interest and find relevance in many natural, medical and industrial processes. The impact of the electric field on the development of new technologies and innovative materials has risen since then.

For example, the disintegration of rain drops in thunderstorms was investigated^[1] as well as the electrocoalescence of water droplets to separate co-produced water that occurs during the desalting procedure from the oil phase^[2-4]. Furthermore the improvement of heat and mass transfer rate in microgravity^[5] was studied as well as the electroporation of vesicles and biological cells to allow the transfer of exogenous molecules into a cell.^[6-9] In this context, the electric field modifies the constituent part by interfacial electric stresses that arise due to differences of the dielectric properties of the fluids inside and outside of the shell material, leading to particle deformation. One of the most attractive applications that arose in recent years comprises microcapsules in which a drop of one liquid is encapsulated by another liquid, analogous to double emulsions. The fluid dynamics of compound drops has been determined for diverse flow fields^[10,11] and other technologically important procedures.^[12] Today, scientists focus on optimizing existing and already investigated processes or novel techniques combining the interaction of microcapsule systems with an electric field, such as the polymerization of electric field-centered double emulsion droplets which are used to create foam shells for laser fusion targets.^[13,14]

Microencapsulated droplets exhibit a broader application field than emulsions, since a solid-like membrane material encloses the liquid droplets. They are used in food technology, pharmacy, agrochemistry as well as in cosmetics industry.^[15-21] Most microcapsules aim at protecting the ingredients from the environment or the environment from the core content, partly only temporarily.

The field of microencapsulation requires materials that combine a wide variety of properties and allow their precise control. In the interest of current research is the development of intelligent materials. These should have special attributes in order to absorb external stimuli, to process them and to respond to them (repeatedly) "intelligently". In particular, polymers are able to respond to stimuli such as changes in temperature, pH, or magnetic and electric fields.^[22]

In this context, electric field-induced deformation of polyelectrolyte gels plays a major role for the creation of intelligent materials for the above-mentioned area of application. In literature, it was firstly reported by Hamlen et. al.^[23] in 1965, who observed an ionic PVA gel fiber in an applied DC electro-magnetic field of 5 V in a 1% NaCl solution in which the gel fiber started shrinking at the side where it touched the anode. Upon interruption of the electric field the gel begun swelling. In 1982, Tanaka et. al.^[24] realized an electric field-induced phase transition of a hydrolyzed polyacrylamide gel in a solvent of 50% acetone in water. The gel was placed between two electrodes and also shrank at the anode side.

1 Problemstellung / Focus of interest

Gaining control over flexible synthetics suggests a variety of opportunities for industrial and biomedical application engineering, such as the pulsation of microcapsules, the stirring function in microreactors by nanoparticles or the controllable release of active ingredients by targeted bursting of the membrane. The latter involves the targeted transport of active compounds reservoirs to specific locations in the organism. Using magnetic nanoparticles, it is possible to move the capsules to the target site through an induced magnetic field and initiate the release of drugs.^[20]

Microcapsules are also highly suitable as a prototypical model for biological systems and are used in studies of human cells, especially leukocytes^[25,26] and erythrocytes.^[27-29] This innovative and growing research field analyzing electrohydrodynamics of blood cells. Will provide a theoretical basis for relevant experimental perceptions.^[30] Coupling and control of living cells and their interaction with the central nervous system of an organism is of great interest in medical-technical research to develop novel therapies for untreatable diseases such as muscular dystrophy and heart failure simply by using artificial grafts.^[31,32] Muscle cells can be described simplified as a liquid droplet enveloped by a flexible membrane and are therefore constructed as reservoir capsules. There are already studies to report on pulsatile behavior of certain polymer gels^[33-40] which partly document also the reversible deformation behavior.

This thesis investigates the material behavior of a functionalized and cross-linked polyacrylamide, which can be controlled by electrical stimulation, also reacts to electrical stimuli and is well suited for medical purposes.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.1 Elektrolytische Polymere

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.1 Elektrolytische Polymere

Unter Elektrolyten (altgriechisch: *elektron* = Bernstein, im übertragenen Sinne ‚elektrisch‘ und *lytikós* = auflösbar) werden im Allgemeinen Verbindungen verstanden, die egal, ob fest, flüssig oder gelöst, in Ionen dissoziiert sind und sich durch Einwirken eines elektrischen Feldes gerichtet bewegen.^[41] Häufig wird unter einer Elektrolytlösung eine Flüssigkeit verstanden, die bewegliche Ionen enthält, wie z. B. Salzlösungen. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Lösungen ist gegenüber metallischen Feststoffen deutlich geringer und sie werden deswegen als Leiter 2. Klasse angeführt. Diese werden durch den Leitungsvorgang stofflich verändert, weil die Leitfähigkeit durch Dissoziation der Kristallgitterstruktur unter Bildung von elektrisch geladenen, beweglichen Ionen entsteht, wie z. B. durch Auflösen in einem polaren Lösungsmittel oder durch Schmelzen. (Leiter 1. Klasse erfahren im Umkehrschluss keine stoffliche Veränderung durch elektrische Leitungsprozesse.)

Bei klassischen Salzlösungen liegen die solvatisierten Ionen der gelösten Salze äquivalent positiv und negativ vor und bewirken die Leitfähigkeit der Lösung: Die positiven Ionen wandern zur negativen Kathode und die negativen Ionen in Richtung der positiven Anode, wodurch die Namen „Kationen“ und „Anionen“ entstanden sind. Dort angekommen werden die Ionen durch den sogenannten Elektronenübertritt entladen und es kann zu verschiedenen Folgeerscheinungen kommen, wie z. B. das galvanische Abscheiden von Metallfilmen, die Freisetzung von Gasen (Chlor aus Natriumchlorid) oder die Elektrolyse in einzelne Komponenten (Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff).^[42-44]

Bei Polymeren verhält sich dieser Zusammenhang analog, nur dass die solvatisierten Ladungsträger die Oberfläche der makromolekularen Polymerkette darstellen. Dabei spielt die (partielle) Außenladung des Molekülknäuels die entscheidende Rolle.^[45-47]

2.1.1 Funktionalisiertes Polyacrylamid

Das Copolymer Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid (im Folgenden kurz: Polyacrylamid oder PAAm) ist das bedeutsame Polymer dieser Arbeit und bildet die Grundlage für die weitere Grenzflächenpolymerisation zur Herstellung von flüssigkeitsgefüllten Hohlkapseln. Mit dem klassischen, nicht funktionalisierten Homopolymer Polyacrylamid ist es nicht möglich, weitere Reaktionen fortzuführen, es ist inert und sehr stabil und somit ungeeignet für kovalente Vernetzungen. Durch das Einbringen reaktiver Gruppen, die in der langen Polymerkette statistisch verteilt auftreten, ist eine regelmäßige Verteilung aktiver Reaktionszentren gegeben, über die eine Netzbildung möglich wird.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.1 Elektrolytische Polymere

Bei dieser Synthese handelt es sich um eine freie radikalische Polykondensation der eingesetzten Monomere Acrylamid und N-(3-Aminopropyl)methacrylamid. Die Abbildung 1 zeigt die schematische Darstellung der Reaktion:

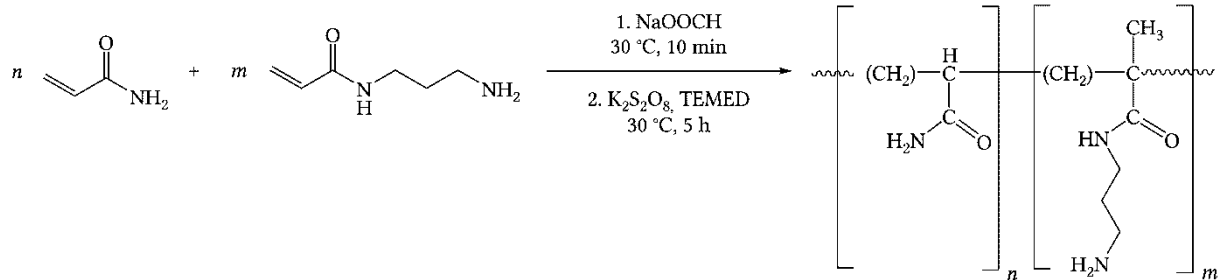


Abbildung 1 Zusammenfassung der freien radikalische Polymerisation der Acrylamidmonomere

Durch vorheriges, dreimaliges Umkristallisieren des Acrylamidmonomers wird eine gute Reinheit der Edukte vorausgesetzt. Beide Monomere werden für 10 min bei 30°C in 50 ml sauerstofffreiem, vollentsalztem Wasser in einem Dreihalsrundkolben vorgelegt, bevor die Reaktion beginnen kann. Besonders wichtig ist es, das Wasser für mindestens 30 min vor dem Verwenden mit Argon zu spülen, um jeglichen Sauerstoff daraus zu entfernen. Der weitere Reaktionsablauf geschieht fortwährend unter Argonatmosphäre.

Nachdem die Monomere gelöst vorliegen, wird Natriumformiat hinzugegeben. Das Natriumsalz der Methansäure wirkt als Regulator der Kettenlänge des entstehenden Polymers, indem es freie Radikale abfängt, die dann nicht weiter reagieren können und somit der Kettenabbruch früher einsetzt.

Das N,N,N,N-Tetramethylethylen-1,2-diamin (TEMED) ist ein geeigneter Polymerisationskatalysator für Acrylamide. Es erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit durch Absenken der Aktivierungsenergie. Dies geschieht durch Bilden einer Zwischenstufe mit den Edukten, nach deren Polymerisation der Katalysator wieder unverändert zu weiteren Reaktionen zur Verfügung steht.

Als empfohlen zuletzt hinzugegebener Reaktand wirkt Dikaliumperoxodisulfat (K₂S₂O₈) zur Initiation der freien radikalischen Reaktion von Polyacrylaten eingesetzt und führt in äußerst geringer Menge sofort zum Reaktionsbeginn. Das anorganische Peroxid (auch: Kaliumpersulfat) zersetzt sich unter Wärmezufuhr und bildet Sauerstoffradikale. Die entstandenen Sulfatradikalanionen initiieren weitere Radikale zur Reaktion bis alle Monomere verbraucht sind. Das Natriumformiat (HCOONa) fungiert als sogenannter „Kettenregler“, der die entstehenden Polymerstränge nicht zu lang werden lässt, indem er zu frühzeitigen Kettenabbruchreaktionen führt, damit das resultierende Produkt kein zu großes Molekulargewicht und ein zuverlässig reproduzierbares Vernetzungsverhalten zeigt.^{[48]¹}

¹ Der gesamte Herstellungsprozess des Polyacrylamids wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für polymere Hybridsysteme (Prof. Dr. Ralf Weberskirch, TU Dortmund) ausgeführt.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.2 Grenzflächenpolymerisation

2.2 Grenzflächenpolymerisation

Die Verkapselung von Flüssigkeiten wird je nach Art des den Tropfen umgebenden Hüllmaterials nach verschiedenen chemischen oder physikochemischen Methoden vorgenommen.^[49–52] Polyacrylamidderivate eignen sich besonders für dünne, gelartige Membranen und bieten gute Netzwerkeigenschaften sowie eine relativ einfache Handhabung. Ein kovalentes Netzwerk basierend auf Amidbindungen bildet eine solche Membran.^[53,54] Dies gelingt erst, wenn ein Reaktionspartner mindestens trifunktional ist. Das in dieser Arbeit hergestellte langkettige Polyacrylamid trägt an jedem 8. bzw. 9. Acrylamidmonomer eine Aminfunktion, über die eine Substitutionsreaktion mit einem bifunktionellen Vernetzer stattfinden kann. Besonders geeignet sind *crosslinking agents* (CA) wie Sebacinsäuredichlorid, da deren Säurechloridfunktionen zuverlässig kovalente Bindungen unter äquivalenter Abspaltung von Salzsäure (HCl) ausbilden.^[55,56] Aufgrund der statistischen Verteilung der Amidfunktionen entlang der PAAm-Ketten wird ein ungeordnetes, elastisches, Netzwerk gebildet.^[57] Die statistische Verteilung wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen, siehe Kapitel 3.2.1. Die Elastizität der Membran wird in dieser Arbeit rheologisch und elastometrisch untersucht, siehe Kapitel 6.2.

Eine Methode, solche zweidimensionalen Kapselmembranen kontrolliert zu erzeugen, ist die Grenzflächenpolymerisation. Damit besteht die Möglichkeit, zwei Reaktanden zusammenzufügen, die separat in nicht mischbaren Phasen vorliegen. Da Sebacinsäuredichlorid gut in *p*-Xylol löslich ist, kann es nur in der Grenzphase das wasserlösliche Polymer vernetzen, was in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt ist.

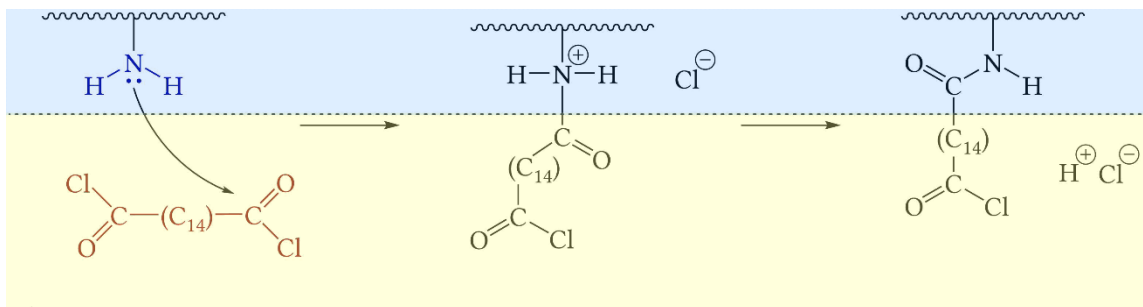


Abbildung 2 Netzkombildung des funktionalisierten Polyacrylamids an der Wasser-Öl-Grenzfläche (Wasserphase oben, Ölphase unten im Bild)

Das freie Elektronenpaar der Aminogruppe greift den positiv polarisierten Kohlenstoff der Carboxylgruppe an. Das Chloratom nimmt das Elektronenpaar der Sigmabindung zum Kohlenstoff vollständig auf und wird als Chlorid (Cl⁻) abgespalten. Das Ausbilden der Amidgruppe führt zur Abspaltung eines Protons (H⁺) und damit entsteht die Salzsäure. Ein zu geringer pH-Wert verschiebt das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Edukte. Deswegen erfolgt die Membransynthese in einem leicht basischen pH-Wertbereich von 9,4 – 9,7. Das System sollte zudem über Natriumcarbonat (Na₂CO₃) gepuffert werden. Das ist

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.3 Wirkungsweise von Tensiden

ohnehin notwendig, um die nukleophilen Eigenschaften der Amino- und Hydroxylgruppen zu stabilisieren, damit eine ausreichende Reaktivität gewährleistet ist.

2.3 Wirkungsweise von Tensiden

Um die beschriebene Grenzflächenpolymerisation zu beschleunigen werden der wässrigen Polymerlösung Tenside zugesetzt. Das funktionalisierte Polyacrylamid zeigt aufgrund seiner hydrophilen Struktur nur eine geringe Grenzflächenaktivität und wird deshalb mithilfe von amphiphilen Molekülen in die Grenzphase transportiert.

Amphiphile Moleküle bilden an Ober-/Grenzflächen Adsorptionsschichten aus, weil sie eine hydrophile Kopfgruppe und einen langkettigen hydrophoben Strukturteil besitzen, wodurch sie besondere physikalische Eigenschaften aufweisen. Sie vereinen also einen wasserlöslichen und einen öllöslichen Anteil in einem Molekül. In Volumenphasen entstehen dadurch Mizellkolloide oder lyotrope Mesophasen.^[58]

Allen Tensiden gleich ist ihr Gerüst aus den beiden verschiedenen polaren Teilgruppen. Die polare Kopfgruppe erhält ihre Eigenschaft aufgrund der entweder ionischen oder nicht-ionischen Struktur. Eine oder zwei unpolare Alkylketten bilden den deutlich längeren Molekülabschnitt (ugs. auch: Molekül“schwanz“) und können gesättigt oder ungesättigt vorliegen.^[59]

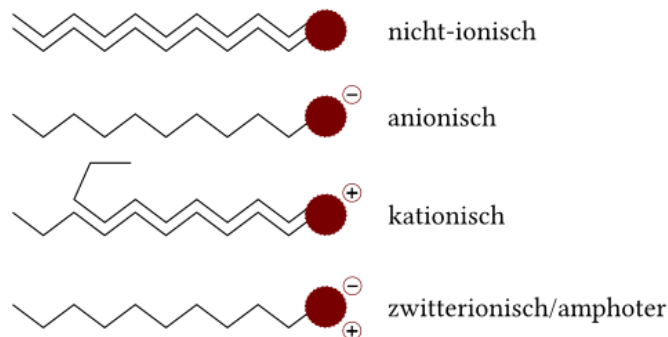


Abbildung 3 Tensidstrukturen mit unterschiedlichen hydrophilen Kopfgruppen und verschiedenen hydrophoben Alkylketten

Die kationischen Tenside Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) haben eine hydrophobe, gesättigte C₁₆- bzw. C₁₂-Alkylkette und eine permanent einfach positiv geladene Ammoniumgruppe. Wegen der Verknüpfung einer stark hydrophilen Kopfgruppe mit einem vergleichsweise schwach hydrophoben Strukturrest besitzen CTAB und DTAB eine gute Wasserlöslichkeit.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.4 Verkapselung von Nanopartikeln

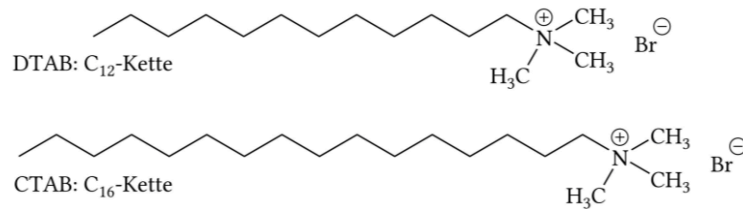


Abbildung 4 Strukturen der in dieser Arbeit eingesetzte kationische Tenside DTAB und CTAB

Ganz allgemein sind diese Tenside kommerziell erhältlich, ungiftig und finden Verwendung in vielerlei pharmazeutischen und kosmetischen Produkten.^[60]

Sie werden in der vorliegenden Arbeit fortwährend unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (*critical micell concentration*; cmc) eingesetzt. Diese liegt für DTAB in etwa bei $c_{\text{DTAB}} = 10,5 \text{ mM}$ und für CTAB bei $c_{\text{CTAB}} = 0,9 \text{ mM}$ in Wasser. Die cmc kann nie exakt angegeben werden, weil die Messmethoden das Ergebnis beeinflussen.^[61]

2.4 Verkapselung von Nanopartikeln

Es gibt eine große Vielzahl verschiedenster Nanopartikel für die unterschiedlichsten Anwendungen. Besonders magnetische Nanopartikel sind industriell von großem Interesse, z. B. in der heterogenen Katalyse^[62,63], in der biomedizinischen und biotechnologischen Anwendung^[64], für magnetische Flüssigkeiten^[65] sowie in der technischen Anwendung bei der Bildgebung durch Kernresonanz^[66,67], Datenspeicherung^[68] und Altlastensanierung^[69,70]. In allen Bereichen ist die erfolgreiche Verwendung der Nanopartikel von deren Stabilität unter verschiedenen Umgebungsbedingungen abhängig.

Bei der Herstellung von Ferrofluiden müssen grundsätzlich zwei wichtige Aspekte erfüllt sein. Zum einen muss ihre Koagulation im ausgewählten Lösungsmittel^[71,72] verhindert werden und zum anderen dürfen sie nicht zu groß werden. Einen konkreten Schwellenwert anzugeben ist hierbei schwierig. Bei den Herstellungsprozessen zeigte sich, dass die Magnetitnanopartikel ab einer Größe von ca. $\varnothing = 70 \text{ nm}$ instabil werden. Diese Instabilität zeigt sich darin, dass ab dieser Größe die Brown'sche Molekularbewegung eingeschränkt wird. Die Brown'sche Molekularbewegung muss gewährleistet sein, damit die Nanopartikel stabil bleiben und nicht ausfallen, aggregieren oder magnetisch interagieren.

Die eingesetzten Magnetitnanopartikel haben einen Durchmesser von $43 \pm 1 \text{ nm}$ und sind deshalb zur Stabilisierung von einer Doppelschicht Laurinsäure umhüllt. Die Größe wurde mit der dynamischen Lichtstreuung bestimmt, siehe Kapitel 3.2.2.2. Damit wurde ebenfalls das Zetapotential gemessen: $-46 \pm 5 \text{ mV}$, siehe Kapitel 3.2.3.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.4 Verkapselung von Nanopartikeln

So sind die Partikel in magnetischen Feldern stabil und es ist die charakteristische Stachelbildung möglich. Die folgende Abbildung zeigt die schematische Darstellung der Magnetitnanopartikel mit der Laurinsäuredoppelschicht:

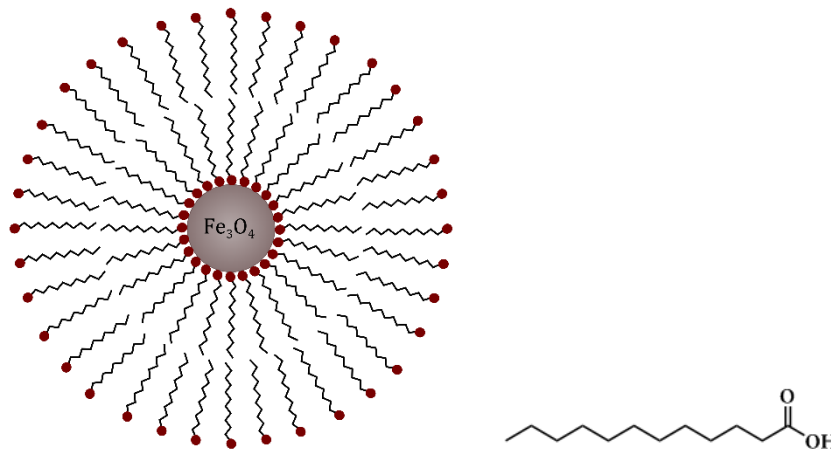
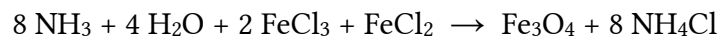


Abbildung 5 Modellvorstellung eines laurinsäurestabilisierten Magnetitnanopartikels (links) sowie die strukturelle Darstellung eines Laurinsäuremoleküls (rechts)

Dieses Ferrofluid wird in einem einfachen und häufig verwendeten Batchverfahren aus einer Eisensalzlösung hergestellt. Die Fällungsreaktion von Magnetit (Fe_3O_4) findet in einer wässrigen Eisen(II)-Eisen(III)chlorid Lösung mittels Ammoniak statt.



Hierzu werden 24 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 12g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 33 ml Wasser gelöst. Somit beträgt das Verhältnis der Ausgangsstoffe 3:2. Unter starkem Rühren werden innerhalb der nächsten fünf Minuten 50 ml einer 56 %igen NH_3 -Lösung zugetropft und für weitere 5 min gerührt. Mithilfe eines Dauermagneten unter dem Becherglas setzt sich das entstandene Magnetit ab und der Überstand kann dekantiert werden. Der Rückstand wird mit 50 ml 1,3%iger NH_3 -Lösung chloridfrei gewaschen. Der Waschprozess wird etwa fünfmal wiederholt. Im letzten Vorgang werden zu den 50 ml der Partikelsuspension 4 g Laurinsäure gegeben und einige Minuten auf 90°C erhitzt. Danach wird die Suspension für 15 min im Ultraschallbad dispergiert und nach dem Abkühlen mit einem Dauermagneten von den nicht dispergierten Anteilen getrennt. Der schwarze Überstand enthält nun die Magnetitnanopartikel mit einem Gewichtsanteil von $c = 130 \text{ g/l}$ und einer Dichte von ca. $1,083 \text{ g/cm}^3$. Im Laufe der Zeit ändert sich der Gewichtsanteil aufgrund von Verdampfungserscheinungen und muss vor jedem Verwenden neu bestimmt werden.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.5 Elektrische Größen

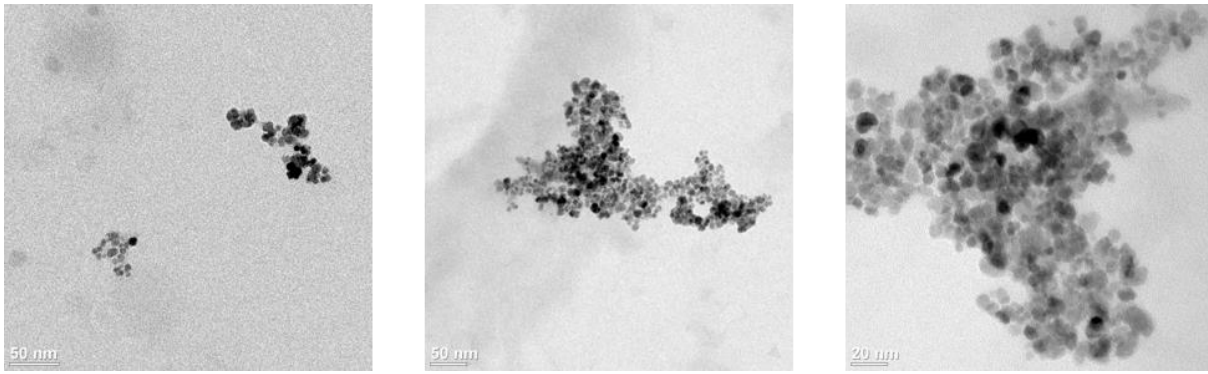


Abbildung 6 TEM-Aufnahmen der laurinsäurestabilisierten Ferrofluide auf Wasserbasis

2.5 Elektrische Größen

Elektrischer Strom ist die langsame Bewegung von Ladungsträgern in einer Substanz beliebigen Aggregatzustands. Je nachdem, ob sich Elektronen oder Ionen bewegen, wird von Elektronenleitung, Ionenleitung oder einer Mischleitung gesprochen. Daraus resultieren thermische, magnetische oder chemische Konsequenzen. Verschiedene Stoffe leiten den elektrischen Strom unterschiedlich gut. Die freie Beweglichkeit der Ladungsträger innerhalb eines Körpers unterscheidet oberhalb von -50°C zwischen Leitern, Halbleitern und Nichtleitern (auch: Isolatoren).

2.5.1 Elektrischer Strom

Die elektrische Stromstärke I ist in der Regel ein zeitlich konstanter Mittelwert. Wird sie zeitabhängig verwendet, z. B. in transienten oder periodischen Momentanwerten, lautet ihre Bezeichnung i . Die dazugehörige Einheit dieser Basisgröße ist Ampere A.

Laut Definition ist 1 A die hervorgerufene Anziehungskraft von $F = 2 \cdot 10^{-7}$ N zwischen zwei parallelen Leitern im Abstand von 1 m zueinander.

Die Entstehung des elektrischen Stroms durch die Bewegung der elektrischen Ladung Q in der Zeit t durch einen Leiter oder Halbleiter ist definiert als:

$$I = \frac{Q}{t} \quad \text{bzw.} \quad i = \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

Die Elektrizitätsmenge Q wird in Coulomb C angegeben: $1 \text{ C} = 1 \text{ A}\cdot\text{s}$ und für größere elektrische Ladungsmengen werden in Amperestunden angegeben: $1 \text{ Ah} = 3,6 \text{ kA}\cdot\text{s} = 3,6 \text{ kC}$.

Die kleinste elektrische Ladung, die in der Natur frei vorkommt, wird Elementarladung e genannt und beträgt $e = 1,60217733 \cdot 10^{-19}$ C. Umgekehrt bedeutet das: $1 \text{ C} = 6,24 \cdot 10^{18}$ e. Es fließen also $6,2 \cdot 10^{18}$ (Trillionen) Elektronen pro Sekunde bei einer Stromstärke von 1 A durch einen Drahtquerschnitt. Der Zusammenhang lässt sich wie folgt darstellen:

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.5 Elektrische Größen

$$\frac{I}{e} = \frac{1 \text{ A}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s}} \quad (2)$$

Die Richtung des Stroms ist dabei willkürlich in die Bewegungsrichtung positiver Ladungsträger festgelegt worden. Die benötigte Stromstärke bestimmt direkt den Leiterquerschnitt, indem die elektrische Stromdichte \vec{j} in A/m^2 ermittelt wird:

$$\vec{j} = \frac{I}{A} \quad (3)$$

2.5.2 Elektrische Spannung

Elektrischer Strom fließt nur dann, wenn eine Ursache vorhanden ist, die die Ladungsträger in Bewegung setzt. Die Quellenspannung U_q ist diese Ursache, die der elektrischen Bewegungsrichtung entgegengesetzt wirkt. Die Energiequellen wie Steckdosen, Akkumulatoren, Generatoren oder galvanische Elemente geben an die in einem geschlossenen Stromkreis vorhandenen Elektronen Energie H ab und setzen sie damit in Bewegung. Die abgegebene Energie selbst wird zuvor der Spannungsquelle zugefügt. Oft ist diese nicht elektrisch, z. B. chemische Reaktionen, Induktionsvorgänge, thermische oder Fotoeffekte. Die räumliche Trennung der elektrischen Ladungen in $+Q$ und $-Q$ in der Spannungsquelle ist die Ursache der Quellenspannung:

$$U_q = \frac{H_{zu}}{Q} \quad (4)$$

Die zugeführte Energie H_{zu} wird im Stromkreis an verschiedenen Stellen abgegeben, z. B. Lampen, Leitungen, Motoren, und dort in eine andere Energieform H_{ab} umgewandelt, in z. B. Wärmeenergie oder mechanische Energie. Die am Zielort bzw. am elektrischen Widerstand auftretende Spannung ist der Spannungsabfall U :

$$U = \frac{H_{ab}}{Q} \quad (5)$$

Die Einheit der Spannung U ist Volt V und bildet den Zusammenhang: $V = \frac{J}{C} = \frac{W \cdot s}{A \cdot s} = \frac{W}{A}$.

Die abfallende Spannung hat dieselbe Richtung wie der elektrische Strom im äußeren Stromkreis vom \oplus -Pol zum \ominus -Pol. Die Stromrichtung innerhalb der Spannungsquelle verläuft ebenso wie die Bewegungsrichtung der Ladungsträger entgegengesetzt vom \ominus -Pol zum \oplus -Pol, wie es in der folgenden Abbildung zu sehen ist:

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.5 Elektrische Größen

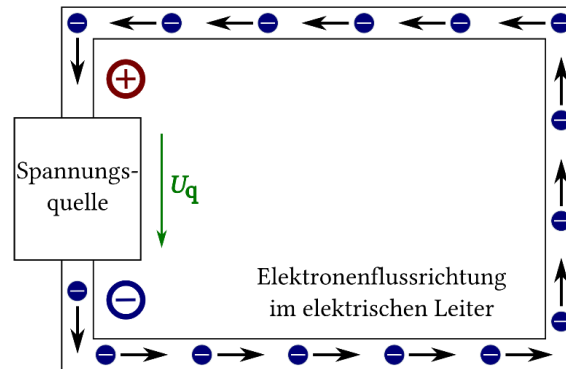


Abbildung 7 Bewegungsrichtung der Ladungsträger im elektrischen Leiter

2.5.3 Elektrischer Widerstand

Alle Körper haben einen elektrischen Widerstand R (Resistivität oder Resistanz), der den elektrischen Strom und die ausgehende Spannung in folgende Beziehung zueinander setzt:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{mit der Einheit Ohm: } \Omega = \frac{\text{V}}{\text{A}} \quad (6)$$

Der reziproke Wert davon beschreibt die Fähigkeit eines Materials, elektrischen Strom zu leiten, mit dem elektrischen Leitwert K (Konduktivität oder Konduktanz):

$$K = \frac{1}{R} \quad \text{mit der Einheit Siemens: } \text{S} = \frac{1}{\Omega} \quad (7)$$

Der spezifische elektrische Widerstand ϱ ist der Proportionalitätsfaktor bzw. der temperaturabhängige Materialwert für einen homogenen Stoff mit konstantem Querschnitt, der den Zusammenhang erfüllt, dass der elektrische Widerstand R proportional seiner Länge l und indirekt proportional der Querschnittsfläche A ist:

$$R = \varrho \frac{l}{A} \quad \text{mit der Einheit: } \Omega \cdot \text{m}. \quad (8)$$

Der reziproke Wert des spezifischen elektrischen Widerstands ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ :

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} \quad \text{mit der Einheit: } \frac{\text{S}}{\text{m}} = \frac{1}{\Omega \cdot \text{m}}. \quad (9)$$

2.5.4 Elektrische Feldlinien

Zwei parallele Platten, die gleich groß und isoliert voneinander mit den beiden Polen einer Gleichspannungsquelle miteinander verbunden sind, werden Plattenkondensator genannt. Ein Kondensator ist ein Ladungsverdichter, in ihm und um ihn herum ist ein elektrisches Feld vorhanden, sofern eine Gleichspannungsquelle angeschlossen ist. Grundsätzlich wird zwischen verschiedenen Feldtypen unterschieden. Zum einen gibt es richtungsabhängige Vektorfelder, wie das elektrische oder magnetische Feld, und richtungsunabhängige Skalarfelder, wie z. B. Temperaturfelder. Zum anderen gibt es ortsabhängige Felder, die

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.5 Elektrische Größen

inhomogen sind, und ortsunabhängige Felder, die homogen sind und eher in Einzelfällen in Erscheinung treten. Zudem wird zwischen zeitabhängigen, instationären Feldern und zeitunabhängigen, stationären Feldern unterschieden.

Den Raumpunkten jedes Feldes ist je nach Betrag und Richtung eine Kraft zugeordnet. Bei den Feldlinien, die in der folgenden Abbildung dargestellt sind, handelt es sich um eine Modellvorstellung. Ein elektrisches Feld ist aber physikalisch real und wird mathematisch als Funktion der Raumkoordinaten und der Zeit beschrieben.

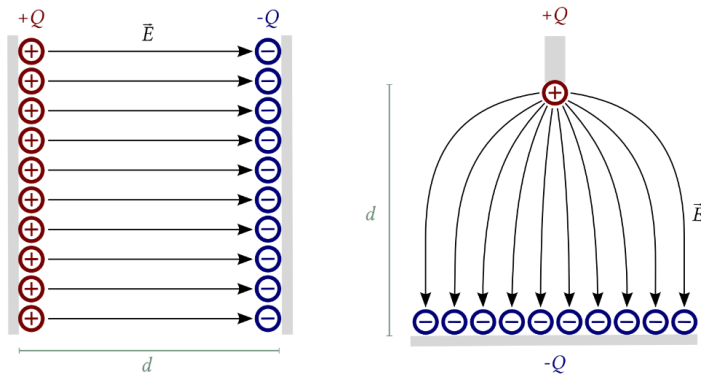


Abbildung 8 Verlauf der Feldlinien im homogenen (links) und im inhomogenen (rechts) Kondensator

Den Feldlinien können Eigenschaften zugeteilt werden. Eine willkürliche Richtungsfestlegung gibt Anfang und Ende der Linien an, so dass sie auf der positiven Ladung beginnen und auf der negativen enden. Die positiven Ladungen werden auch als Quellen und die negativen als Senken bezeichnet. Elektrische Feldlinien haben zwar diese Richtung, sind aber nicht geschlossen, deswegen wird das elektrostatische Feld als wirbelfreies Quellenfeld bezeichnet. Es gilt zudem: Je dichter die Feldlinien, desto stärker das elektrische Feld. So verlaufen an der Nadelspitze eines inhomogenen Kondensators alle Feldlinien zusammen, wo die Kraft der Probeladung dann am größten ist. Bei einer homogenen Dichteverteilung der Feldlinien im Plattenkondensator ist die Kraft an jeder Stelle im homogenen Feld gleich.

Elektronen sind auf dem Leitermaterial ortsunabhängig, also leicht verschiebbar, weshalb die Modellvorstellung der Feldlinien in senkrechter Richtung beginnend von der Leiteroberfläche verläuft. Im Inneren des Leitermaterials kann sich demnach kein elektrisches Feld befinden. Genutzt wird dieser Aspekt im Faraday'schen Käfig oder bei Blitzableitern.

2.5.5 Elektrische Feldstärke

Die eben beschriebenen Kraftwirkungen können herangezogen werden, um die elektrische Feldstärke zu bestimmen. Befindet sich beispielsweise eine gegen die Umgebung isolierte Metallkugel zwischen den Platten eines ungeladenen Kondensators und lädt diesen auf, wird auch die Kugel geladen, so dass sie sich auf die andere Platte zu bewegt. Dort wechselt sie ihre Ladung und kehrt wieder zurück, wie die folgende Abbildung darstellt:

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.5 Elektrische Größen

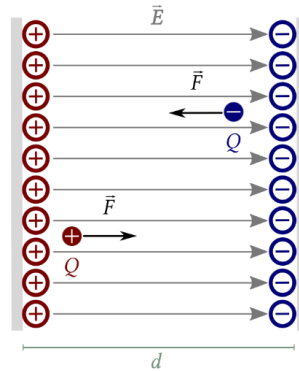


Abbildung 9 Bezug der Berechnungsgrößen für die elektrische Feldstärke \vec{E} im homogenen Feld

Die treibende Kraft \vec{F} hängt nicht nur von der Ladung des Kondensators, sondern auch von der Probeladung Q der Metallkugel ab. Somit wird die elektrische Feldstärke definiert als der Quotient aus der auf die Probeladung Q wirkende Kraft \vec{F} und der Ladung Q .

Die resultierende Richtung des elektrischen Feldvektors \vec{E} ist dieselbe der Kraft \vec{F} , sofern die Ladung positiv ist:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q} \quad \text{mit der Einheit V/m.} \quad (10)$$

Aus der Gleichung 4 geht hervor, dass die Umsetzung der bewegten Ladung im geschlossenen Stromkreis in Wärmeenergie erfolgt. Wie das oben genannte Beispiel beschreibt, wird hingegen im elektrischen Feld aufgrund der Energie mechanische Arbeit W verrichtet:

$$H_{el} = W = QU \quad (11)$$

Da die Feldlinien im Inneren eines Plattenkondensators parallel verlaufen, ist die Kraft \vec{F} auf die Probeladung Q und damit auch die Feldstärke E konstant. Für die verrichtete Arbeit W gilt deswegen:

$$W = F \cdot s = QU \quad (12)$$

Daraus resultiert der Betrag der elektrischen Feldstärke im homogenen Feld wie folgt:

$$E = \frac{U}{d} \quad (13)$$

Im homogenen Feld kann die elektrische Feldstärke auch mithilfe anderer Parameter berechnet werden. Eine sehr einflussreiche physikalische Größe ist die Kapazität C , die leicht mit einem Multimeter gemessen werden kann. Mit ihr und den substanzspezifischen Permittivitätszahlen sowie der Kondensatorplattengröße wird folgender Zusammenhang aufgestellt:

$$E = \frac{C \cdot U}{\epsilon_0 \epsilon_r A} \quad (14)$$

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.5 Elektrische Größen

Die Berechnung der Kapazität erfolgt nach der Gleichung:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (15)$$

Für das inhomogene elektrische Feld müssen andere Betrachtungsweisen herangezogen werden. Die elektrische Feldstärke E hat hier in jedem Feldpunkt andere Größen in Richtung, Betrag oder beidem. Durch das Anlegen einer Tangente an die durch den entsprechenden Feldpunkt gehende Feldlinie kann die Richtung des jeweiligen Feldvektors \vec{E} ermittelt werden. Die Tangente verläuft in die Richtung der Kraft \vec{F} , die auf die positive Probeladung Q wirkt, siehe Abbildung:

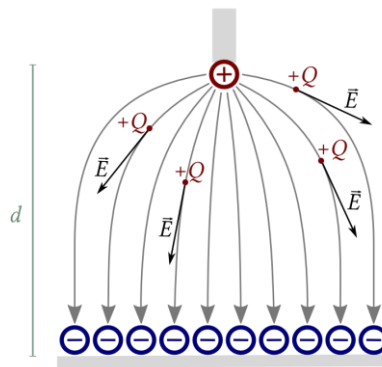


Abbildung 10 Bezug der Berechnungsgrößen für die elektrische Feldstärke \vec{E} im inhomogenen Feld

Technisch wichtig ist der Betrag der elektrischen Feldstärke, um die Durchschlagfestigkeit E_D zu ermitteln. Bei der Überschreitung dieser Feldstärke kommt es im elektrischen Feld unter einer Funkenbildung zur thermischen Zersetzung des Isolators. Diese maximale Feldstärke ist materialabhängig und wird als sogenannter Spannungsdurchschlag häufig in kV/mm angegeben.

2.5.6 Elektrisches Potential

Das elektrische Potential φ ist der Quotient der potentiellen Energie H_{pot} der Probeladung und deren Wert Q :

$$\varphi = \frac{H_{\text{pot}}}{Q} \quad (16)$$

Im elektrischen Feld muss wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben Arbeit zur Verschiebung von Ladungen verrichtet werden. Die potentielle Energie entspricht also der Arbeit W , die gegen die Feldkraft aufgewendet werden muss, um die positive Ladung Q von einem willkürlich gewählten Bezugspunkt P_0 an den Feldpunkt P zu bringen. „Das Potential charakterisiert gewissermaßen die Feldenergie in dem betrachteten Punkt.“^{2[73]}

² Physik für Ingenieure, Helmut Lindner, S. 478

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.5 Elektrische Größen

Bezugnehmend auf die Gleichung 11 ergibt sich mit $dW = -\vec{F} \cdot d\vec{s}$ über den Zusammenhang für die potentielle Energie:

$$W_{P_0,P} = H_{pot} = - \int_{P_0}^P \vec{F} \cdot d\vec{s} \quad (17)$$

auch der Zusammenhang zwischen Potential und Feldstärke:

$$\varphi = - \int_{P_0}^P \vec{E} \cdot d\vec{s} \quad (18)$$

Wird jedem Punkt im Raum ein Potential φ zugeordnet, ergibt sich ein Potentialfeld, auch Äquipotentialfläche genannt. Alle Punkte in diesem Feld haben ein konstantes Potential. Dem willkürlich gewählten Bezugspunkt P_0 wird immer das Potential null zugeordnet. Aus der Differenz zweier Potentiale resultiert die elektrische Spannung U . Daher ist die Einheit des elektrischen Potentials ebenfalls Volt V.

$$U_{1,2} = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{W_{1,2}}{Q} = \frac{\int_{P_1}^{P_2} \vec{F} \cdot d\vec{s}}{Q} = \int_{P_1}^{P_2} \vec{E} \cdot d\vec{s} \quad (19)$$

Die elektrische Spannung ist also gleich der Potentialdifferenz zweier Feldpunkte und damit der Quotient aus der notwendigen Verschiebungsarbeit einer Probeladung und deren Wert.

Die Feldlinien verlaufen immer senkrecht zu einer Äquipotentialfläche. Für das elektrische Potential im homogenen Feld gilt aufgrund von $W = Fs \cos \alpha$:

$$\varphi = \frac{W}{Q} = \frac{Fs \cos \alpha}{Q} = Es \cos \alpha \quad (20)$$

Beide Zusammenhänge sind schematisch in der nachfolgenden Abbildung 11 nachvollziehbar:

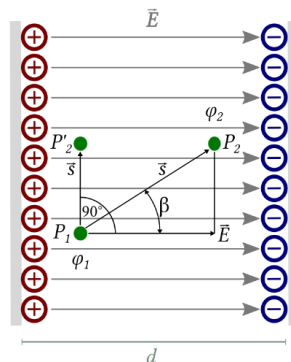


Abbildung 11 Mathematischer Zusammenhang von Potential und Spannung im homogenen elektrischen Feld, auch unter Berücksichtigung der Äquipotentialfläche

Erfolgt die Verschiebung einer Probeladung auf der Äquipotentialfläche wird keine Arbeit verrichtet, was durch den Cosinus des rechten Winkels nachvollziehbar ist, denn für $\beta = 90^\circ$ wird $W = 0$, siehe Gleichung:

$$\varphi = \frac{W}{Q} = \frac{F \cdot s \cdot \cos \beta}{Q} = \vec{E} \cdot \vec{s} \cdot \cos \beta \quad (21)$$

2.5.7 Im leitenden Körper eingeschlossener Hohlraum

Wird eine ungeladene, aber leitfähige Kapsel mit einem Innenradius r_i und einem Außenradius r_a im elektrischen Feld betrachtet, befindet sich in ihrem Mittelpunkt P_M eine Punktladung Q . Aufgrund der kugelsymmetrischen Feldverteilung entspricht die räumliche Ladungsverteilung der schematischen Darstellung in der Abbildung 12:

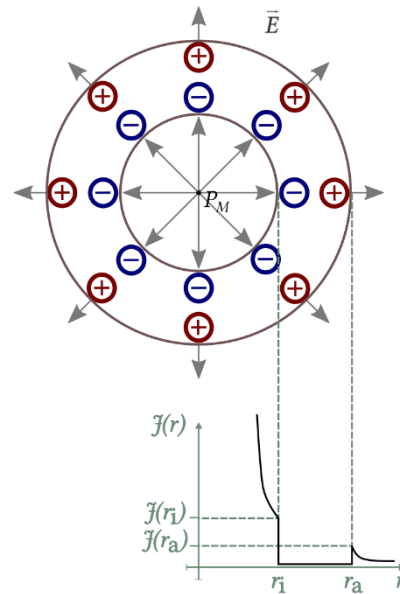


Abbildung 12 Leitende Hohlkapsel mit einer Punktladung Q im Mittelpunkt P_M

Die elektrische Flussdichte \vec{J} , oder in diesem speziellen Fall die Verschiebungsdichte, erfordert aufgrund der zentralen Punktladung eine negative Flächenladungsverteilung auf der inneren Grenzfläche gleichen Betrags. Der Flussdichte ist die Flächennormalen auf der inneren Kugeloberfläche entgegengesetzt $\vec{n} = -\vec{e}_r$. Dadurch entsteht der Zusammenhang:

$$\vec{n} \cdot \vec{J} = -\vec{e}_r \cdot \vec{e}_r J_r(r = r_i) = -\frac{Q}{4\pi r_i^2} \quad (22)$$

Auf der äußeren Kugeloberfläche gilt jedoch $\vec{n} = \vec{e}_r$ und damit:

$$\vec{n} \cdot \vec{J} = \vec{e}_r \cdot \vec{e}_r J_r(r = r_a) = \frac{Q}{4\pi r_a^2} \quad (23)$$

Aufgrund der Randbedingungen springt die Flussdichte um den Wert der Flächenladungsdichte. Die Gesamtladung der Hohlkugel nimmt somit den Wert Null auf der Innenseite des leitenden Körpers an:

$$Q_K = -\frac{Q}{4\pi r_i^2} 4\pi r_i^2 + \frac{Q}{4\pi r_a^2} 4\pi r_a^2 = 0 \quad (24)$$

Die Felder der externen Ladungsverteilungen und der induzierten Ladungen kompensieren sich innerhalb des leitenden Körpers, der damit feldfrei ist.^[74]

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld

Ein weiterer Beweis liefert das Hüllflächenintegral über die Kugelfläche vom Radius r , bei $r_1 < r < r_a$, zur Berechnung der Flussdichte innerhalb des leitenden Bereichs mit der darin eingeschlossenen Ladung:

$$\oiint_A \vec{J} \cdot d\vec{A} = J(r)4\pi r^2 = Q - \frac{Q}{4\pi r_i^2} 4\pi r_i^2 = 0 \quad (25)$$

Besitzt die Hohlkugel eine äußere Gesamtladung, gilt für die Flussdichte, sofern $r > r_a$:

$$J(r) = \frac{Q+Q_K}{4\pi r^2} \quad (26)$$

und die Ladung der Kugeloberfläche wird auf ihr homogen verteilt, wodurch die Oberflächenladung den folgenden Wert annimmt:

$$\frac{Q}{4\pi r_a^2} = \frac{Q+Q_K}{4\pi r_a^2} \quad (27)$$

Die Feldfreiheit innerhalb eines leitenden Körpers ist demnach unabhängig davon, ob dieser Körper eine Eigenladung besitzt oder nicht.

Befinden sich die das Feld erzeugenden Ladungen nur außerhalb der Hohlkugel, werden auch nur dort Ladungen induziert und der nichtleitende Innenraum ist abgeschirmt. Diese Maxime ist als Faraday'scher Käfig bekannt.^[74]

2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld

Gelangt Materie in ein elektrisches Feld, treten Wechselwirkungen entweder in Form von Leitung oder Polarisation in Erscheinung. Frei bewegliche Ladungen tragen zur Leitfähigkeit bei. Doch es kommt zu Polarisierungseffekten, wenn ihre Beweglichkeit blockiert ist.

2.6.1 Elektrohydrodynamik

Induziert ein elektrisches Feld die Bewegung einer Flüssigkeit, geschieht dies aufgrund von Elektrohydrodynamik.^[75] Sie hilft bei der Auswertung der elektrischen Deformation eines Tropfens bei der *Pendant-Drop*-Tensiometrie.

Das einfachste System wird durch einen emulgierten Wassertropfen in einem flüssigen Umgebungsmedium beschrieben, der sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes deformieren lässt. Die Betrachtung dieses Prozesses kann zweifach unterschieden werden. Entweder sind beide Flüssigkeiten ideale Dielektrika oder die Tropfenphase leitet sehr gut und die umgebende Phase ist ein Dielektrikum. In der vorliegenden Arbeit ist der zweite Grenzfall gültig, da es sich um einen Wassertropfen in einer Ölphase aus *p*-Xylol handelt.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld

Demineralisiertes Wasser hat eine Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon = 29,3 \text{ As/Vm}$ und weist damit eine deutlich höhere Leitfähigkeit auf als *p*-Xylol mit $\varepsilon = 2,3 \text{ As/Vm}$.³

Die Deformation ist abhängig von der relativen Permittivität bzw. der relativen, elektrischen Leitfähigkeit ε zwischen den beiden Phasen. Wird das System der beiden Flüssigkeiten unterschiedlicher Dielektrizität einem elektrischen Feld ausgesetzt, bildet sich in der Grenzphase aufgrund der Leitfähigkeitsdifferenz eine Grenzflächenladung aus statischen Strömen aus,^[76] bis ein Gleichgewicht erreicht ist und eine Grenzflächenladungsdichte ρ_E ^[77] anliegt, die berechnet werden kann und aus der später die Tropfendeformation D hervorgeht:

$$\rho_\varepsilon = 3\varepsilon_0 \cdot E \cdot \cos\theta \left(\frac{\varepsilon_a \cdot H \cdot \varepsilon_i}{2+H} \right) \quad (28)$$

Dabei ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ε_a die Dielektrizitätskonstante der äußeren Phase, ε_i die Dielektrizitätskonstante der inneren Phase, E_0 die elektrische Feldstärke und H das Verhältnis der Leitfähigkeiten der äußeren und inneren Phasen. Der Winkel θ bestimmt die Ortskoordinate. Das Verhältnis H entscheidet aufgrund der Leitfähigkeitsdifferenz, ob eine prolate oder oblate Deformation auftritt. Leitet die innere Tropfenphase besser als die äußere Umgebung ist der Term $\varepsilon_a \cdot H \cdot \varepsilon_i$ größer als null und der Tropfen erfährt eine prolate Deformation, entsprechend bildet sich im umgekehrten Fall ein oblates Ellipsoid, wenn die innere Phase schlecht leitend ist, siehe Abbildung:

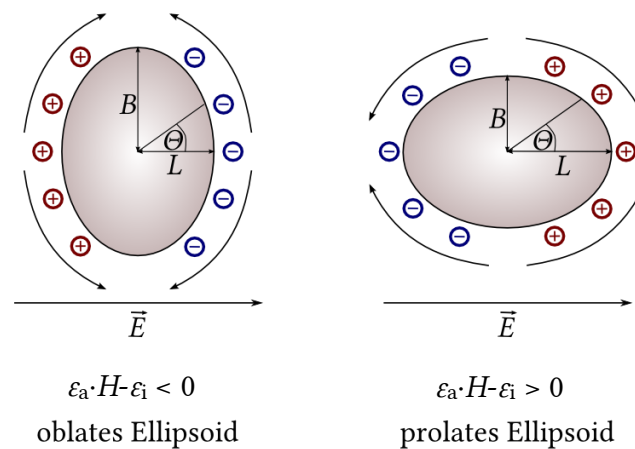


Abbildung 13 Erscheinungsformen der Deformation in Abhängigkeit der Leitfähigkeitsdifferenz

Das Ausmaß der entstandenen Deformation wird durch das Verhältnis der beiden elliptischen Radien - der Länge (parallel zur Feldlinie) und der Breite (senkrecht zur Feldlinie) - der Mikrokapfel aufgestellt. In einem Polarkoordinatensystem ist L der Radius r einer Kapsel.^[78-81]

$$D = \frac{L-B}{L+B} \quad (29)$$

³ <https://krohne.com/de/services/dielektrizitaetskonstanten/>, 23.3.2018

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld

Bei dieser Formel ist es unerheblich, ob die elliptischen Radien oder die vollständige Länge und der vollständige Durchmesser der Kapsel eingesetzt werden, da es sich um Verhältnis handelt, was sich in der grafischen Auswertung nachher nicht unterscheidet.

Eine genauere Bestimmung dieses Verhältnisses wird jedoch mit der folgenden Gleichung erwirkt:

$$D = \frac{(l/A-b/B)}{(l/A+b/B)} \quad (30)$$

Hierbei werden die beiden Radien der Ellipse mit den Gesamtwerten von Länge und Durchmesser der Tropfen bzw. Kapseln in Relation gesetzt, wodurch die grafische Auswertung präziser erfolgt.

Die wirkenden dielektrischen Kräfte, die aufgrund des Anliegens eines elektrischen Feldes auf die Tropfenoberfläche wirken und die Deformation hervorrufen, sind proportional zur quadratischen Feldstärke E_0 . Ihnen wirkt die Grenzflächenspannung σ entgegen. Es gibt zwei elektrokinetische Modelle, mit denen die kleinen Deformationen eines leitenden Flüssigkeitstropfens in einem Dielektrikum berechnet werden können:

$$D = k \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot r_0}{\sigma} E_0^2 \quad (31)$$

Darin ist D die Deformation, r_0 der Radius des sphärischen Tropfens und σ die Grenzflächenspannung. Die Konstante k ist in diesem Fall eine Näherung und wird durch mehrere Modelle beschrieben. Ein Vorschlag basiert auf dem Permittivitätsverhältnis^[82,83] $S = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_a}$:

$$k = \frac{9(S-1)}{16(S+2)} \quad (32)$$

Diese Näherung ist wegen ihrer Entwickler⁴ im Jahr 1953 und 1962 „OTAM“-Theorie genannt worden und beschreibt das sogenannte *dielectric model*. G. I. Taylor begründete 1966 das *leaky dielectric model* und führte sowohl das Leitfähigkeitsverhältnis H als auch das Viskositätsverhältnis^[82,83] $B = \frac{\eta_i}{\eta_a}$ zusätzlich ein:^[76]

$$k = \frac{9}{16 \cdot (H+2)^2} \left[1 + H^2 - 2S + \frac{3}{5} (H - S) \frac{2+3B}{1+B} \right] \quad (33)$$

Für k gilt jeweils der Extremwert $k = \frac{9}{16}$,^[82,83] wenn S und H unendlich groß sind und darum kann die Deformation in der folgenden Gleichung zusammengefasst werden:^[84]

$$D = \frac{9\varepsilon_0 \varepsilon_r r}{16\sigma} E_0^2 \quad (34)$$

⁴ Die Namensgeber der OTAM-Theorie sind Chester T. O'Konski, Henry C. Thacher, R. S. Allan, S. G. Mason.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld

Beide Modelle der Elektrohydrodynamik nehmen freie, sphärische Tropfen im Ruhezustand an. Diese Annahme gilt zwar nicht in der Tropfenkonturanalyse der *Pendant-Drop-Tensiometrie*, kann aber in ausreichender Genauigkeit verwendet werden.^[85] Dazu muss der Tropfen zu Beginn eine hemisphärische Gestalt vorweisen. Zur Optimierung dieser Modelle wurde von S. Torza, R. G. Cox und S. G. Mason eine elektrokinetische Ergänzung aufgestellt.^[86] Es gibt numerische Ansätze zur Bestimmung des Deformationsverhaltens und der Oberflächenladungsdichte eines hängenden oder liegenden Tropfens beliebiger Gestalt: O. A. Basaran stellte heraus, dass die Ladungsdichte an der Spitze eines Tropfens am höchsten ist.

Die Grenzflächenspannung kann bei sehr hohen elektrischen Feldstärken den elektrisch induzierten mechanischen Kräften nicht mehr ausreichend entgegenwirken und der Tropfen zerplatzt elektrohydrodynamisch.^[87–89] Eine Kapselmembran kann aufgrund dessen bersten, wenn das Wandmaterial dem steigenden Innendruck nachgibt oder die Membran aufgrund der Wirkung des elektrischen Feldes Poren öffnet und/oder zerreißt.^[6,90]

Im Jahr 1989 stellten J. C. Baygents und D. A. Saville fest, dass die bisherigen Theorien nur für die Grenzfälle $\kappa_{i,a} \cdot r_0 \rightarrow 0$ bzw. $\kappa_{i,a} \cdot r_0 \rightarrow \infty$ gültig sind, mit $\kappa_{i,a}$ für den Debye-Parameter.^[91] Sie generierten ein allgemeines Modell zur mathematischen Beschreibung der Tropfendeformation im homogenen elektrischen Feld, mit der Bedingung, dass die Grenzfläche des Tropfens vor Einschalten des Feldes ungeladen ist.

Weitere Untersuchungen brachten elektrohydrodynamische Modelle hervor, die zur Beschreibung der dielektrischen Migrationsgeschwindigkeit der Tropfen, deren Geschwindigkeitsverteilung der Strömung an der Tropfengrenzfläche und das chaotische Verhalten des Strömungsfeldes dienen.^[92,93]

Für die Ermittlung der Elastizitätsmoduln E_S der Kapselmembran über die Deformation im elektrischen Feld wird die Gleichung 34 noch einmal anders aufgestellt:

$$D = \frac{9}{16} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r r}{\sigma + E_S \varepsilon} E_0^2 \quad (35)$$

und kann damit nach E_S umgestellt werden, um die Moduln zu berechnen und mit den rheologischen und elastometrischen Ergebnissen zu vergleichen.

Um die Änderung der Deformation eines Tropfens oder einer Kapsel in Bezug auf den Ruhezustand zum Zeitpunkt $t = 0$ min ermitteln zu können, wird D' aus der Gleichung 30 abgeleitet:

$$D' = \frac{h/b}{h_0/b_0} - 1 \quad (36)$$

Grundsätzlich sind die Kurvenverläufe der grafischen Auswertungen für die Gleichungen 29, 30 und 36 sehr ähnlich, jedoch unterschiedlicher Intensität in den Ergebnissen. Der theoretischen Genauigkeit wegen wurde die Auswertung nach D' durchgeführt.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld

2.6.2 Tropfen im elektrischen Feld

Reine Wassertropfen im elektrischen Feld zeigen sich wiederholende, geradlinig fortschreitende Bewegungsmuster bei $U = 100 \text{ V}$.^[94] Es wurden auch selbstangetriebene Bewegungen auf parallel angeordneten Elektrodenstreifen beobachtet sowie eine wurmartige Kriechbewegung der Wassertropfen induziert.^[95]

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass dielektrische Newton'sche Flüssigkeiten in Quadropfeldern nicht nur zu Bewegungen angeregt werden können, sondern auch zu Deformationen, die bis hin zu einer Ruptur der Tropfen führen.^[82,96-98] Eine anwendungsorientierte Zielsetzung liegt darin, Wasser und Öl durch Elektrokoaleszenz voneinander zu trennen, wie es beispielsweise in der Ölindustrie erforderlich ist. Einerseits werden Wassertropfen größer und haben eine höhere Sinkgeschwindigkeit in gravitationskontrollierten Separationsprozessen,^[99] andererseits sind sie im elektrischen Feld über den Dipol anisotrop steuerbar. Sehr hohe elektrostatische Felder (ab $E = 325 \text{ kV/m}$), können aber auch den Koaleszenzprozess umkehren und den Zerfall wässriger Tropfen hervorrufen.^[89]

2.6.3 Mikrokapseln im elektrischen Feld

Wird in der Grenzphase zwischen Wasser und Öl eine Membran ausgebildet, ändern sich die systemischen Eigenschaften maßgeblich, da sich daraufhin eine feststoffartige Komponente zwischen den Flüssigkeiten befindet. Zudem enthält die wässrige Phase noch freie Moleküle aus der Entstehungsreaktion der Membran, insbesondere die kationischen Tensidmoleküle. Das Verhalten der Mikrokapseln im elektrischen Feld beruht somit auf der gemeinschaftlichen Betrachtung der Deformation der flüssigen Phasen, der Deformation der Gelphase und individuellem Molekularverhalten im elektrischen Feld.

Besonders bei den Amphiphilen handelt es sich um frei diffundierende Ladungsträger, die je nach Verlauf des elektrischen Feldes bzw. der Feldlinien an entgegengesetzt geladenen Oberflächen adsorbieren und diese anisotrop deformieren können.^[100-103] Tenside spielen ebenfalls eine Rolle beim Bersten der Tropfen in Ölphasen bzw. bei der Phasentrennung nicht mischbarer Phasen, indem sie z. B. die Biegesteifigkeit des Films beeinflussen, der für die Stabilisierung der Emulsion verantwortlich ist.^[104]

Wässrige Polymergele, speziell Elektrolytgele, reagieren verschiedenartig auf den Einfluss eines elektrischen Feldes. Polymergele weisen mehrere differenzierbare Effekte unter Einfluss eines elektrischen Feldes auf.^[105,106]

Diese Effekte und der Einfluss der kationischen Tenside machen eine spezifische Vorhersage des Kapselverhaltens im elektrischen Feld schwierig, weil das System sehr komplex aufgebaut ist. Qualitative Aussagen werden damit zu treffen sein, eine quantitative Auswertung der jeweiligen Anteile bleibt beliebig kompliziert. Computersimulationen können an dieser Stelle hilfreich greifen.

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld

Relativ polymerunabhängig kommt es sehr häufig zu Faltenbildung in der Membran, die um eine flüssige Phase herum gebildet ist. Die Falten verlaufen stets parallel zur Richtung des angelegten elektrischen Feldes. Dies resultiert aus der Wirkung von Kompressionskräften, die nicht zwingend im Zusammenhang mit dem Einfluss eines elektrischen Feldes stehen.^[107]

Sehr eindeutig hingegen verhält es sich mit Effekten wie der Elektrostriktion und der Elektrophorese sowie der elektrorheologischen Effekte wie der Dielektrophorese. Unter Elektrostriktion wird das Zusammenziehen der Gelmatrix durch elektrisch induzierte Krafteinwirkung verstanden und stellt die allgemeine Deformation des Polymergels dar, die unabhängig zur Richtung der Feldlinien entsteht. Die Elektrophorese beschreibt die Fortbewegung geladener Kolloide und gelöster Moleküle in einem elektrischen Feld. Bei der Gelelektrophorese wird beispielsweise die unterschiedliche Ionenbeweglichkeit geladener Moleküle, wie z. B. Proteine genutzt, um diese räumlich voneinander zu trennen. Bei der Dielektrophorese wird zur Manipulation von Partikeln ein inhomogenes elektrisches Feld aus Gleichstrom (DC) und Wechselstrom (AC) genutzt. Damit wird in den Teilchen ein Dipolmoment induziert und das Teilchen kann mit dem elektrischen Feld in Wechselwirkung treten. Die einwirkenden Kräfte setzen die Partikel in Bewegung.

In wässrigen Medien finden Volumenveränderungen und andere Auswirkungen durch die Diffusion von Ionen in Polyelektrolytlösungen statt. Dennoch erfolgt die Deformation der Gele in den meisten Fällen nur langsam. Es kann resultierend aus der induzierten Ionenbewegung zu elektrochemischen Reaktionen kommen, auch elektrisch aktivierte Komplexbildung ist möglich. Im Gegensatz zu konstruktiven Effekten durch den Einfluss von elektrischer Spannung kann es auch zu destruktiven Effekten kommen, indem diese zu einem Kollaps des Gels führt.^[108,109]

Polymergele, die ionische Gruppen enthalten, können durch Anlegen eines elektrischen Feldes zum Schrumpfen und bei Abschalten des Feldes zurück zur Schwellung angeregt werden. Komplexere Deformationsformen von ionischen Gelen in elektrischen Feldern sind analog die Biegung und deren Relaxation eines Gelstücks. Abhängig davon ist es realisierbar, ein Polyelektrolytgel auf diese Weise zur Vibration anzuregen. Solche Prozesse beruhen darauf, dass die wirkenden Kräfte durch die angelegte Spannung an das Gel selbst proportional zur osmotischen Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode sind. Somit zeigen dünnere Gelmatrizen eine größere Deformation als dickere Schichten.^[110]

Anwendungsmöglichkeiten für solches Gelverhalten sind sogenannte smarte Polymergele. Diese werden entwickelt, um an bestimmten Orten Vibrationen oder Schall zu dämpfen, weil sie ihr viskoelastisches Verhalten, insbesondere ihren E-Modul, in einem elektrischen Feld variieren können. Die elektronische Steuerung des rheologischen Verhaltens bzw. der Viskoelastizität basiert auf dem elektrorheologischen Effekt (ER-Effekt). Ursprünglich wurde der ER-Effekt nur für Suspensionen angenommen, in denen Polymerpartikel mit hoher Dielektrizitätskonstante in nichtleitendem Öl dispergiert sind. Unter Berücksichtigung von

2 Grundlagen und theoretischer Hintergrund

2.6 Deformation von Polymeren im elektrischen Feld

Polarisationseffekten kann der ER-Effekt in Polyelektrolytgelen diskutiert werden. Denn dieser kann - im Unterschied zu Ölen - in Gelen nur auftreten, wenn Bewegungspfade in Form von Dipolausrichtungen im Gel vorgegeben werden. Freie Partikel werden in der Umgebung angelegter Spannung polarisiert, die Molekülketten im Polymernetzwerk hingegen zeigen ihre Flexibilität in Form einer Viskositätserhöhung im Gel.^[110]

Das Anlegen eines elektrischen Feldes kann in Materie eine Reihe chemischer und morphologischer Veränderungen hervorrufen. Das Aneinanderreihen elektrisch polarisierter, biologischer Zellen ist ein gutes Beispiel dafür.^[111] Auch das reversible Erodieren der Polymermembran zur Freisetzung von Wirkstoffkomponenten konnte bereits untersucht werden.^[110] Ein besonderes Ziel ist es ein System zu erstellen, das wie ein künstlicher Muskel kontrahieren und relaxieren kann, wenn es elektrische Impulse erfährt.^[39] Und darauf soll sich die Grundlagenforschung dieser Dissertation beziehen.

3 Methoden und deren Auswertung

3.1 Polyacrylamidsynthese und Kinetikverfolgung via UV/VIS-Spektroskopie

3 Methoden und deren Auswertung

3.1 Polyacrylamidsynthese und Kinetikverfolgung via UV/VIS-Spektroskopie

Die Herstellung des in dieser Arbeit verwendeten Polyacrylamids basiert auf der Versuchsvorschrift nach Seiffert und Oppermann^[48] und erfolgte über eine Copolymerisationsreaktion von Acrylamid (AAm) und *N*-(3-Aminopropyl)methacrylamid (NAPMAAm), siehe Kapitel 2.1.1. Die folgende Übersicht zeigt die genaue Zusammensetzung aller Reaktanden:

Tabelle 1 Zusammensetzung der Reaktionspartner zur Polyacrylamidsynthese in sinnvoller Reihenfolge ihrer Zugabe in das Lösungsmittel

AAM : NAPMAAm		AAm	NAPMAAm	HCOONa	TEMED	K ₂ S ₂ O ₈
9:1	n / mmol	20,7	2,3	7,2	0,06	0,02
	m / g	1,470	0,411	0,485	8,7	0,006

Da es aufgrund verschiedener Erfahrungswerte in vorangegangenen Arbeiten zu Uneinigkeiten in der Reaktionszeit dieser Polymersynthese kam, wurde die genaue Dauer der Reaktion ermittelt und für alle folgenden Herstellungschargen angewendet. Im Rahmen der Masterarbeit von Herrn M. Sc. H. Weiß konnte die tatsächliche Kinetik des Monomerverbrauchs über die Methode der UV/VIS-Spektroskopie bestimmt werden.

Die Photometrie eignet sich für die Bestimmung der unbekanntes Konzentration eines gelösten Stoffes anhand der Intensität der Farbigekeit der Lösung. Da hierzu grundsätzlich Bereich des sichtbaren Lichts von $\lambda = 350\text{--}750\text{ nm}$ gearbeitet wird, wird die Methode auch Colorimetrie genannt.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Intensität des auf die Probe eingestrahltens und des transmittierten Lichts sowie der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes. Die beiden Lichtintensitäten unterscheiden sich, da es in der Lösung zu einer Lichtabsorption kommt, wodurch ein derartiges, nicht invasives Messverfahren zur Anwendung gebracht werden kann.

Konkret basiert die Photometrie auf der Messung der Absorption monochromatischer elektromagnetischer Strahlung. Die Lichtwellen werden von einer Quelle abgegeben und über eine Linse in einen Filter (Monochromator) gelenkt. Das nun monochromatische Licht wird durch eine rotierende Lochscheibe gepulst. Der Detektor des Spektrometers reagiert nur auf gepulstes Licht, weshalb der Fehler durch die Umgebungsbeleuchtung minimiert wird. Der Lichtstrahl wird in gängigen Geräten in zwei Teilstrahle gespalten, wobei einer davon durch eine Referenzküvette geleitet wird, in der sich das nur Lösungsmittel der Probe befindet. Der andere Strahl tritt in die Probenküvette ein. Nach dem Durchqueren beider Küvetten werden

3 Methoden und deren Auswertung

3.1 Polyacrylamidsynthese und Kinetikverfolgung via UV/VIS-Spektroskopie

die Teilstrahle über einen rotierenden Spiegel wieder zusammengeführt. Dabei kommt es zu destruktiver Interferenz, wodurch die Referenz des Lösungsmittels von der Gesamtaborption der Probe abgezogen wird. Frühere Geräte haben das Absorptionssignal aus zwei separaten Detektoren ermittelt, wie es in der Abbildung 14 zu dargestellt ist:

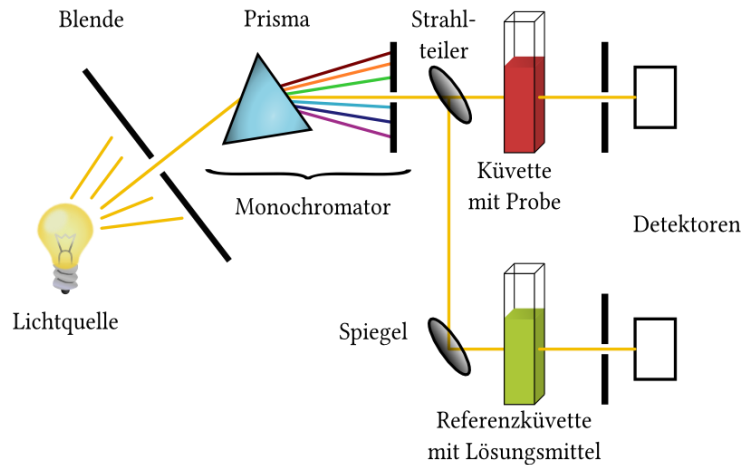


Abbildung 14 Klassischer Strahlengang im UV/VIS-Spektrometer mit zwei Detektoren, alternativ werden die Strahlen über weitere Spiegel wieder zusammengeführt und in einen Detektor geleitet.

Das für diese Arbeit verwendete Gerät ist das Cary 1E varian UV-Vis Spectrophotometer und hat eine ganz andere Optik verbaut. Das aus dem Handbuch des Geräts bearbeitete Bild, Abbildung 15, zeigt den Strahlengang schematisch.

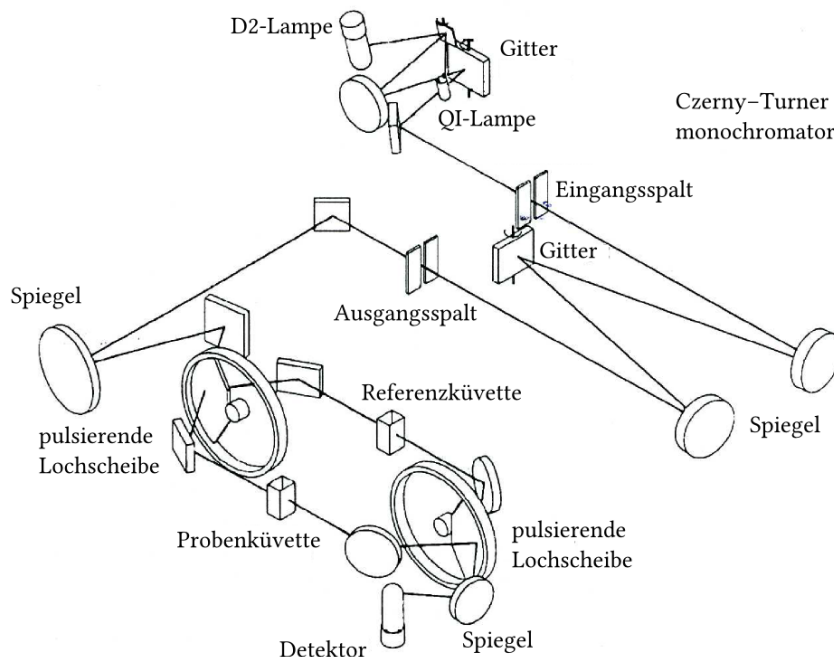


Abbildung 15 Strahlengang im Cary 1E varian UV-Vis Spectrophotometer

3 Methoden und deren Auswertung

3.1 Polyacrylamidsynthese und Kinetikverfolgung via UV/VIS-Spektroskopie

Hat das Licht den Monochromator durchquert, wird es von einigen Spiegeln reflektiert und zum Strahlteiler geführt. Durch zwei synchron mit 30 Hz pulsierende Lochscheiben wird der einfallende Lichtstrahl zunächst geteilt, um die Küvetten simultan zu durchqueren, und danach durch die zweite rotierende Scheibe wieder zusammengeführt und über einen Spiegel in den Detektor gelenkt. Auch hier erfolgt die Auswertung des Signals auf Grundlage der Interferenz der Lichtwellen.

Das einfallende Licht hat die Intensität I_0 , das auf der Photozelle registrierte Licht hat nur noch die Intensität I . Die Substanzen in den Küvetten haben demzufolge einen Teil der Strahlung absorbiert.

Bei der UV/VIS-Spektrometrie regt die Energie einer bestimmten Wellenlänge die Valenzelektronen der Substanz an, vom Grundzustand in ein höheres Energieorbital zu „springen“. Energetisch tiefer liegende Elektronen wechselwirken nicht. Die Intensität der Strahlung nimmt ab, da die Elektronen von Photonen getroffen werden und diese absorbieren, also ihre Energie aufnehmen und sich selbst auf den energetisch höheren, metastabilen Zustand anheben. Die angeregten Elektronen geben ihre Energie durch Wärme wieder ab und gelangen so zurück in ihren energetischen Grundzustand.

Das Ausmaß der Absorption einer Substanz wird üblicherweise als Funktion der Wellenlänge wiedergegeben; der Kurvenverlauf wird als Absorptionsspektrum bezeichnet.

Als charakteristische Größe der Photometrie tritt die Extinktion Ξ auf, sie ist gleich dem negativen dekadischen Logarithmus des Verhältnisses der Intensität des austretenden Lichtes (I) zu der Intensität des einfallenden Lichtes (I_0). Das Verhältnis $\frac{I}{I_0} = \delta$, der Durchsichtigkeitsgrad oder auch Transmissionsgrad:

$$\Xi = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg \delta \quad (37)$$

Die Extinktion Ξ steht im Lambert-Beer'schen-Gesetz mit der Konzentration c dem Extinktionskoeffizienten ξ der Wegstrecke s des Lichts durch die Lösungssubstanz in folgendem Zusammenhang:

$$\Xi = \xi \cdot s \cdot c \quad (38)$$

Da sowohl ξ als auch s konstant bleiben, werden sie zu einem gemeinsamen Faktor k zusammengefasst, der sich in der Steigung der Eichkurve wiederfindet:

$$\Xi = k \cdot c \quad (39)$$

Daraus folgt, dass zwischen der Konzentration und der Extinktion eine lineare Abhängigkeit besteht und c somit über eine Messung von Ξ bzw. eine Messung von δ und aus einer Berechnung von Ξ bestimmt werden kann.

3 Methoden und deren Auswertung

3.1 Polyacrylamidsynthese und Kinetikverfolgung via UV/VIS-Spektroskopie

Die Versuchsvorschrift nach Zhao Chen^[57] schlägt für die Synthese von Polyacrylamid eine Reaktionszeit von 24 Stunden vor. Da es sich um eine freie radikalische Polymerisation handelt, ist jedoch anzunehmen, dass eine wesentlich geringere Dauer für einen vollständigen Umsatz der Monomere wahrscheinlich ist. Seiffert und Oppermann nennen nach den ersten zehn Reaktionsminuten bereits 5% Stoffumsatz.^[48]

In den Monomeren Acrylamid (AAM) und N(3)-Aminopropyl-Methacrylamid (NAPMAAm) liegen in der Acrylgruppe reaktive Doppelbindungen vor, die während der Polymerisation umgesetzt werden und die C-C-Hauptkette ausbilden. Somit ist die Carbonylgruppe C=O das Chromophor, das durch zwei Auxochrome beeinflusst wird: die C=C-Doppelbindung und die NH₂-Aminogruppe; beide besitzen π -Elektronen. Die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppe und der benachbarten Acrylgruppe sind alle sp²-hybridisiert, was eine Verschiebung der π -Elektronen der Acrylgruppe, aber auch der Amino-Gruppe zur Carbonyl-Gruppe ermöglicht. Durch diese +M-Effekte der Auxochrome wird die Energie des π -Orbitals der Carbonyl-Gruppe erhöht und das n-Niveau gesenkt. Die Anregung der π -Elektronen der Carbonylgruppe ist so bereits durch geringere Energie bei längeren Wellenlängen möglich. Der durch die +M-Effekte der Auxochrome verursachte Verschiebung ist als bathochromer Effekt bekannt und bewirkt, dass das Absorptionsmaximum der Carbonylgruppe der Monomere AAM und NAPMAAm im Bereich von 190-210 nm liegt, siehe Abbildung 16.

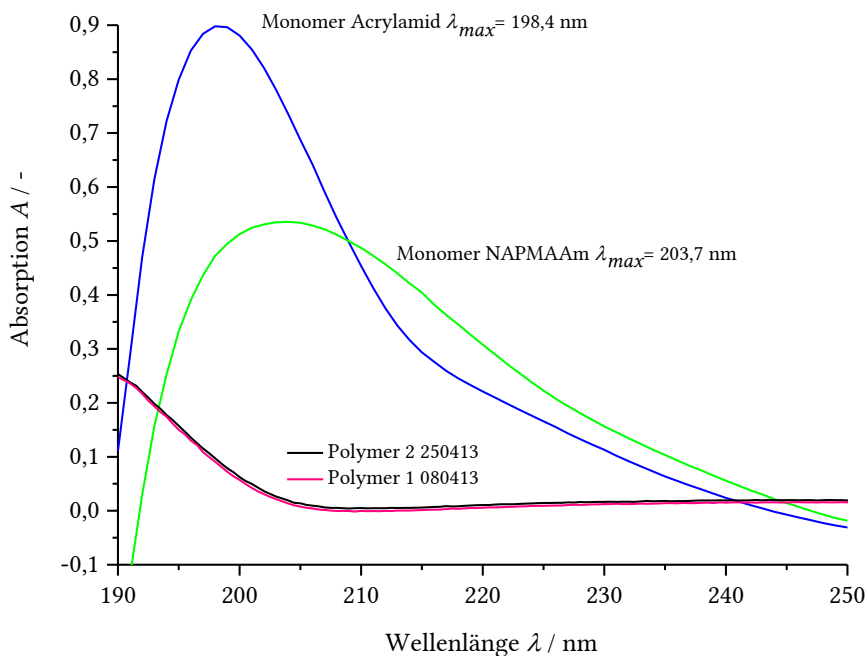


Abbildung 16 Absorptionsmaxima der eingesetzten Acrylamidmonomere und des resultierenden Polyacrylamids (jeweils in Wasser gelöst)

Das allmähliche Abreagieren der Monomerdoppelbindungen wurde in zeitlichen Abständen von 15 min gemessen, um herauszufinden, wie lange die Polykondensation zum

3 Methoden und deren Auswertung

3.1 Polyacrylamidsynthese und Kinetikverfolgung via UV/VIS-Spektroskopie

funktionalisierten Polyacrylamid tatsächlich dauert. Das Absorptionsspektrum des Acrylamids ist in der folgenden Abbildung 17 dargestellt.

Die Reaktion beginnt zum Zeitpunkt $t = 0$ min mit dem charakteristischen Absorptionsspektrum der Carbonyldoppelbindung des Acrylamidmonomers. Bereits nach einer Stunde Kondensationszeit ist die Hälfte der Monomere zu Polyacrylamid umgesetzt worden; der Absorptionswert ist von 0,68 auf 0,42 gesunken.

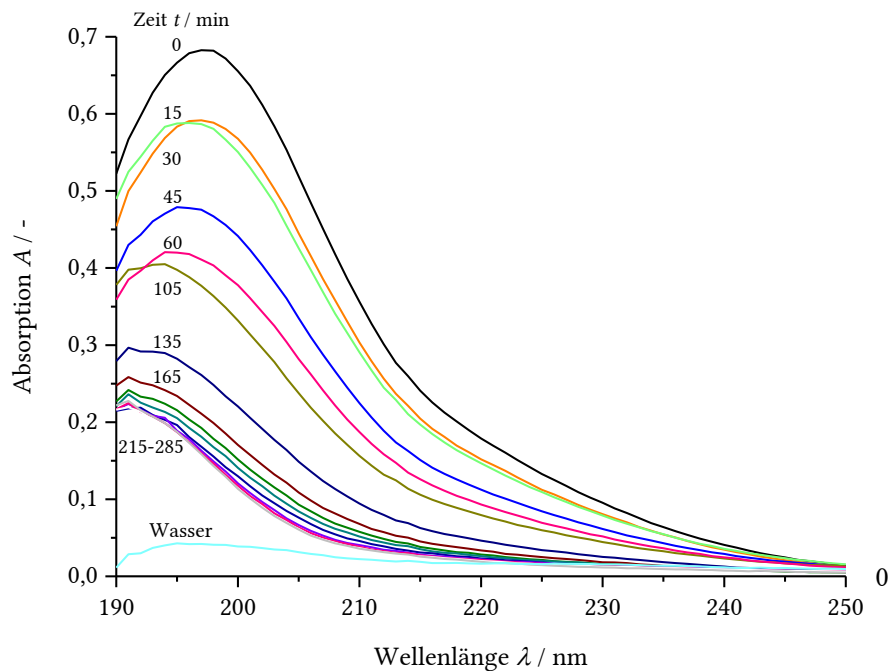


Abbildung 17 Absorptionsspektrum über die zeitlich abnehmende Monomerkonzentration während der Polyacrylamidsynthese

Im Fortlauf der Reaktion nimmt die Absorption weiterhin ab. Ebenso verschiebt sich das Absorptionsmaximum $\lambda_{max} = 198$ nm unverkennbar nach links zu $\lambda_{max} = 194,5$ nm und damit immer weiter aus dem Messbereich der Carbonyldoppelbindung heraus. Nach weiteren 45 min, bei $t = 105$ min, beträgt die Absorption 0,4 und $\lambda_{max} = 193,6$ nm. Nach 135 min ist $A = 0,3$ und das Absorptionsmaximum verbleibt von nun an bei $\lambda_{max} = 191$ nm. Da bereits zu diesem Zeitpunkt der Großteil der Monomere zum Polymer kondensiert ist, wird die weitere Änderung der Absorption mit längerer Reaktionszeit immer geringer. Zudem liegt im Zeitfenster von $t = 165-285$ min kein Absorptionsspektrum mehr vor, der auf Monomere zurückgeführt werden kann. Es findet demzufolge keine Polymerisation mehr statt, auch die molare Masse bzw. die Ausbeute an zu erzielendem Produkt ändert sich nicht mehr. Der Kurvenverlauf hat sich nach 215 min vollständig in das für das Polyacrylamid typische Erscheinungsbild geändert, woraus zu schließen ist, dass nach diesen 3,5 Stunden der Stoffumsatz erfolgt und die Polymersynthese erfolgreich abgeschlossen ist.

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

Ein Reaktionszeitraum von 24 Stunden ist dementsprechend nicht nötig, der geringere Reaktionszeitraum stellt eine deutliche Optimierung der Herstellung des verwendeten funktionalisierten Polyacrylamids dar.

Zur Aufreinigung des Polymers wurde die Lösung in saures Methanol überführt. Durch die sehr langsame und tröpfchenweise Fällung des Produkts in 500 ml MeOH mit $w_{\text{HCl}} = 2\%$ konzentrierte Salzsäure (HCl) entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der gewaschen und getrocknet zu einer $w_{\text{PAAm}} = 5\%$ wässrigen Stammlösung angesetzt werden kann. Die Aufreinigung des Polymers entsteht durch mehrmalige Wiederholung von Lösung, Fällung und Trocknung des Niederschlags.

3.2 Polymeranalytik

Um nachzuweisen, ob das gewünschte Polyacrylamid rein vorliegt, welches Molekulargewicht es hat und welche Werte das Zetapotential zeigt, werden verschiedene Charakterisierungsmethoden gebraucht. Die an die Synthese anschließende Überprüfung der chemischen Struktur des Produkts erfolgte mit der Kernspinresonanzspektroskopie. Zur vollständigen Charakterisierung des Polymers kommen Lichtstreuungsmethoden, die Kapillarviskosimetrie und die Gel-Permeationschromatographie (GPC) zur Anwendung.

3.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie bzw. NMR-Spektroskopie (englisch: *nuclear magnetic resonance*) ermöglicht die Strukturaufklärung über die elektronische Umgebung der Atomkerne in den Molekülen und deren Wechselwirkungen untereinander.

Die spektroskopischen Untersuchungen (^1H) wurden an einem FT-NMR-Gerät der Firma *Bruker* des Typs DRX-400 bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm in deuteriertem Wasser angegeben. Die Prozessierung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm ACD/LABS12.0. Auf die theoretische Darlegung dieser Analyseverfahren wird bewusst verzichtet, da die Untersuchung des Polymers von den Mitarbeitern des Großgerätelabors der TU Dortmund vorgenommen wurde.

Mit dem Spektrum aus der Abbildung 18 wird bestätigt, dass das Polyacrylamid rein vorliegt und eine statistische Verteilung der Aminopropylgruppe im Verhältnis 9:1 zur Quervernetzung besitzt. Im Anhang ab Seite 182 sind fünf weitere NMR-Spektren verschiedener PAAm-Synthesechargen einzusehen, einige weisen eine statistische Verteilung der Aminopropylgruppe im Verhältnis 8:1 auf.

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

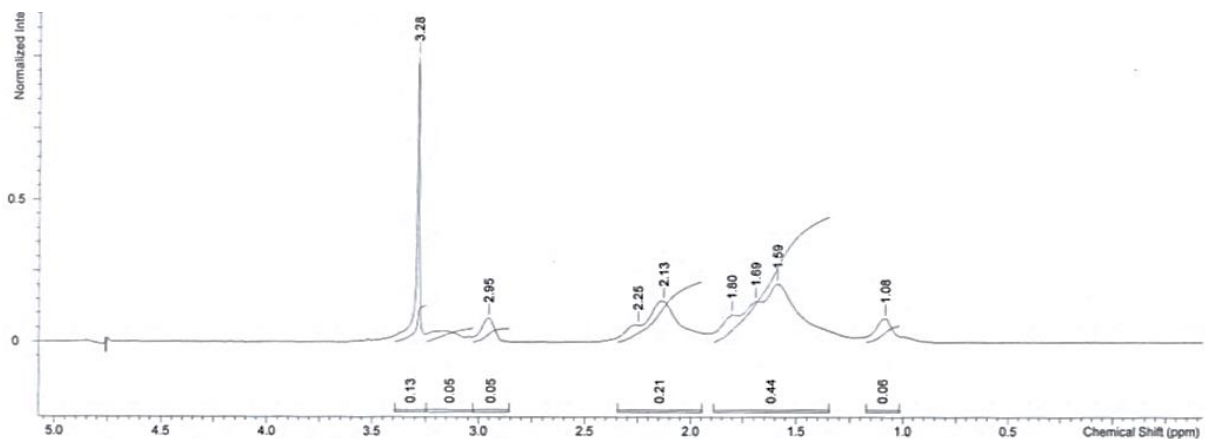


Abbildung 18 NMR-Spektrum des funktionalisierten Polyacrylamids

3.2.2 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung ist eine spektroskopische, nicht-invasive Analysemethode, die darauf basiert, dass ein kleiner Teil der einfallenden monochromatischen Strahlung durch die Wechselwirkung mit einem gelösten Teilchen in Form von Streulicht in alle Richtungen abgegeben wird. Um Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Teilchen ziehen zu können, werden die physikalischen Parameter des Streulichts analysiert.

Die wissenschaftlichen Grundlagen für moderne Analysemethoden wurden um 1500 von Leonardo DaVinci gelegt. Er kam zu der Erkenntnis, dass durch Materie gestreutes Sonnenlicht eine andere spektrale Zusammensetzung besitzt als das nicht gestreute Licht. Im 19. Jh. erschienen erste wissenschaftliche Studien von Tyndall^[112] und Rayleigh^[113]. Sie beinhalten bereits die Abhängigkeiten von Winkel und Wellenlänge sowie die Polarisation des gestreuten Lichts durch Partikelsysteme, deren Größenordnung bedeutend geringer als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ist. Anfang des 20. Jh. stellten Einstein^[114] und Smoluchowski^[115] die Grundlagen für die Lichtstreuung in kondensierten Medien mithilfe ihrer Fluktuationstheorie auf. Zimm und Debye haben die Lichtstreuung zu einem der bedeutendsten Verfahren zur Bestimmung der Geometrie des Teilchens, des Gewichtsmittels M_w , des Trägheitsradius R_G sowie der 2. und 3. Virialkoeffizienten A_2 und A_3 etabliert. Das Verfahren basiert auf dem Anteil der Rayleigh-Streuung, bei der es sich um kohärentes Licht handelt, das in gleicher Phase und Frequenz mit dem eingestrahlten Licht schwingt. Zudem bedingt die Kontinuumstheorie von Rayleigh, dass die Partikelgröße weniger als $1/20$ der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts betragen muss, denn bei größeren Partikeln gibt es nicht nur ein Streuzentrum und es kommt zu einer inelastischen Mehrfachstreuung. Das Auftreten von Interferenzen ist die Folge, durch die Phase und Frequenz des Lichts verändert werden.^[116] „Wird Licht an einem Teilchen gestreut, ändert sich die Geschwindigkeit des Lichtes, die Intensität und die Schwingungsrichtung. Das eingestrahlte Licht kann dabei polychromatisch (weißes Licht) sein und mehrere Schwingungsebenen aufweisen oder

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

monochromatisch (für die technische Analyse nötig) sein und damit nur eine Schwingungsebene aufweisen.“⁵

3.2.2.1 Statische Lichtstreuung

Durch das monochromatische Primärlicht werden die Partikel polarisiert, in ihnen oszillierende Dipolmomente erzeugt und dadurch eine Sekundärstrahlung ausgesandt, die als gestreutes Licht detektiert werden kann. Die Größe der Teilchen begrenzt ihre Polarisierbarkeit α und diese bedingt die Intensität des Streulichts I_S . Damit korreliert die Intensität des Streulichts I_S direkt mit der molaren Masse M des Teilchens. Auch die Wellenlänge λ die Avogadrokonstante N_A und der Abstand d zwischen Probe und Detektor beeinflussen den Streuwinkel θ . Die Intensität des Streulichts I_S von $n \cdot N_A$ Teilchen in einem Volumen V wird mit folgender Formel berechnet:

$$I_S = I_0 \cdot \frac{n \cdot N_A}{V} \cdot \frac{8\pi^4 \alpha^2}{d^2 \lambda^4} \cdot (1 + \cos^2 \theta) \quad (40)$$

I_0 ist die Intensität des eingestrahlt Lichts und I_S ist die Intensität des gestreuten Lichts. Der Term $1 + \cos^2 \theta$ beschreibt die Nivellierung an unpolarisiertes Licht.

Für die Polarisierbarkeit α in Wasser gelöster Substanzen mit der Molmasse M gilt folgender Zusammenhang:

$$\alpha = \frac{nM}{2\pi N_A} \cdot \frac{dn}{dc} \quad (41)$$

Der Bruch $\frac{dn}{dc}$ ist das Brechungsindexinkrement der Lösung mit n für den Brechungsindex.

Durch Gleichsetzen von $\frac{n}{V} = \frac{c}{M}$ wird die Aufstellung 40 umgeformt:

$$\frac{I_S}{I_0} = \frac{2\pi^4}{d^2 \lambda^4} \cdot \frac{n_0^2}{N_A} \cdot M \cdot c \cdot (1 + \cos^2 \theta) \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad (42)$$

Der Abstand d zwischen der Probenküvette und dem Detektor wird in der Praxis konstant gehalten. Dadurch kann der Zusammenhang vereinfacht werden und das das Rayleigh-Verhältnis R_θ aufgestellt werden, das die sogenannte reduzierte Streuintensität beschreibt, indem es diese unabhängig von der Einstrahlungsintensität und dem Abstand zwischen der Probe und dem Detektor macht:^[117]

$$R_\theta = \frac{I_S \cdot d^2}{I_0} = O \cdot M \cdot c \quad (43)$$

In der optischen Konstante O sind die Wellenlänge λ , der Streuwinkel θ und die Eigenschaften des Lösungsmittels zusammengefasst:

⁵ Wortlaut aus der Masterarbeit von M. Sc. Henning Weiß, Masterstudent bei der vorliegenden Dissertation.

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

$$O = \frac{2\pi^4}{d^2\lambda^4} \cdot \frac{n_0^2}{L} \cdot (1 + \cos^2\theta) \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad (44)$$

Unter der Voraussetzung, dass bis auf die molare Masse M alle Parameter bekannt oder messbar sind, kann mit der Gleichung 43 das Gewichtsmittel der Partikel mit der statischen Lichtstreuung ermittelt werden.

Die Gleichung gilt jedoch nur für Teilchen bestimmter Größe. Sind die Teilchen klein in Relation zur Lichtwellenlänge, kommt es zu elastischer Rayleigh-Streuung. Die Begrenzung der Partikelgröße auf 1/20 der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts bietet demnach die Möglichkeit, die Kolloide als punktförmig strahlende Dipole zu betrachten. Hier ist der Zusammenhang zwischen dem Rayleigh-Verhältnis R_θ mit dem Massenmittel M in idealer kolloidaler Lösungen dargelegt:

$$R_\theta = O \cdot \sum_i M_i c_i \quad (45)$$

Für die Beschreibung nicht-idealer Lösungen sind weitere Terme notwendig. Dabei wird die Formel 45 mit

$$R_\theta = \frac{I_s \cdot d^2}{I_0} = O \cdot M \cdot c \quad (46)$$

als Taylorreihe weiterentwickelt:

$$\frac{O \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c + 3A_3 c \quad (47)$$

Die zweiten und dritten Virialkoeffizienten, A_2 und A_3 , beschreiben die Wechselwirkungen zwischen Partikel und Lösungsmittel. Es ist ausreichend genau, die Taylorreihe bis zum dritten Virialkoeffizienten zu entwickeln.

Bei Makromolekülen oder polydispersen Proben muss jedes streuende Molekül als Ausgangspunkt mehrerer induzierter Dipolmomente gesehen und diese Streuanteile mathematisch berücksichtigt werden. Die Streustrahlung legt verschiedene Strecken zum Detektor zurück, es kann zu destruktiver Interferenz der Strahlen kommen, wodurch die Streuintensität abnimmt und eine Winkelabhängigkeit der gestreuten Strahlung entsteht. Bei einem Einfallswinkel $\theta = 0^\circ$ bzw. $\theta = 180^\circ$ legen die Strahlen dieselbe Strecke zurück und intramolekulare Interferenz findet nicht statt. Dadurch liefert die Messung auch für große Partikel exakte Ergebnisse. Aufgrund der Überlagerung der Streu- mit der Einfallstrahlung ist eine Messung bei $\theta = 0^\circ$ nicht möglich. Deshalb wird bei der statischen Lichtstreuung unter verschiedenen Einfallswinkeln gemessen und die Daten auf $\theta = 0^\circ$ extrapoliert.

Zusätzlich hängt das Streuverhalten größerer Partikel von ihrer Erscheinungsform ab. Der statische Strukturfaktor $S(\theta)$ berücksichtigt Interferenzeffekte und setzt dabei die winkelunabhängige Streustrahlung kleiner Teilchen I_θ^0 zur Streustrahlung großer Teilchen I_θ ins Verhältnis:^[118]

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

$$S(\theta) = \frac{I_\theta}{I_\theta^0} \quad (48)$$

Dieser Formfaktor enthält auch den spezifischen Trägheitsradius R_G (auch: Gyrationradius, Streumassenradius) der Partikel:

$$\frac{1}{S_\theta} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle R_G^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (49)$$

Durch Einsetzen in die Gleichung 47 ergibt sich die finale Gleichung, die alle zu Beginn genannten Parameter enthält:

$$\frac{O \cdot c}{R_\theta} = \left\{ \frac{1}{M_w} + 2A_2 c \right\} \cdot \frac{1}{P_\theta} \quad (50)$$

Die Beziehung 47 verhält sich linear, wenn $\frac{O \cdot c}{R_\theta}$ über $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$ aufgetragen wird. Der y-Achsenabschnitt ist $\frac{1}{M_w}$ und die Steigung der Geraden enthält den zweiten Virialkoeffizienten A_2 .

Für die nur näherungsweise mögliche Auswertung experimenteller Lichtstreuendaten sind beide Extrapolationen erforderlich. Um Wechselwirkungen der Polymere untereinander auszuschließen, also eine ideale Lösung anzunehmen, wird auf $c = 0$ extrapoliert. Für die Berücksichtigung größerer Partikelradien wird auf $\theta = 0^\circ$ extrapoliert.

Demnach ist es sinnvoll, eine Konzentrationsreihe des gelösten Polymers bei verschiedenen Winkeln zu messen. Während der Messung wird zuerst bei konstanter Konzentration, aber verschiedenen Winkeln $\frac{O \cdot c}{R_\theta}$ aufgenommen und gegen $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$ als Linie aufgetragen. Die Extrapolation auf $\theta = 0^\circ$ ergibt den Schnittpunkt mit der y-Achse $\frac{1}{M_w}$ und in der Steigung steckt der Gyrationradius R_G .

Die Messungen der verschiedenen Konzentrationen und deren Extrapolation auf $c = 0$ führt zum y-Achsenabschnitt $\frac{1}{M_w}$ und sollte optimalerweise im selben Punkt liegen wie die Extrapolation der Winkel. Die Steigung dieser Geraden enthält den zweiten Virialkoeffizienten A_2 . Die vollständige Auswertung aller Daten wird im Zimm-Plot zusammengefasst. Beim Eintragen aller Messwerte in ein Diagramm entsteht durch Verbinden aller Punkte bei gleicher Konzentration und aller bei gleichem Winkel ein Liniengitter. Die beiden Extrapolationsgraden schneiden sich auf der y-Achse.

Im Idealfall sind alle Kurven Geraden. Bei zu starker Krümmung der Linien kann diese Auswertemethode nicht verwendet werden. Selbstverständlich verlaufen die Gitterlinien in der Realität nicht ideal parallel wie die Abbildung 19 zeigt:

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

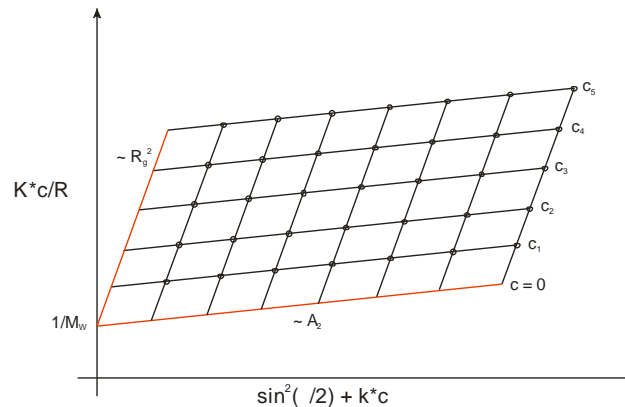


Abbildung 19 Zimm-Plot zur Auswertung der statischen Lichtstreuung

Im Lichtstreuexperiment wird zum Vereinfachen der ursprünglich manuellen Auswertung auf der x-Achse nicht nur $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$ aufgetragen, sondern $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + k \cdot c$. Dabei liegt k meist im Bereich von 0-50. Damit resultieren die einzelnen Kurven aus der Gleichung 51, die lediglich die Formel 50 mit einer Erweiterung um die Konstante k ist:

$$\frac{K \cdot c}{R_{\theta}} = \left\{ \frac{1}{M_w} + \frac{2A_2}{k} kc \right\} \cdot \frac{1}{P_{\theta}} \quad (51)$$

Der Zimm-Plot sowie die gesuchten Angaben zur Polymerlösung sind mit Hilfe der angewendeten Software sofort nach der Messung zugänglich. Die Proben, die für die statische Lichtstreuung verwendet wurden, sind nach dem Experiment weiter verwendbar.

3.2.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird die Änderung der Streulichtintensität detektiert, die durch die Diffusion der Teilchen hervorgerufen wird. Durch die Brown'sche Molekularbewegung diffundieren Partikel mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in alle Richtungen. Die Geschwindigkeit eines Partikels ist umso größer, je kleiner dessen Größe ist. Größere Teilchen haben demnach einen kleineren Diffusionskoeffizienten D_v , sind also langsamer und streuen das Licht deshalb zeitaufgelöst stärker als kleinere Teilchen.

Aufgrund der Teilchenbewegung kommt es zu konstruktiven und destruktiven Interferenzen des Streulichts sowie aufgrund des Dopplereffekts zu einer Frequenzverschiebung des eingestrahlt Lichts, da sich die Abstände der Streuzentren ständig ändern.^[119,120] Die gemessenen Abweichungen resp. die Streulichtfluktuation werden in Abhängigkeit der Zeit mit einem Autokorrelator^{6 [116]} ausgewertet. Dieser verwendet zwei Autokorrelationsfunktionen:

⁶ Ein Korrelator ist ein extrem schneller Hardware-Rechner. Seine Funktion besteht nur in der sehr schnellen Durchführung von Additionen und Multiplikationen zur genauen Bestimmung des Zeitversatzes zweier Signale. (nach H.-D. Dörfler)

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

$g^{(1)}(\tau)$: Feldautokorrelationsfunktion

$g^{(2)}(\tau)$: Intensitätsautokorrelationsfunktion

Die Intensitätsautokorrelationsfunktion vergleicht die Intensität des Streulichts $I(t)$ mit der Intensität $I(t + \tau)$, wobei τ die Fluktuationsperiode oder Korrelationszeit beschreibt. Durch Bildung des Mittelwerts $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$ und dessen Mittelung über einen längeren Zeitraum, wird die Autokorrelationsfunktion erhalten:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle |I|^2 \rangle} \quad (52)$$

Um auch die benötigte Feldautokorrelationsfunktion zu erhalten, wird $g^{(2)}(\tau)$ in $g^{(1)}(\tau)$ umgerechnet:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \left(g^{(1)}(\tau) \right)^2 \quad (53)$$

mit:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle |E|^2 \rangle} \quad (54)$$

„Die Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$ ist ein Maß für die Wechselbeziehung der Werte einer Funktion zum Zeitpunkt t mit Werten derselben Funktion zum Zeitpunkt $t + \tau$. Bei idealer Deckung ergibt die Autokorrelation einen Wert von 1, liegt keine Korrelation vor, ergibt sich ein Wert von Null. Bei vollkommen statistischer Bewegung der Teilchen in Lösung nimmt die Ähnlichkeit der Streulichtfluktuation mit steigendem τ immer mehr ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen ist dabei für die Schnelligkeit des Abfalls der Autokorrelation verantwortlich. Je kleiner die Teilchen, desto schneller diffundieren sie, desto früher fällt die Autokorrelationsfunktion ab. Die Steigung zeigt die Gleichförmigkeit der Teilchen an. Fällt die Autokorrelationsfunktion [stetig] ab, diffundieren alle Teilchen ähnlich schnell, was zeigt, dass alle Teilchen ähnlich groß sind. Die Form der Autokorrelationsfunktion lässt also Aussagen über Teilchengröße und Größenverteilung der Teilchen zu.“⁷

Demzufolge kann über die Diffusionskoeffizienten D_v der hydrodynamischen Radius R_H berechnet werden, der auch bei nicht-sphärischen Teilchen einer Kugel entspricht. Adsorbierte Schichten wie Polymere oder Gegenionen sowie die Verformbarkeit dieser Hülle gehen in die resultierende Partikelgröße mit ein, da sie die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die Beziehung dieser Größen stellt die Stokes-Einstein-Gleichung her:

$$D_v = \frac{kT}{6\pi R_H \eta} \quad (55)$$

⁷ Wortlaut aus der Masterarbeit von M. Sc. Henning Weiß, Masterstudent bei der vorliegenden Dissertation.

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

Neben der Partikelgröße ist es möglich den Polydispersitätsindex (PDI) zu bestimmen. Dieser gibt die Größenverteilung der Partikel des Systems an. Bei einem Wert von $<0,05$ ist die Größenverteilung gering und es liegt ein monodisperses System vor (für ideal-monodisperse Systeme nimmt der PDI den Wert Null an). Allgemein gilt: Je größer der PDI, desto breiter ist die Verteilung.^[120]

Es gibt zwei verschiedene Theorien zur Berechnung des PDI. Für Lichtstremethoden ist der maximale PDI 1,0. Der PDI bei Polymeren ist in der Regel anders definiert und kann daher auch höhere Werte annehmen. Bei Polymersystemen gilt ein PDI bis zu einem Wert von 3,0 als gut.

Mit zunehmender Polydispersität ist es aufwändiger die Autokorrelationskurve theoretisch zu beschreiben. Für monodisperse Teilchen ist eine monoexponentielle Funktion ausreichend, um die Werte der Kurve zu assimilieren. Für polydisperse Proben, wie im Fall von Polyacrylamid, sind höherexponentielle Formen erforderlich. Die hier verwendeten höherexponentiellen Theoreme waren das NNLS- und das CONTIN-Modell. Die Korrelationsfunktion für polydisperse Proben lautet:

$$G(\tau) = b[1 + C \cdot g^{(1)}(\tau)^2] \quad (56)$$

Dabei ist $g^{(1)}(\tau)^2$ die Summe der abfallenden Exponentialfunktionen, τ ist die Zeit, über die korreliert wird und liegt im Bereich von Nano- bis Mikrosekunden, b ist der Wert der Basislinie der Kurve und C der y-Achsenabschnitt. Der Diffusionskoeffizient kann direkt aus dem Signal der Autokorrelation berechnet werden und ist in $g^{(1)}(\tau)^2$ enthalten. Die Größenverteilung der Kolloide lässt sich in Abhängigkeit der Streuintensität mit den erhaltenen Werten berechnen. Die Intensitätsverteilung muss jedoch im Hinblick auf größere Partikel interpretiert werden, da sie ein 10^6 -faches Signal bei der Erhöhung des Partikeldurchmessers von nur einer Größenordnung (also um den Faktor 10) erzeugen. Über die Mie-Theorie lassen sich aus der Intensitätsverteilung die Volumenverteilung und die Zahlenverteilung berechnen, die jeweils den Volumenanteil oder den Zahlenanteil hervorheben und meist eine bessere Einschätzung der Größenverteilung liefern. ^[112,116,120,121]

3.2.3 Bestimmung des Zetapotentials

Mit der Methode der dynamischen Lichtstreuung ist auch das Zetapotential ζ der Partikel messbar. Mit Hilfe dieser Größe ist es möglich, Aussagen über die Stabilität des kolloidalen Systems zu treffen. Je höher das Zetapotential ist, umso besser ist eine Dispersion oder Tropfenoberfläche elektrostatisch stabilisiert.

Feststoffoberflächen, die mit wässrigen Lösungen in Kontakt stehen, besitzen häufig eine negative Ladung. Das liegt daran, dass Kationen stärker hydratisiert werden als Anionen und deshalb besser in Lösung verbleiben. Die Oberflächen adsorbieren aus diesem Grund überwiegend Anionen, was letztlich für eine negative Überschussladung in der an der

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

Oberfläche sorgt. Der Grund dafür ist die kleinere, weniger starke Bindung der Hydrathülle, durch die die Anionen leichter einen Teil ihrer Solvathülle während der Adsorption abstreifen können. Durch die geringen Abstände bilden sich infolgedessen starke van-der-Waals Kräfte zwischen den Ionen und den Festkörperoberflächen aus.

Die bestehende Schicht aus Gegenionen wird nach dem Physiker Otto Stern „Sternschicht“ genannt. An diese starr gebundene Schicht grenzt eine diffuse Schicht aus weiteren Gegenionen sowie Coionen, die zum Ladungsausgleich beitragen. Das Zetapotential liegt außerhalb der Sternschicht an der Scherebene und nimmt damit stets geringere Werte als das Sternpotential an.

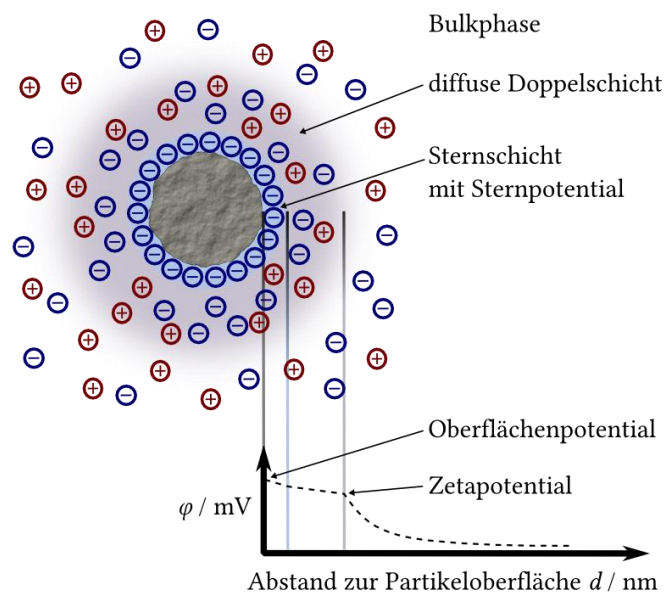


Abbildung 20 Modellvorstellung der Oberflächenpotentiale von Partikeln in Lösung

Für die Bestimmung des Zetapotentials wird nahezu die gesamte äußere diffuse Schicht abgestreift, wodurch es nicht mehr nach außen elektrisch neutral erscheint. Das dadurch entstandene Dipolmoment und damit auch das messbare Zetapotential sind proportional zum Potential der restlichen Ionenschicht an der Teilchenoberfläche. Demgemäß ist es nicht möglich das Sternpotential über elektrophoretische Praktiken zu erhalten, da die diffuse Schicht niemals vollständig abgestreift wird.

Bei Bewegung des Partikels wird ein Teil der Gegenionen mitbewegt, um die Stabilität des Kolloids zu gewährleisten. Das Zetapotential wird aus der Wanderungsgeschwindigkeit der geladenen Kolloidteilchen berechnet. „Die Folge der Bewegung, welche von verschiedenen Parametern wie zum Beispiel der Viskosität oder der Dielektrizitätskonstante des Mediums abhängig ist, ist eine Frequenzverschiebung, die durch das Verhältnis von Wanderungsgeschwindigkeit zu Lichtgeschwindigkeit bestimmt wird. Hierfür wird der Laserstrahl in zwei intensitätsgleiche Strahlen geteilt, die sich dann in der Messzelle kreuzen. Dadurch bilden sich Hell-Dunkel-Interferenzmuster, welche nach dem Anlegen eines elektrischen Feldes von

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

den Teilchen durchwandert werden.“⁸ Aus dem Geschwindigkeitsvergleich wird die Schiebefrequenz erhalten, wodurch die Teilchenladung bestimmt wird. Der mathematische Zusammenhang der modifizierten Form der Laser-Doppler-Elektrophorese in der dynamischen Lichtstreuung lautet:

$$U_e = \frac{2 \varepsilon \zeta f(ka)}{3\eta} \quad (57)$$

Hier wird die Abhängigkeit zwischen Teilchenbewegung, elektrischer Feldstärke (elektrophoretische Mobilität) U_e , Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ε , Viskosität des Lösungsmittels η und dem Zetapotential ζ deutlich. Aus diesem Grund ist es, genau wie für die dynamische Lichtstreuung notwendig, die dynamische Viskosität der zu untersuchenden Lösung zu bestimmen. Die Henry-Funktion ist abhängig von der Partikelgröße und der Elektrolytkonzentration der Lösung.^[122,123]

3.2.4 Viskosimetrie

Eine weitere Bestimmung der Molmasse von Makromolekülen und der Konformation eines wasserlöslichen Polymers wie Polyacrylamid können über die Viskosimetrie erfolgen. Hierzu können verschiedene Arten von Viskosimetern verwendet werden, grundlegend werden drei Typen unterschieden: Kapillar-, Rotations-⁹ und Kugelfallviskosimeter. Messungen mit einem Kapillarviskosimeter sind einfach durchzuführen und bieten die Wiedergewinnung der Proben, weshalb es zur Anwendung dieser Methodik kam.

Diese heute weit verbreitete Messmethode, deren Grundlage das Ubbelohde-Viskosimeter darstellt, wurde 1907 von Leo Ubbelohde als Verbesserung der 1891 vorgelegten Ostwald-Kapillare entwickelt. Die Ermittlung der Viskosität ν beruht dabei auf der Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit der Lösungen durch die Kapillare. Die tatsächliche Messgröße ist die Zeit, die ein definiertes Volumen benötigt, um durch diese Kapillare zu fließen.

Für inkompressible Flüssigkeiten gilt das Gesetz von Hagen-Poiseuille:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot (p_1 - p_2) \quad \text{mit der Einheit: } \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \quad (58)$$

Dabei steht der Bruch $\frac{dV}{dt}$ für die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit durch die Kapillare, der Radius r und die Länge l beschreiben die Maße der von der Flüssigkeit zu durchquerenden Kapillare und der Term $p_1 - p_2$ die Druckdifferenz zwischen Anfang und Ende der Kapillare.

Im verwendeten Viskosimeter ist die Differenz $p_1 - p_2$ durch den hydrostatischen Druck gegeben. Damit ist sie zu der Dichte ρ der Lösung proportional und es gilt für ein gegebenes

⁸ Ausformuliert von M. Sc. Anna Pantke, geb. Kühne, in ihrer Masterarbeit.

⁹ Siehe Kapitel 3.4.

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

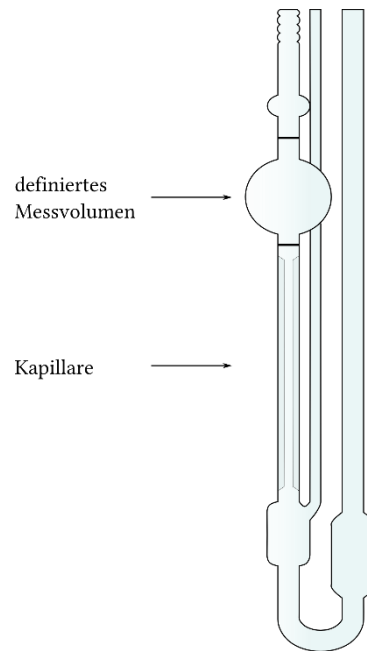


Abbildung 21 Ubbelohde-Viskosimeter bestehend aus drei miteinander verbundenen Glasröhren, von denen eines die Messkapillare einschließt und darüber liegend das definierte Messvolumen markiert

Gesamtvolumen V . Hierbei ist auch die Höhe der Flüssigkeitssäule h und die Durchlaufzeit t zwingend erforderlich:

$$v = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot h \cdot g \cdot t}{8 \cdot l \cdot V} = k \cdot t \quad \text{mit der Einheit: } \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \quad (59)$$

Die Apparatekonstante k ist von den Abmessungen des Viskosimeters abhängig und kann durch Kalibrierung mit dem Lösungsmittel, hier Wasser, bestimmt werden.

Diese Formel ist deshalb ohne weiteres gültig, da durch die Ausbildung eines hängenden Niveaus in der Kapillare die Höhe der Flüssigkeitssäule zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit als konstant betrachtet werden kann.

Polymere erhöhen bereits in geringen Konzentrationen die Viskosität einer Lösung. Diese beruht meist auf dem hydrodynamischen Strömungsverhalten kleiner, sphärischer Partikel. Weicht die Form der Teilchen in Lösung von der sphärischen Gestalt ab, ändert sich die Viskosität. Die Eigenschaften eines Polymers werden maßgeblich durch dessen Molekülgröße geprägt und können darüber kontrolliert werden.

Die dynamische Viskosität η wird aber auch durch die Art des Lösungsmittels und die Temperatur beeinflusst. Über die Viskosität können also Informationen zur Molmasse des Polymers, dessen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel, die Größe der die Polymerketten umgebenden Solvathülle und damit die Dichte der Lösung, die Kettensteifigkeit, den Trägheitsradius (die Dimension des Polymers) und die intermolekularen Wechselwirkungen der Knäule (2. Virialkoeffizient der kolligativen Eigenschaften) erhalten werden.^[124]

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

Für die Geschwindigkeit v_x , mit der die Flüssigkeit beim Durchlaufen der Kapillare gesichert wird, und den Abstand d zwischen den Seitenwänden der Kapillare ist die Viskosität η der Proportionalitätsfaktor zwischen der in der Flüssigkeit herrschenden Spannung und der Schergeschwindigkeit, die als Druck definiert werden kann:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv_x}{da} \quad (60)$$

Um das Molekulargewicht zu ermitteln ist es ausreichend, die relative Änderung der Viskosität einzubeziehen, die absolute Viskosität zu kennen ist nicht zwingend erforderlich (wird aber auch durch diese Methode zugänglich). Das Verhältnis zwischen der Viskosität der Polymerlösung η zur Viskosität des Lösungsmittels η_0 wird durch die spezifische Viskosität η_{sp} beschrieben:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (61)$$

Bei Verwendung geringer Polymerkonzentrationen entspricht die Dichte der Lösung in guter Näherung der Dichte des Lösungsmittels. Unter dieser Voraussetzung kann die spezifische Viskosität η_{sp} durch folgenden Zusammenhang berechnet werden:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (62)$$

Sie ist notwendig, um den Beitrag eines gelösten Polymers zur Viskosität der Gesamtlösung, die sogenannte reduzierte Viskosität η_{red} , ausrechnen zu können und wird durch die Konzentration c der Lösung geteilt:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (63)$$

Verschieden verdünnte PAAM-Lösungen wurden in der Ubbelohde-Kapillare gemessen und die Ergebnisse gegen die reduzierten Viskositäten aufgetragen. Durch die Extrapolation auf eine Konzentration $c = 0$ wird die Viskosität eines einzelnen Polymerknäuels in Lösung ohne Wechselwirkung untereinander bestimmt.

Der Schnittpunkt mit der y-Achse wird instrinsche Viskosität $[\eta]$ (auch Grenzviskositätszahl, Staudinger-Index) genannt und hat die Einheit g/l, weil sie das Verhältnis von Molmasse zu hydrodynamischem Volumen angibt. Aussagen zum Molekulargewicht M und der Polymerkonformation in Lösung folgen aus der empirisch erwiesenen Beziehung von Mark, Houwink, Kuhn und Sakurada:^{10[125]}

¹⁰ Diese Gleichung wird aufgrund der Entwicklung mehrerer Wissenschaftler auch nur kurz als Mark-Houwink-Gleichung genannt, ist aber auch unter dem Namen Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung bekannt. „Die Beziehung zwischen $[\eta]$ und M wurde von Hermann Staudinger empirisch bei Messungen an Cellulose und Cellulosederivaten entdeckt. Werner Kuhn begründete sie durch seine Beschreibung des statistischen Knäuels. Hermann Mark formulierte sie erstmals in dieser Form, und Roelof Houwink bestätigte ihre Gültigkeit durch Messungen verschiedener Polymere in unterschiedlichen Lösemitteln.“ (chemgapedia.de, 24.08.2016)

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = z \cdot M^f \quad (64)$$

Dabei sind z und der Exponent f ein lösungsmittel- bzw. polymerspezifischer empirischer Parameter. Der Wert der Hilfsgröße z hängt von der Molmassenverteilung ab und beträgt für diese Arbeit $z = 0,000071 = 7,1 \cdot 10^{-6}$. Der Exponent f ist ein Formfaktor und berücksichtigt die hydrodynamischen Wechselwirkungen des Polymers mit dem Lösungsmittel bzw. die Erscheinungsform des Makromoleküls in Lösung. Für ein partiell durchspültes, sphärisches Polyacrylamidknäuel beträgt $f = 0,74$. Mit den bekannten Werten kann die gemittelte Molmasse, hier das Viskositätsmittel M_η berechnet werden.

Grundsätzlich gelten alle genannten Zusammenhänge für ungeladene, ideal sphärische Polymere, die keinerlei Wechselwirkungen untereinander haben. Das Polyacrylamid ist jedoch pH-Wert-abhängig positiv oder negativ geladen. Deshalb kommt es mit steigender Konzentration zu einer deutlichen Verringerung der spezifischen Viskosität, was als Polyelektrolyteffekt bekannt ist. Denn mit abnehmender Konzentration des Polymers liegen weniger Gegenionen in Lösung vor, die die Ladungen entlang der Kette des Polymers abschirmen, wodurch sich die Moleküle gegenseitig stärker abstoßen. Dadurch verlieren die Makromoleküle ihre Knäuelform und liegen gestreckt vor. Die Viskosität wird infolgedessen so hoch, dass die Auswertung nach der beschriebenen Theorie nicht mehr möglich ist. Der Polyelektrolyteffekt kann jedoch durch Zugabe von monovalentem Fremdsalz unterdrückt werden. Die Gegenionen gleichen die Ladungen entlang der Polymerkette aus und die Makromoleküle ziehen sich erneut in die sphärische Konformation des Polymers zusammen. In dieser Arbeit wurde Natriumchlorid eingesetzt. Die Viskosität sinkt mit steigender Salzkonzentration und nähert sich einem Grenzwert an, der je nach Polymer verschieden ist. In dieser Arbeit wurde eine Konzentration von 1,0 M NaCl eingesetzt, der bereits als hoch anzusehen ist und für viele Polymere im Bereich des Grenzwerts liegt.^[126] Die Viskosität ist somit eine Funktion der Ionenstärke der Lösung.

3.2.5 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Form der Größenausschlusschromatographie und dient häufig zur Auftrennung von Lösungen verschieden großer Moleküle wie z. B. synthetische Polymere.

Dies geschieht über pulverförmige, mit Lösungsmittel gequollene Gelkompartimente definierter Größe. So haben die Gelkügelchen selbst einen etwa 6-10 μm Durchmesser und eine definierte Porengröße, durch die die zu untersuchenden Partikel in die Gelkügelchen eindringen können. Nur Moleküle, die klein genug sind, dringen in die makroporöse stationäre Phase ein, große Teilchen durchfließen zwischen den Gelpartikeln das sogenannte äußere Volumen und besitzen daher eine höhere Mobilität als die kleinen. In den Poren bewegen sich die verbleibenden Moleküle durch Diffusion umher und verweilen daher einige Zeit im Säulenmaterial. Ihre Elution wird daher verzögert. Mittelgroße Teilchen können die

3 Methoden und deren Auswertung

3.2 Polymeranalytik

Poren nicht so tief infiltrieren. Sie wandern daher langsamer als die großen und schneller als die kleinen Moleküle. Da das innere Gelvolumen für die Polymermoleküle in verschiedenem Maße zugänglich ist, kommt die Auftrennung zustande. Die Bestimmung der Molmassen der einzelnen Fraktionen erfolgt durch Vergleich mit Kalibriersubstanzen.

Grundsätzlich wird die zu untersuchende Polymerprobe als ca. 0,5%-ige Lösung auf die Kolonne gegeben und mit einem steten Strom von Lösungsmittel bei einem Druck von bis zu $p = 10$ bar eluiert. In dieser Arbeit wurden drei Säulen PSS Novemax's mit den Porengrößen von 2×300 Ångström und 1×100 Ångström eingesetzt.

Die stationäre Phase wird je nach verwendetem Lösungsmittel ausgewählt. Bei organisch gelösten Substanzen werden entweder vernetzte Polystyrole oder auch poröses Glas verwendet. Bei in Wasser gelösten Stoffen können vernetzte Dextrane, Polyacrylamide oder Zellulose eingesetzt werden. Zu beachten ist, dass das Analysat keine adsorbativen Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial hat, um eine effektive Trennung der Molmassenverteilung zu erreichen.

Während der Messung werden die Elutionsvolumina der Partikel vom Detektor aufgefangen und in einem Elutionschromatogramm zusammengefasst. Verständlicherweise spiegeln die Peaks nicht konkret die Molekülmasse wider, sondern hängen vielmehr vom hydrodynamischen Volumen der gelösten Substanzen ab. Es gibt verschiedene Detektortypen bei der Gelpermeationschromatographie. Entweder werden die Elutionsvolumina über ihren Brechungsindex, mittels UV-Spektroskopie oder (seltener) über IR-Spektroskopie ausgewertet. (Über IR-Spektroskopie kann die Bestimmung von Copolymerzusammensetzungen durch selektive Detektion von funktionellen Gruppen erfolgen.) In dieser Arbeit wurde ein RI- (englisch: *refractice index*) Detektor verwendet, also eine Auswertung über den Brechungsindex durchgeführt.

Diese Art Detektoren sind universell einsetzbar und detektieren jede Änderung des Brechungsindex der ankommenden Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel. Dabei ist die Detektorempfindlichkeit geringer als beispielsweise bei UV-Absorptionsdetektoren.^[127] RI-Detektoren zeigen ein lineares Antwortverhalten über einen Konzentrationsbereich, der etwa vier Zehnerpotenzen umfasst.^[128]

Der RI-Detektor besteht aus einer zweigeteilten Messzelle, die in einer Kammer die Analysesubstanz enthält und in einer zweiten das reine Lösungsmittel. Durch einen Spalt trifft Licht durch beide Kammern auf einen Photodetektor. Zur Bestimmung der Referenz wird der Spalt der Photozelle maximal durchleuchtet, wenn nur die mobile Referenzphase enthalten ist. Ändert sich während der Messung des Eluats der Brechungsindex, z. B. durch Einfüllen der Probensubstanz in die Messzelle, trifft der Lichtstrahl nicht mehr genau die Spaltöffnung, wodurch sich die Amplitude des Signals der Photozelle verringert und sich über zuvor kalibrierte Werte die Konzentration oder die Partikelgröße berechnen lässt. Dabei ist

3 Methoden und deren Auswertung

3.3 Kapselherstellung

es wichtig, einen konstanten Temperaturbereich einzuhalten, da der Brechungsindex von Flüssigkeiten temperaturabhängig ist.

Zeitgemäße Geräte bieten die Verknüpfung verschiedener Detektionsmethoden (multiple Detektion), die auch Informationen über die Form der Makromoleküle ausgibt. Beispielsweise werden Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen kombiniert. Damit sind absolute Molmassen, die intrinsische Viskosität sowie Informationen zu Verzweigungen und Copolymerisationszuständen ermittelbar.

3.3 Kapselherstellung

Die Herstellung der Polyacrylamidmembran erfolgt über die Grenzflächenpolymerisation zwischen der Öl- und der Wasserphase. Hierzu wird die Wasserphase in einer Hamiltonspritze aufgezogen und im *Pendant-Drop*-Tensiometer, siehe Seite 69, befestigt bzw. für die elektrophoretischen Experimente manuell bedient. Die genaue Beschreibung des chemischen Prozesses der Membranbildung ist im Kapitel 2.2 nachzulesen.

Am *Pendant-Drop*-Tensiometer beträgt die Größe des Tropfens stets 7,5 μl , der in die Ölphase aus *p*-Xylol und ggf. dem Vernetzer über den automatischen Dispenser exakt eingespritzt wird. Je nach Experiment werden unterschiedliche Gelierungszeiten abgewartet und daraufhin mit der Messung der Tropfendeformation im elektrischen Feld begonnen. Um genaue Auswertungen über die Konturanalyse zu erhalten ist es wichtig, möglichst große hängende Tropfen bzw. Kapseln zu erzeugen. Die Einwirkung der elektrischen Feldstärke darf jedoch nicht zum Abriss der Kapsel führen und so wurde für die Messungen die optimale Tropfengröße von 7,5 μl ermittelt.

Die nicht immobilisierten Kapseln werden mit demselben Kanüledurchmesser erzeugt, allerdings nicht mit Hilfe des Autodispensers, sondern manuell. Dadurch ist der Kapseldurchmesser wesentlich kleiner und polydispers. Es wurde ein Mittelwert bestimmt, um die Kapselgröße anzugeben.

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

Die Rheologie ist die Lehre des Fließens - sie beschäftigt sich mit dem Verformungs- und Fließverhalten von Materie und zieht dafür Gesetze der Physik, Chemie und Polymerwissenschaften heran. Beschrieben wird damit der Zusammenhang zwischen der äußeren Belastung und dem inneren Spannungszustand einer Substanz und dem daraus resultierenden Deformations- oder Fließcharakter. Je nach Deformationsart wird zwischen Dehnung, Scherung, Torsion oder Kompression unterschieden. Im Rahmen der Untersuchung von

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

Grenzflächenfilmen und Mikrokapseln werden in der vorliegenden Arbeit die Scherung und die Dehnung betrachtet.

Die Scherung beschreibt die Deformation mit unveränderter Flächen- bzw. Volumengröße der Probensubstanz. Der Schermodul G stellt die Proportionalität zwischen der Schubspannung σ_s und der Deformation γ der Substanz bei konstantem Volumen her:

$$G = \frac{\sigma_s}{\gamma} \quad (65)$$

Der Elastizitätsmodul E_S berücksichtigt die Flächen- bzw. Volumengröße der Probe und stellt die Proportionalität zwischen der der Schubspannung σ_s und der Dehnung ι des Materials bei Volumenänderungen her:^[129]

$$E_S = \frac{\sigma_s}{\iota} \quad (66)$$

Der systematische Zusammenhang beider Proportionalitätsfaktoren besteht wie folgt:

$$E_S = 2 \cdot G(1 + \nu) \quad \text{bzw.} \quad E_S = 2 \mu'(\nu + 1) \quad (67)$$

Die Poissonzahl ν beschreibt das Verhältnis von Quer- zur Längsdehnung und liegt theoretisch in einem Wertebereich zwischen $-0,5 \leq \nu \leq 0,5$.^[130] Dieser auch Querkontraktionszahl genannte Parameter unterscheidet dabei zwischen einer Querkontraktion bei Längsdehnung (negative Werte) und einer Querdehnung bei Längsdehnung (positive Werte) der Probe. Letzteres ist eher selten, aber bei einigen Polymeren zu erwarten.^[131]

Die Grundlagen der Rheologie werden mit dem Zwei-Platten-Modell beschrieben, siehe Abbildung 22:

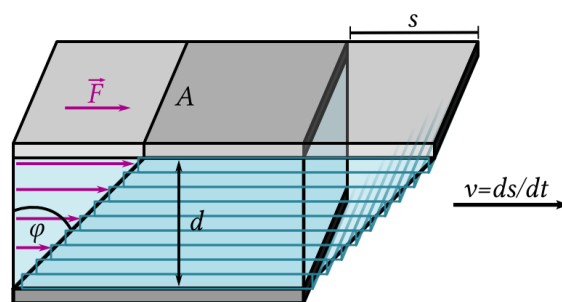


Abbildung 22 Flüssigkeit unter Kräfteinwirkung im Spalt des Zwei-Platten-Modells für rheologische Scherversuche

Darin wird die obere Scherfläche A durch Einwirkung der Scherkraft \vec{F} bewegt und die resultierende Schergeschwindigkeit v gemessen. Die untere Platte ist unbeweglich. Die zwischen den beiden modellhaft beschriebenen Platten mit dem Abstand d befindliche Flüssigkeit wird geschert. Das Modell gilt nur, wenn die Voraussetzungen erfüllt sind, dass

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

die Probe Wandhaftung besitzt und laminare Fließbedingungen vorherrschen, also für Schichtenströmungen ohne Wirbelbildung und nicht für turbulente Strömungen.

Die Schubspannung σ_S ergibt sich dabei aus der Verschiebungskraft F der Flächengröße A :

$$\sigma_S = \frac{F}{A} \quad (68)$$

Die Deformation γ resultiert aus der Strecke s normiert auf den Abstand d der beiden Platten:

$$\gamma = \frac{s}{d} \quad (69)$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ wird in Abhängigkeit der Zeit aus der ersten Ableitung der Deformation bestimmt:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dd} \quad \text{mit} \quad v = \frac{ds}{dt} \quad (70)$$

Schon 1676 hat Robert Hooke die elastische Verformung von Festkörpern beschrieben und publizierte 1678, dass sich die Deformation eines Körpers proportional zur auf ihn einwirkenden Kraft verhält. Der Proportionalitätsfaktor dieses linear-elastischen Verhaltens ist der Schubmodul G . Das Hooke'sche Gesetz entspricht dem sogenannten Federmodell und verdeutlicht die sprunghafte Deformation und deren lineare Zunahme der Probe bei externer Krafteinwirkung. Im zweidimensionalen System gilt der Schubmodul μ zur besseren Unterscheidung:

$$\sigma_S = G \cdot \gamma \quad \text{bzw.} \quad \sigma_S = \mu \cdot \gamma \quad (71)$$

Die nicht-lineare Elastizität wird mit der Viskoelastizität beschrieben, bei der teilweise elastisches und teilweise viskoses Materialverhalten berücksichtigt wird. Die Substanz besitzt in einem solchen Fall einen begrenzt reversiblen (festkörperartigen) und einen unbegrenzt irreversiblen (flüssigkeitsartigen) Deformationsanteil.

Der rein viskose Anteil des Deformationsverhaltens von Flüssigkeiten wurde 1687 von Isaac Newton in „Mathematische Prinzipien der Naturphilosophie“ („*Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*“) postuliert. Das Newton'sche Gesetz entspricht dem Modell eines Dämpfers und beschreibt damit, dass eine Substanz unter externer Krafteinwirkung zu fließen beginnt, wobei die Scherrate proportional zur einwirkenden Kraft ist. Der Proportionalitätsfaktor dieses linear-viskoses Verhaltens ist die Viskosität η und die Kraftübertragung erfolgt zeitverzögert:

$$\sigma_S = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (72)$$

Um das viskoelastische Verhalten von Materialien zu beschreiben, wurden die Modelle von Hooke und Newton kombiniert. Das Kelvin-Vogt-Modell gilt für viskoelastische Festkörper und das Maxwell-Modell für viskoelastische Flüssigkeiten.

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

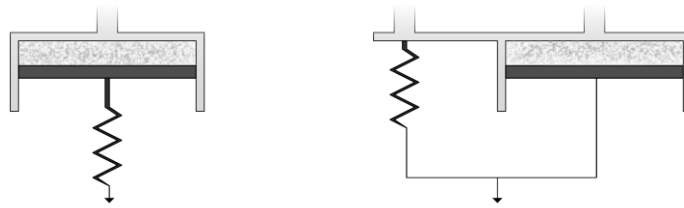


Abbildung 23 Feder- und Dämpfermodelle des Maxwell- (links) und des Kelvin-Voigt-Modells (rechts) zum Verständnis viskoelastischen Materialverhaltens

Viskoelastische Festkörper werden über parallele Feder- und Dämpfereinheiten beschrieben, weil die externe mechanische Belastung zu einer zeitverzögerten Deformation (gedämpfte Federauslenkung) führt und die Rückdeformation bei Entlastung vollständig erfolgen kann. Bei viskoelastischen Flüssigkeiten hingegen kommt es bei Einwirkung einer externen Belastung zur sofortigen Deformation (Federauslenkung) und die zeitlich verzögerte Auslenkung des Dämpferelements stellt die im Nachhinein irreversible Verformung nach Beendigung der Kraftübertragung dar. Beim Maxwell-Modell gilt demnach die Annahme, dass die Schubspannung für beide Komponenten gleich ist ($\sigma_S = \sigma_{S \text{ viskos}} + \sigma_{S \text{ elastisch}}$) und sich die Gesamtdeformation als Summe ($\gamma = \gamma_{\text{viskos}} + \gamma_{\text{elastisch}}$) daraus ergibt:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma_S}{\eta} + \frac{\dot{\sigma}_S}{G} \quad (73)$$

Neben den vorgestellten gibt es weitere Modelle zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften verschiedener Substanzen, die sowohl im linearen als auch außerhalb des linearen viskoelastischen (LVE-) Bereichs angewendet werden können, wie z. B. das Giesekus-Modell.^[132,133]

Methodisch werden viskoelastische Substanzen in der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) über Oszillationsversuche untersucht. Dadurch wird der Zusammenhang des Schermoduls mit der Gelierzeit, der Membrandeformation und der Oszillationsfrequenz deutlich.

W. Philippoff und Robert Karl Eisenschitz wendeten 1933 erstmals periodische Oszillationsmessungen mit wissenschaftlichen Absichten an. Im Jahr 1939 begannen H. Roelig, A. P. Aleksandrov und Y. S. Lazurkin Geräte zu entwickeln, die harmonisch schwingende Kraftwirkungen erzeugen.^[134]

Heutzutage ist es möglich, die übertragenen Kräfte mit einer sehr hohen Genauigkeit im Bereich von μN zu bestimmen. Auf diese Weise können die Eigenschaften von dünnen, zweidimensionalen Netzwerken analysiert werden. Dabei werden die Messungen per Computer über eine zugehörige Software sowohl gesteuert als auch über mathematische Modelle berechnet und ausgewertet. Die Schermoduln eines zweidimensionalen Netzwerks werden als Speicher- und Verlustmodul μ' und μ'' wiedergegeben. (Im Falle von dreidimensionalen Systemen werden sie als G' und G'' bezeichnet.) Der Speichermodul

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

beschreibt die elastischen und der Verlustmodul die viskosen Eigenschaften eines Netzwerks mit dem Elastizitätsmodul E_s (auch: Young-Modul, nach Thomas Young (1773-1829) benannt). Dabei beschreibt der Speichermodul die während der Schereinwirkung im Probenmaterial gespeicherten Deformationsenergie, die zur vollständigen Rückdeformation des Netzwerks nach einem Belastungs-/Entlastungszyklus genutzt werden kann, um reversibles, also elastisches Verhalten zu zeigen. Der Verlustmodul hingegen gibt die verbrauchte Deformationsenergie des Probenmaterials im Scherprozess an. Dieser Teil der Energie geht aufgrund von sogenannten Relativbewegungen innerhalb der Probe irreversibel verloren, wird also an die Umgebung abgegeben. Ursachen dafür sind auftretendes (teilweises oder vollständiges, auch viskoelastisches) Fließverhalten der Substanz durch Reibungsprozesse zwischen den Molekülen, Partikeln oder größeren Domänen oder Kristallen der Überstruktur. Im Belastungs-/Entlastungszyklus dissipiert Reibungswärme: die Probe zeigt viskoses Verhalten.

Die in dieser Arbeit verwendeten Rheometer werden über die Vorgabe der Scherrate $\dot{\gamma}$ oder der Deformation γ gesteuert. Es gibt alternativ die Möglichkeit zur Vorgabe der Schubspannung σ_s .

3.4.1 Zweidimensionale Scherrheometrie

Die scherrheologischen Eigenschaften des Netzwerks einer zweidimensional erzeugten, planaren Membran werden während und nach ihrer Entstehung in der ebenen Grenzphase ermittelt. Hierzu wird das *Discovery Hybrid Rheometer DHR-3* der Firma TA Instruments eingesetzt, das für die vorgesehenen Untersuchungen einen *Double-Wall-Ring* mit einer Platin-Iridium-Legierung vorsieht. Die Messgeometrie ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

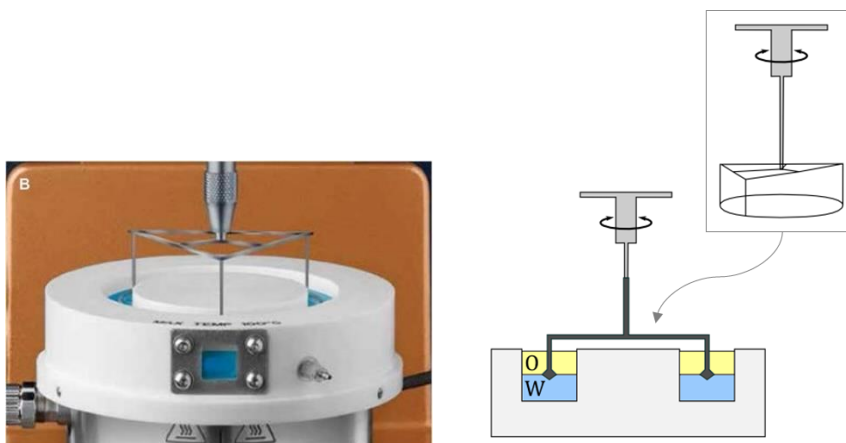


Abbildung 24 Fotografie und schematische Darstellung der Messgeometrie *Double-Wall-Ring* im Rheometer DHR-3 von TA Instruments

Im Ringkanal des Teflonbechers wird zuerst die Phase mit der höheren Dichte eingefüllt, in diesem Fall die wässrige Phase, wobei ein Volumen von ca. 20 ml benötigt wird. Der Platinring

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

wird zentral in die Oberfläche gesetzt und bis zur Hälfte des Diamantschliffs eingetaucht. Daraufhin wird die Ölphase auf die Oberfläche und damit über den Ring geschichtet; langsam, sodass keine Verwirbelungen entstehen und Bläschen vermieden werden. Über die Software wird die Messung schnellstmöglich gestartet, da die Grenzphasenpolymerisation sofort mit Beginn der Übersichtung der Phasen einsetzt.

Der *Double-Wall-Ring* wird für die Oszillationstests innerhalb der Membranebene wiederholt sinusförmig auf die vorgegebene Deformation γ_0 ausgelenkt:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (74)$$

Die Höhe und die Phasenverschiebung des Drehmoments werden detektiert und daraus die zweidimensionalen Speicher- μ' und Verlustmoduln μ'' des Systems berechnet.

Zur vollständigen Charakterisierung der Membran werden nacheinander verschiedene Messungen am selben Netzwerk vorgenommen.

Als erstes wird im *Time-Sweep-Experiment* die Diffusionskinetik der Moleküle an die Grenzfläche und die Bildungskinetik der Membran in direkter Abhängigkeit mit der Zeit aufgenommen. Überkreuzen sich die Messkurven von Speicher- μ' und Verlustmodul μ'' , woraufhin der Speichermodul oberhalb des Verlustmoduls ein Plateau ausbildet, steht der Sol-Gel-Übergang fest. Dieser sogenannte Gelpunkt zeigt den Zeitpunkt an, zu dem das Netzwerk in einem festkörperartigen Zustand vorliegt. Die Plateaus weisen vor, dass der Strukturaufbauprozess abgeschlossen ist. Eventuell auftretende Strukturabbauprozesse können ebenso erkannt werden, sofern der Speichermodul wieder unterhalb des Verlustmoduls fallen sollte.

Für die bestmögliche Durchführung dieses Zeittests wird im Gerät ein konstanter Wert für die Kreisfrequenz ω und die höchstmögliche Deformation γ_0 eingestellt, die im *Strain-Sweep-Experiment* ermittelt werden kann. Es ist also ratsam, nach dem ersten Zeittest diesen Amplitudentest (auch: Deformationstest) zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs γ_L durchzuführen. Das Netzwerk wird bei immer größerer Schwingungsamplitude in einem Bereich von 0,001 – 100% deformiert und die resultierenden Schermoduln μ' und μ'' beobachtet. Verlaufen die Speicher- und Verlustmoduln konstant in ihren Plateaus, zeigen sie damit linear-unabhängiges Verhalten von der immer stärker agierenden Deformation. Erst die abfallenden oder ansteigenden Kurvenverläufe zeigen deutliche Strukturab- oder (Wieder)-Aufbauprozesse oder ein Überkreuzen der Kurven den Netzwerkbruch und damit das Verlassen des LVE-Bereichs an. Zum Ausschluss nachfolgend auftretender nicht-linearer Effekte in der Grenzphase, die nicht mehr den o. g. rheologischen Modellvorstellungen entsprechen, ist die Kenntnis der maximal anlegbaren Deformation für weitere Messungen entscheidend, siehe Kapitel 6.2.3 ab Seite 115.

Nachdem ersten Ermitteln der probenspezifischen Begrenzungen der einzelnen Tests, folgen nun die zu vergleichenden Probenuntersuchungen, die immer mit einem Zeittest anfangen.

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

Nach dem Zeittest folgt das *Frequency-Sweep-Experiment*, aus dem Rückschlüsse auf die Dynamik des Membransystems geschlossen werden können. Dies geschieht, indem bei einer konstanten Amplitude ein Frequenzspektrum der Kreisfrequenz ω angelegt und das System auf sein Relaxationsverhalten untersucht wird. Die Frequenz ist der inverse Wert der Zeit, weshalb so das zeitabhängige Deformationsverhalten untersucht wird. Die Relaxationszeit gibt damit das Aufbrechen von Knotenpunkten und deren Neubildung im Netzwerk an und es können Aussagen zur Art der Vernetzung getroffen werden. Erkennbar ist dies wieder an einem Überkreuzen der Messkurven, das jedoch nur bei temporären Netzwerken in Erscheinung tritt. Bei elastischen Membranen schneiden sich die Kurvenverläufe nicht, weil die reversible Aufnahme der Deformationsenergie unabhängig von der Zeit zwischen zwei Auslenkungen ist und eindeutige Plateaus entstehen, die eine auf chemische Bindungen basierende Vernetzung anzeigen, siehe Kapitel 6.2.1 ab Seite 106.

Um apparente Relaxationsprozesse des Netzwerks sowohl im Langzeit- als auch im Kurzzeitverhalten festzustellen, wird in einem breiten Schwingungsbereich von $\omega = 0,001 - 100 \text{ rad/s}$ gemessen siehe Kapitel 6.2.2 ab Seite 113. So kann sowohl langsames als auch sehr schnelles Relaxieren erfasst werden. Zusätzlich kann auf diese Weise verhindert werden, dass es zu Messartefakten durch Trägheitseffekte oder die begrenzte Empfindlichkeit des Rheometers kommt.^[134]

3.4.2 Simulatorische Elastometrie

Eine numerische Methode, Eigenschaften über die Membran zu erhalten, ist von der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Jan Kierfeld an der TU Dortmund entwickelt worden. Sie stellt die Vergleichbarkeit von elastischen Eigenschaften einer Membran zwischen der runden Kapsel und der rheologischen Ergebnisse in der zweidimensionalen Ebene her, s. Kapitel 3.4.2.

Basierend auf der Methode der Tropfenkonturanalyse, die nur an flüssig/flüssig- und flüssig/gasförmig-Grenzflächen gilt, wurde eine Theorie aufgestellt, die auf elastische Kapselmembranen anwendbar ist. Aufgrund der Analyse der Kapselform und der Faltenbildung der Kapselhülle können die elastischen Eigenschaften der Membran ermittelt werden, wie beispielsweise der Youngmodul Y_{2D} , also die Widerstandskraft der Membran gegen Dehnung, und die Poissonzahl ν_{2D} , die die laterale Kontraktion der Membran beschreibt. Durch Anpassen der Parameter wird eine theoretisch ermittelte Kontur an die tatsächliche Kapsel angefitet und die elastischen Eigenschaften berechnet.

Zur Bestimmung der Biegesteifigkeit χ wird eine Kombination aus der Konturanalyse und einer Untersuchung der Faltenbildung herangezogen, weil diese nicht direkt aus dem theoretischen Anfiten der Kontur resultieren kann. Die Faltenbildung selbst wird untersucht, indem das Volumen der Kapsel in regelmäßigen Zeitintervallen reduziert und wieder aufgefüllt wird und daraus die Wellenlänge der Falten bestimmt werden kann. Für die Analyse werden Videoaufnahmen aus dem *Pendant-Drop-Tensiometer* der Kapseln herangezogen. Die

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

Volumenreduktion der Kapseln wurde viermal nacheinander vorgenommen und der Kapsel mit einer Geschwindigkeit von mit 0,5 $\mu\text{l/s}$ von ihren ursprünglich 7,5 μl zuerst 3 μl , danach 4 μl , beim dritten und vierten Mal 5 μl entzogen und diese jeweils erneut eingefüllt.

3.4.2.1 Elastische Eigenschaften

In der theoretischen Ausgangssituation wird ein Tropfen (oder auch eine Gasblase) von einer elastischen Membran umschlossen und hängt an einer Kanüle mit dem Außendurchmesser $\varnothing = 0,91 \text{ mm}$ (entspricht: $2 \cdot r$). Das Modell wird auf die axialsymmetrische Kapselform im Gleichgewicht zwischen der isotropischen Grenzflächenspannung σ und der Gravitation g übertragen, wie sie von Young und Laplace für Tropfenformen beschrieben wurde, siehe Gleichung 83, Seite 70. Da die Membran an der flüssig/flüssig-Grenzfläche entstanden ist, wird eine nahezu ideale Form angenommen. Aufgrund der Gravitation wird diese nahezu sphärische Kapsel in die Form einer Träne gezogen, noch bevor die Deformationsvorgänge stattgefunden haben, siehe Abbildung 25. Diese Vordeformation γ wird mit Hilfe der meridionalen und der ringförmigen Dehnungsverhältnisse angegeben:

$$\gamma_s = \frac{ds}{ds_0} \quad \text{und} \quad \gamma_\phi = \frac{r}{r_0} \quad (75)$$

und über das Hook'sche Gesetz für elastische Deformationen auf die Ringdeformation übertragen:

$$\tau_s = \frac{Y_{2D}}{1-\nu_{2D}^2} \frac{1}{\lambda_\phi} [(\gamma_s - 1) + \nu_{2D}(\gamma_\phi - 1)] + \sigma \quad (76)$$

Dieser Zusammenhang enthält den zweidimensionalen Youngmodul E_S , die auf dem dreidimensionalen Youngmodul Y_{3D} und der Membrandicke h wie folgt basiert:

$$E_S = Y_{3D} \cdot h \quad (77)$$

Ebenso ist die Poissonzahl ν_{2D} enthalten, die in dem definierten Bereich $-1 \leq \nu_{2D} \leq 1$ liegt, während sie in der dreidimensionalen Bulkphase zwischen $-1 \leq \nu_{2D} \leq 0,5$ liegt.

So gilt für die Ringspannung τ_ϕ :

$$0 = -\frac{\cos \psi}{r} \tau_\phi + \frac{1}{2} \frac{dr \tau_s}{ds} \quad (78)$$

sowie:

$$p - \Delta \rho g r = r_{A\phi} \tau_\phi + r_{As} \tau_s \quad (79)$$

Für die Auswertung werden die Gleichungen numerisch unter Berücksichtigung des Kapselradius und des inneren Durchmessers der Nadel gelöst. Die Randbedingungen bestimmen die Kapselform und damit auch das Volumen V , siehe Abbildung 25:

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

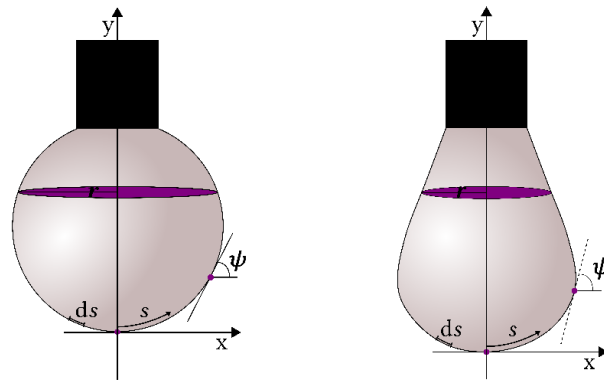


Abbildung 25 Schematische Darstellung der simulatorischen Bestimmung der elastischen Eigenschaften einer Kapsel nach der Theorie von Prof. Dr. Kierfeld

3.4.2.2 Faltenanalyse

Wird das Kapselvolumen reduziert, entstehen aufgrund der Ringspannung Falten in der Membran und zwar im Bereich höheren Drucks, da dieser dann abnimmt. Bei ausgeprägter Faltenbildung sinkt die Ringspannung auf $\tau_\phi = 0$ und ist damit vollkommen relaxiert, also spannungsfrei. Dies gilt nur für Membranen mit geringem Biegemodul χ , da bei höheren Moduln keine Faltenbildung stattfindet.

Durch die Simulation der Kapselform kann auch der Bereich vorhergesagt werden, in dem die Falten entstehen. Deren Wellenlänge und Amplitude hängen von der Biegesteifigkeit χ der Membran ab und müssen berechnet werden. Der gefaltete Bereich der Membran ist in beide Richtungen, senkrecht und umlaufend, konstant gekrümmt, wodurch eine homogen verteilte Spannung mit $\tau_s \geq 0$ und ohne Faltenbildung mit $\tau_\phi \leq 0$ angenommen werden kann. Aus beiden Beiträgen wird die Wellenlänge λ , also die Faltenbreite ermittelt. Für die Dehnungsenergie H_s bei der Faltenbildung gilt:

$$H_s = \int ds dt \{ \tau_s t_s + \tau_s t_s \} \quad (80)$$

Nach einigen Umformungen entsteht der Zusammenhang für die Berechnung der Wellenlänge:

$$\lambda = \left(\frac{16\pi^2 \chi l^2}{\tau_s + \chi l^2 / \pi^2 r_A^4} \right)^{1/4} \approx \left(\frac{16\pi^2 \chi l^2}{\tau_s} \right)^{1/4} \quad (81)$$

Die letzte Approximation basiert auf der experimentellen Beobachtung, dass der Krümmungsradius sehr viel größer ist als die Wellenlänge selbst, $r_A \gg \lambda$, siehe Abbildung 26:

3 Methoden und deren Auswertung

3.4 Grenzflächenrheologie der Membran

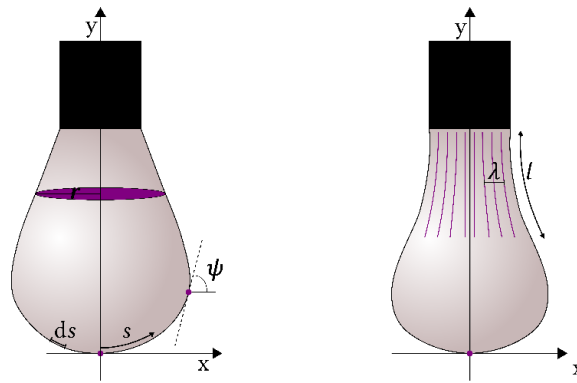


Abbildung 26 Schematische Darstellung der Faltenanalyse der Membran einer hängenden Kapsel nach der Theorie von Prof. Dr. Kierfeld

3.4.2.3 Simulatorische Konturanpassung

Für die Anpassung der genannten Theorie an die tatsächliche Kapselkontur werden drei Schritte vorgenommen, um die Eigenschaften der Membran zu berechnen.

Die klassische Young-Laplace-Gleichung, siehe Gleichung 83, Seite 70, wird an die undeformierte Kapsel angelegt, um die Grenzflächenspannung σ und den inneren Druck p der Kapsel zu erhalten.

Dann wird die Kapselform mithilfe der Gleichungen 78 und 79 in verschiedenen Stadien der Volumenänderung ausgewertet.

Im letzten Schritt wird die Wellenlänge λ aus der Mitte des Faltenbereichs aus den Videoaufnahmen extrahiert, wobei die Länge l der Falten und der Wert τ_s berechnet werden.

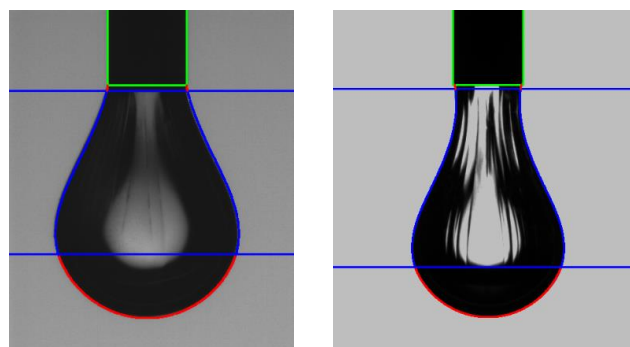


Abbildung 27 Computergestützter Konturfit für die Faltenanalyse der Kapselmembran¹¹

Die Ergebnisse dieser theoretischen Bestimmung verschiedener rheologischer Parameter der Kapselmembran werden über den physikalischen Zusammenhang 67 Seite 54 mit den gemessenen Werten aus der zweidimensionalen Scherrheologie verglichen: $E_s = 2 \mu'(\nu + 1)$.

Hierzu ist es wichtig, den elastischen Anteil μ' des dreidimensionalen Schermoduls E^* (Young-Modul oder Elastizitätskoeffizient) in die Gleichung einzusetzen, um den

¹¹ Abbildungen und Bearbeitung von M. Sc. Jonas Hegemann.

3 Methoden und deren Auswertung

3.5 Mikroskopie der Membranen

zweidimensionalen Elastizitätsmodul E_S mit der computersimulierten Elastometrie gegenüberstellen zu können.

3.5 Mikroskopie der Membranen

Die Beschaffenheit der Oberfläche und die Auswirkungen der beiden verschiedenen elektrischen Felder auf die Kapseln werden mit unterschiedlichen Methoden untersucht, die im Folgenden vorgestellt werden.

3.5.1 Lichtmikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Beobachtung (griechisch: *micron* = klein, *skopein* = etwas ansehen) des elektrophoretischen Bewegungsverhaltens wurden das *KEYENCE Digital Microscope System* (Seriennummer AD210071) und eine Digitalkamera (Canon EOS 110D) verwendet.

Die Lichtmikroskopie fand ihren Ursprung bereits bei im alten Rom, wo mit Wasser gefüllte Glasschalen zur Vergrößerung eingesetzt wurden. Tatsächliche Linsen wurden ab dem 16. Jh. eingesetzt, als die ersten zusammengesetzten Mikroskope unabhängig voneinander von dem niederländischen Brillenschleifer Hans Janssen und seinem Sohn Zacharias Janssen sowie von Galileo Galilei erfunden wurden. Im 17. und 18. Jahrhundert entwickelten Christiaan Huygens, Robert Hooke und Antoni van Leeuwenhoek die ersten zusammengesetzten Mikroskope aus mehreren Linsen, die als Okularsystem funktionierten, aus denen die heutigen Mikroskope entstanden sind. Insgesamt vergingen etwa 160 Jahre, bis Okularsysteme aus mehreren Linsen die Genauigkeit von einfachen Mikroskopen erreichten. Die physikalischen Zusammenhänge, die den Aufbau heutiger Mikroskope eingrenzen, sind um 1873 von Ernst Abbe aufgestellt worden. Denn die Auflösung der Bilder hängt maßgeblich von der Beugungsgrenze ab, die den minimalen Objektstand definiert, den zwei Strukturen mindestens haben müssen, um noch als getrennte Bildstrukturen wahrgenommen zu werden, z. B. Gitterlinien. Dies wird auch als Abbe-Limit d bezeichnet. Darüber hinaus werden die optischen Nahfelder nicht mehr durch das Linsensystem übertragen, sondern in den umliegenden freien Raum „gebeugt“. Nur die supraauflösende Mikroskopie (englisch: *superresolution microscopy*) ermöglicht mit neueren Systemen eine Überschreitung der Beugungsgrenze. Es handelt sich dabei entweder um Fluoreszenzmikroskopiemethoden oder um ein optisches Rasternahfeldmikroskop.

Das Abbe-Limit d steht in folgendem physikalischen Zusammenhang mit dem Auflösungsvermögen Z :

$$\frac{1}{Z} = d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \beta} \quad (82)$$

3 Methoden und deren Auswertung

3.5 Mikroskopie der Membranen

mit: λ = Wellenlänge des Lichts, n = Brechungsindex des Mediums zwischen Objekt und Objektiv (Luft oder eine Flüssigkeit), β = der halbe Öffnungswinkel des Objektivs.

Das grundsätzliche Funktionsprinzip ist bei Lichtmikroskopen verschiedenster Art immer dasselbe. Es gibt eine Vielzahl lichtmikroskopischer Methoden - hier wird ausschließlich das Prinzip der Durchlichtmikroskopie beschrieben, da dies zur Anwendung kam, wobei das optische Licht durch die Messzelle hindurch gestrahlt wurde. Um über die physiologischen Begrenzungen des menschlichen Sehvermögens hinaus Details wahrnehmen zu können, ist eine Vergrößerung dieser notwendig. Dies gelingt, indem der begrenzte Brechkraftbereich des Auges und die auftretenden Aberrationen¹² mithilfe des mehrfachen Linsensystems überwunden werden. So wird das Objekt vergrößert abgebildet und erscheint mit einer größeren Nähe zum Betrachter. Hierzu wird das durch das Objekt kommende Licht durch das Objektiv und das Okular optisch abgebildet. Es wird also ein reelles Zwischenbild erzeugt, dessen Vergrößerung aus dem Produkt der Objektiv- und der Okularvergrößerung resultiert, siehe Abbildung 28.

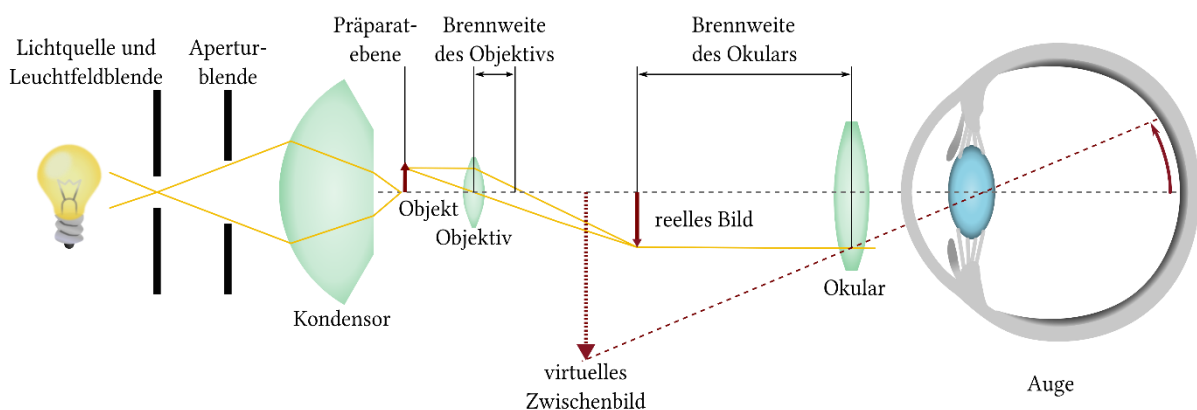


Abbildung 28 Strahlengang im Durchlichtmikroskop und Erzeugung des Objektbildes im Auge

Für verschiedene Vergrößerungen können an den meisten Lichtmikroskopen die Objektive anwendungsorientiert gewechselt werden. Der Tubus ist zudem höhenverstellbar, sodass die Fokussierung leicht darüber erfolgen kann, um das Bild scharf zu sehen.

3.5.2 Elektronenmikroskopie: REM, TEM

Bereits im Jahr 1930 hat Louis de Broglie bemerkt, dass sich Elektronen wie Wellen verhalten und mithilfe von Elektronenstrahlung ähnlich wie mit Licht mikroskopische Abbildungen erzeugt werden können. Die Wellenlänge eines Elektrons hängt sowohl von seiner Geschwindigkeit als auch von seinem Impuls ab.

Das erste Elektronenmikroskop wurde von Max Knoll und Ernst A. F. Ruska entwickelt, wobei Ruska 1986 den Nobelpreis dafür erhielt. Elektronenmikroskope müssen über ein (Ultra-)

¹² Die sphärische Aberration ist ein Schärfefehler. Die Strahlung läuft nach dem Durchtritt durch die Linse nicht in derselben Schnittweite zusammen, d.h. die gebrochenen Strahlen kreuzen sich nicht im selben Punkt.

3 Methoden und deren Auswertung

3.5 Mikroskopie der Membranen

Hochvakuum von 10^{-7} bar evakuiert werden, um die in Gasen oder Luft sehr stark streuenden Elektronen in den vorgesehenen optischen Wegen zu halten und Ablenkungen durch Stöße mit Gasmolekülen zu verhindern. Es handelt sich dabei um die teilweise inelastisch auftretende Rutherford-Streuung. Auch Lösungsmittel ist demzufolge hinderlich, weshalb ausschließlich trockene Proben untersucht werden können. Die Strahlungsgeschwindigkeiten von Elektronen sind genau einstellbar, so dass Wellenlängen bis zu 0,001 nm und die eintausendmal bessere Auflösung als die der Lichtmikroskopie erreicht werden können.

3.5.2.1 REM

Ähnlich zur AFM, siehe Anhang ab Seite 191, ermöglicht auch das Rasterelektronenmikroskop (REM) die Darstellung von Oberflächen in Form einer Fotografie mit einer besonders hohen Auflösung von Partikelgrößen von 1 bis 10 nm.

Die Elektronenquelle bei dem in dieser Arbeit verwendeten REM ist eine der selteneren Feldemissionselektroden und diese beschleunigt die Elektronen beim Passieren der Anode auf eine Energie zwischen 0,5 keV und 30 keV. Im Allgemeinen werden bei der Feldemission (engl. *field emission gun*, FEG) zwei Typen unterschieden. Die kalte Feldemission basiert darauf, dass Elektronen aus der feinen Wolframspitze die durch Anlegen eines starken elektrischen Feldes herausgetrieben werden. Die thermische Feldemission bietet eine höhere Strahlintensität, wodurch eine bessere Bildqualität möglich wird, weil die Elektronen eine klarer definierte Geschwindigkeit besitzen. Die nach dem deutschen Physiker Walter Schottky benannte Kathode wird nach dessen Prinzip nur leicht beheizt, jedoch nicht zum Glühen gebracht, da so eine verringerte Ablösearbeit der Elektronen nötig ist (Metall-Halbleiter-Grenzfläche).

Gängige Geräte haben einen weniger leistungsfähigen haarnadelförmig gebogenen Wolframdraht oder einen Lanthanhexaborid (LaB_6)-Kristall, der als Glühkatode (Metall-Vakuum-Grenzfläche) die Elektrodenquelle darstellt.

Vor dem Einbringen in das Hochvakuum wird die Probe mit einer gut leitenden Schicht aus Kohlenstoff oder Chrom bedampft, um elektrostatische Aufladung zu vermeiden.

Das Linsensystem besteht aus elektromagnetischen Spulen, die einer bestimmten Anordnung unterliegen, damit die in der Anode erzeugten Elektronen einer bedingten Richtung folgen. Der Elektronenstrahl rastert die Probenfläche zeilenförmig ab, indem er zunächst durch eine oder mehrere Kondensorlinsen gebündelt und über einen Ablenkgenerator gesteuert wird. Bereits vor dem Auftreffen des Strahls auf die Probensubstanz gelangt er durch die Objektivlinse. Für gewöhnlich trifft der Elektronenstrahl von oben auf den Objektträger und setzt bei dem Zusammenstoß mit den Probenatomen sekundäre Elektronen frei, die teilweise wieder nach oben gestreut werden. Der Ertrag an Sekundärelektronen ist punktuell verschieden und erzeugt dadurch die Schattierungen in der Bildgebung. Dies geschieht über den schräg über der Probe befindlichen Szintillationsdetektor (lateinisch: *scintillare* = funkeln,

3 Methoden und deren Auswertung

3.5 Mikroskopie der Membranen

flackern), auf den die Sekundärelektronen treffen, weil sie von einem positiv geladenen Elektrodengitter angezogen werden. Dadurch wird ein elektrischer Impuls in einem Halbleiterdetektor ausgelöst, der proportional zum Emissionsvermögen der Probensubstanz ist und den Abbildungs- bzw. den Reliefkontrast bestimmt. Die Bilder besitzen eine hohe Tiefenschärfe. Die Vergrößerung kann zwischen 10- und 300.000-fach variiert werden.

Die Präparation des Objekts erfolgt *in situ* auf einem Stück Siliciumwafer und wird an der Luft getrocknet, wie es in der folgenden Abbildung gezeigt ist. Das Objekt kann so auch für die AFM eingesetzt werden.



Abbildung 29 Platzierung einer Kapsel auf einem Siliciumwafer als Objektträger für die AFM und REM, links: noch in der Ölphase, rechts: zum Trocknen an Luft.

3.5.2.2 TEM

Die Elektronenquelle des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) ist häufig ein Wolframdraht, der auf einer negativen Hochspannung liegt, oder seltener eine Feldemissionskathode. Die Elektronen werden in Richtung der Anode mit der höchsten benutzbaren Beschleunigungsspannung von 60 keV bis 400 keV beschleunigt, wodurch Wellenlängen zwischen 0,005 und 0,002 nm resultieren. Bei der Lichtmikroskopie würde diese die Auflösung der Bilder begrenzen. Bei der TEM jedoch sind es vielmehr bauliche Einschränkungen, wie der Einfluss der starken sphärischen Aberration der Linsentechnik sowie die Weise der Probenpräparation. Trotzdem werden mit der TEM Auflösungen bis zu 2 nm erreicht.

Die zu untersuchende Substanz befindet sich auf einem Kupfernetzchen (engl.: *grid*). Wichtig dafür ist es, die Probesubstanz möglichst dünn aufzubringen, sie bestenfalls aufzudampfen. Denn Schichtdicken über 100 nm sind aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und der Materie ungeeignet. Eine besondere Schneidvorrichtung, ein sogenanntes Ultramikrotom, hilft dabei, die Substanz auf einige 10 nm zuzuschneiden. Bei Bedarf kann hierfür die Probe eingefroren werden.

Die Linsentechnik des TEM beruht auf elektromagnetischen Spulen, die wie eine Blende den Elektronenstrahl über den Stromfluss beeinflussen können. Die Aneinanderreihung der Spulen erfolgt nach demselben Prinzip wie die Anordnung der optischen Linsen im Lichtmikroskop.

3 Methoden und deren Auswertung

3.6 Tropfenkonturanalyse

Nach dem Durchdringen der Anode ist der benötigte Elektronenstrahl erzeugt und wird in der Elektronenlinse, dem Kondensator, parallel gebündelt und durch die Probe gerichtet. Von dort aus gelangt der Strahl durch die Objektivlinse und es entsteht ein erstes Abbild auf einer Zwischenebene. Darauf folgen die Zwischenlinse sowie die Projektionslinse, ähnlich dem Okular, die das entstandene Bild weiter vergrößern. Letztlich kann das Bild auf einem Fotofilm oder über eine CCD (*charged coupled device*)-Kamera aufgenommen und ggf. an einem Monitor ausgegeben werden. Kommerzielle TEM-Geräte erreichen eine Auflösung bis zu 0,1 nm.

Der optische Kontrast im Mikroskopiebild entsteht durch Streuung und Absorption in der Probe bzw. die unterschiedlich dicke, also inhomogene Probenbeschaffenheit. An Stellen mit mehr Probensubstanz werden die Elektronen aus ihrem Strahl abgelenkt und können nicht mehr durch das Objektiv gelangen. Für die Abbildung wird dadurch kein oder ein geringeres Signal detektiert und diese Stellen erscheinen dunkler. Damit die für die Elektronenmikroskopie typische dreidimensionale Rekonstruktion der Probenstruktur möglich ist, kann der Objekhalter, auf dem die *Grids* liegen, in verschiedene Positionswinkel gekippt werden.

Mit dieser Methode ist es möglich, Schnittbilder aus dem Inneren eines Objekts zu erhalten, da die *Grids* durchstrahlt werden. Besonders häufig werden damit biologische Proben untersucht, um zum Beispiel Membranproteine darstellen zu können.

3.6 Tropfenkonturanalyse

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen ist auf verschiedene Weisen möglich. Es gibt dynamische und statische Messmethoden - je nachdem, ob die Grenzfläche in ihrer Größe variiert wird oder nicht - die im zwei- oder dreidimensionalen Raum zumeist automatisch über elektronische Datenverarbeitung funktionieren.

Grenzflächenaktive Substanzen, wie z. B. Tenside, setzen die Grenzflächenspannung herab und auch die Änderung des pH-Wertes in der Grenzphase hat einen Einfluss auf diese Messgröße, siehe Kapitel 2.3 ab Seite 17.

3.6.1 Achsensymmetrische Tropfenkonturanalyse

Das Kontaktwinkel- und Tropfenkonturmessgerät OCA 20 der Firma dataphysics® mit der OCA Software, Version 4.5.14 Build 1064, bietet neben anderen die Möglichkeiten, einen dreidimensionalen Tropfen im Hinblick auf Grenzflächenspannung, Tropfenvolumen, -länge und -durchmesser sowie Membranbildungszeiten zu untersuchen.

In der Abbildung 30 auf der Seite 69 ist die offene Bauform dieses Tensiometers (lateinisch: *tendere* = spannen, lateinisch: *tensio* = Spannung, Zusammenziehung) schematisch dargestellt.

3 Methoden und deren Auswertung

3.6 Tropfenkonturanalyse

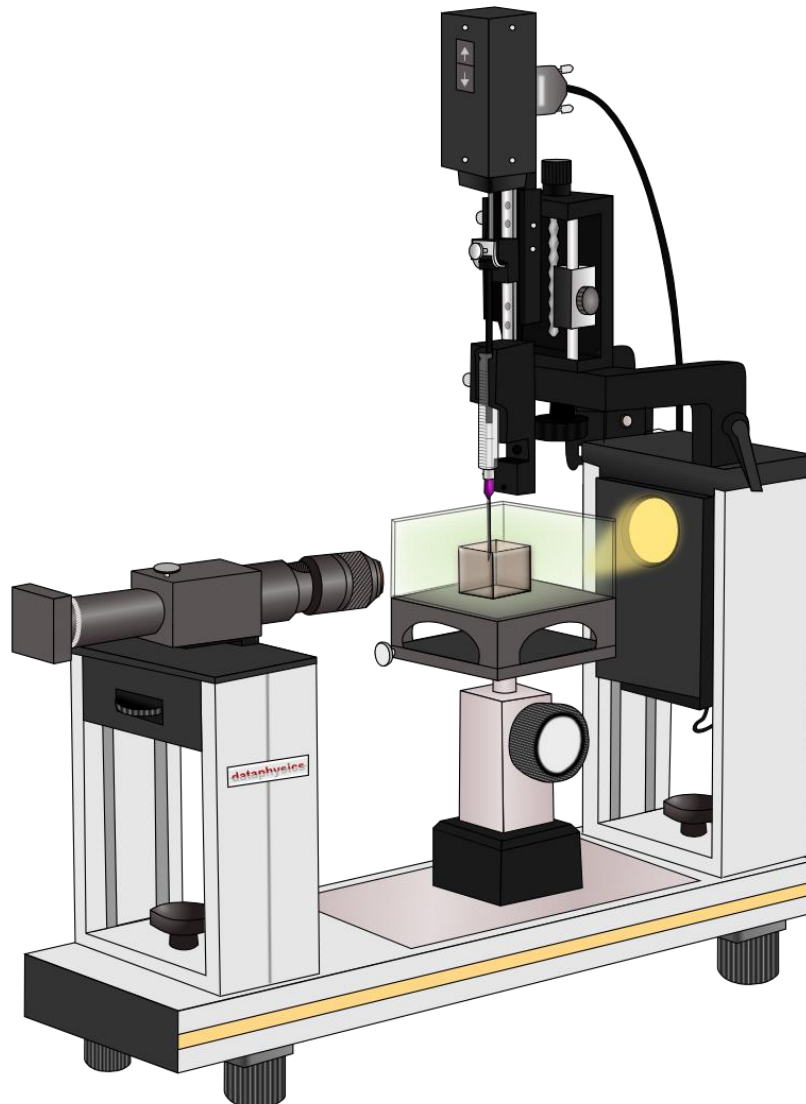


Abbildung 30 Das Kontaktwinkel- und Tropfenkonturmessgerät OCA 20 der Firma dataphysics®, auch: *Pendant-Drop*-Tensiometer, mit elektrischer Messzelle im Zentrum

Auf dem mittig positionierten Proben­tisch, der in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann, steht die Messzelle, in der sich die äußere Phase befindet. Die senkrecht darüber angeordnete Hamilton-Spritze enthält die disperse Tropfenphase und taucht zur Ausbildung des Tropfens in das Umgebungsmedium ein. Die computergesteuerte Spritzenpumpe (Autodispenser) bietet die Handhabe, das Tropfenvolumen sehr genau von $7,5 \pm 0,15 \mu\text{l}$ einzustellen. (Modular kann eine piezogestützte Dosiereinheit zwischen der Hamilton-Spritze und der Kanüle verwendet werden, um das Tropfenvolumen sinusförmig zu variieren.)

Das gasförmige oder flüssige Umgebungsmedium befindet sich in einer rechteckigen Küvette, bestenfalls mit optischen Quarzwänden. Abhängig von den Dichten der Lösungen hängt der Tropfen in Richtung Gravitation nach unten oder steigt an einer u-förmigen Kanüle auf.

3 Methoden und deren Auswertung

3.6 Tropfenkonturanalyse

Die Größe eines hängenden Tropfens ist von verschiedenen Faktoren abhängig zu wählen. Bei der Methode des hängenden Tropfens darf die Grenzflächenspannung nicht zu gering sein; sonst fallen größere Tropfen von der Kanüle ab. Wie gering diese Werte sein dürfen wird von der Dichtedifferenz zwischen der inneren und der äußeren Phase bedingt. Zudem hängt die Form des Tropfens von dessen Benetzungseigenschaften und der Gravitationskraft ab, die bei hängenden Tropfen zu einer Streckung und bei sitzenden Tropfen zu einer Stauchung führen.

Eine CCD-Kamera fokussiert den Tropfen, der entweder an der Spritzenkanüle hängen bleibt oder auf den Boden der Messzelle gesetzt wird. Die Lichtquelle hinter der Messzelle erzeugt Gegenlicht, das im Kamerabild einen hohen Kontrast und damit eine scharfe Tropfenkontur erreicht. Die Kamera erreicht eine Bildrate von bis zu 360 Bildern pro Sekunde (360 fps, *frames per second*). Die Auswertung der Tropfenkontur erfolgt nach der Gleichung 83 f.

In dieser Arbeit wurde die Methode statisch angewendet. Unter hydrostatischen Gleichgewichtsbedingungen hat die achsensymmetrische Tropfenkontur in y-Richtung ihre Symmetrieachse.^[135] Die Abbildung 31 zeigt den mathematischen Zusammenhang:

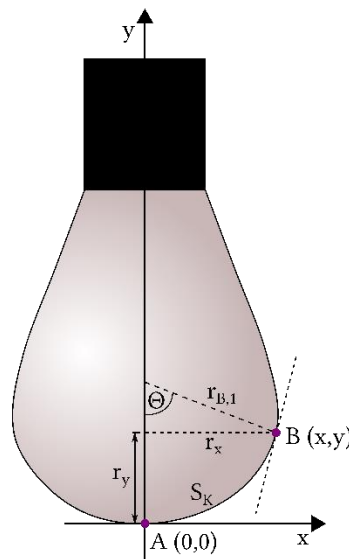


Abbildung 31 Schematische Darstellung eines hängendes Tropfens

Für jede aufgezeichnete Tropfenkontur berechnet die Software mithilfe der Theorie von Young und Laplace die Grenzflächenspannung σ :

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (83)$$

Δp ist der hydrostatische Druckunterschied zwischen den Punkten A und B an der Tropfenkontur, die Gleichung gibt den Druck ins Tropfeninnere an.

$$\Delta p = p_A - p_B = \Delta \rho g r_y \quad (84)$$

3 Methoden und deren Auswertung

3.6 Tropfenkonturanalyse

Daraus resultiert $\Delta\rho$, der Dichteunterschied zwischen der inneren Tropfen- und der äußeren Umgebungsphase. Der Einfluss des Erdschwerefeldes wird durch g bezeichnet und r_y den Abstand zur Tropfenspitze. Durch Kombinieren der Formeln 83 und 84 ergibt sich der Ausdruck der jeweiligen Krümmungsradien:

$$\Delta\rho g r_y = \sigma \left(\frac{1}{r_{1,B}} + \frac{1}{r_{2,B}} - \frac{1}{r_{1,A}} - \frac{1}{r_{2,A}} \right) \quad (85)$$

Aufgrund der y -Achsensymmetrie durch den Punkt A, sind beide Hauptkrümmungsradien gleich groß:

$$r_A = r_{1,A} = r_{2,A}$$

Insgesamt resultiert demnach die Beziehung:

$$\Delta\rho g r_y = \sigma \left(\frac{1}{r_{1,B}} + \frac{1}{r_{2,B}} - \frac{2}{r_A} \right) \quad (86)$$

Dies zeigt den Zusammenhang der geometrischen Dimensionen eines Tropfens und der Grenzflächenspannung σ . Mithilfe der so genannten Tangentenmethode^[136] können die einzelnen Parameter ermittelt werden. Eine weitere Methode, die *axisymmetric drop shape analysis* (ADSA) basiert auf mathematische Integration der Gleichung und dem Assimilieren des Profils an die gemessene Tropfenkontur.^[137-139]

3.6.2 Tensiometrie der Grenzflächenpolymerisation

Um die Gelierungszeit des Polyacrylamidgels zu ermitteln, wird der Zeittest der zweidimensionalen Scherrheologie genutzt, siehe Kapitel 3.4.1. Zur Veranschaulichung dessen wurde ein Verfahren am *Pendant-Drop*-Tensiometer entwickelt.

Dabei wird in zeitlichen Abständen von einer Minute das Volumen des Tropfens von 7,5 μl abwechselnd um die Hälfte reduziert und wieder aufgefüllt, um die entstehende Kapselmembran optisch erkennen zu können, sobald Falten erscheinen. Währenddessen wird die Grenzflächenspannung gemessen.

Unter einer Grenzfläche wird die Kontaktfläche zweier nicht miteinander mischbarer Phasen verstanden, auch wenn dies physikalisch nicht korrekt ist. Unter realen Bedingungen haben die Moleküle stets eine dreidimensionale Ausdehnung. Flüssige Phasen sind – teilweise äußerst geringfügig – ineinander mischbar und es bildet sich daher immer eine Grenzphase als Übergangsbereich aus, dessen Ausmaß von den jeweiligen Aggregatzuständen beider Phasen abhängig ist.^[140]

Grundsätzlich muss zunächst erwähnt werden, dass die Messung der Grenzflächenspannung ausschließlich zwischen flüssigen Phasen erfolgen kann. Dennoch wird die Netzwerkbildung im Kurvenverlauf der Grenzflächenspannung sichtbar, auch wenn dieser quantitativ nicht mehr aussagekräftig ist. Die Entstehung der dünnen Polymerschicht ist auch unter

3 Methoden und deren Auswertung

3.7 Deformationsmesszellen

Vergrößerung nicht sichtbar, durch die Änderung der Eigenschaften der Grenzfläche wirkt sich die entstehende Membran jedoch auf die Form der Tropfen aus. Damit ist das Entstehen bzw. der Übergang zu einer elastischen, polymerisierten Grenzfläche qualitativ nachvollziehbar. Aus einer Vielzahl solcher Kurvenverläufe wurde die Polymerisationszeit des PAAm-Netzwerks ermittelt, siehe Kapitel 6.4.2 ab Seite 123.

3.6.3 Modifizierung für Messungen im elektrischen Feld

Die Anwendungen des *Pendant-Drop*-Tensiometers sind sehr vielfältig und werden an dieser Stelle nicht alle genannt. Der konkrete Aufbau beider Messzellen wird durch die folgende Abbildung 30 auf der Seite 69 nachvollziehbar.

In der vorliegenden Arbeit konzentrieren sich die Untersuchungen der Kapselmembranen vorrangig auf Anwendung in homogenen und inhomogenen elektrischen Feldern. In beiden Fällen wird die entsprechende Messzelle auf dem Probenstisch des Tensiometers zwischen der Kamera und der Beleuchtungsquelle platziert und an Starkstrom angeschlossen.

Ein speziell angefertigtes Gehäuse aus Vollplastik schützt vor unerwünschtem Schluss des Stromkreises zu den Metallteilen des Tensiometers und den schwingungsgedämpften Tisch, auf dem sich die gesamte Apparatur befindet. In beiden Zellen ist eine große Quarzküvette der Firma Hellma®, Modell 700-015-10, zentral positioniert, in der sich das Umgebungsmedium, als die kontinuierliche Phase, befindet.

Die genaue Beschreibung der elektrischen Zellen ist im 3.7 zu finden.

3.7 Deformationsmesszellen

Die Messzellen zur Untersuchung der Membrandeformation im elektrischen Feld sind selbst entworfen und in den Werkstätten der TU Dortmund gebaut worden, siehe Anhang 8.3 ab Seite 193.

Es gibt zwei verschiedene Arten von elektrischen Feldern, das homogene und das inhomogene Feld. Über die theoretischen Modellbeschreibungen der physikalischen Zusammenhänge sind deshalb ein Plattenkondensator und ein Nadelkondensator entstanden.

Die Maße wurden passend für die Quarzküvetten von Hellma® 700.015-OG, mit einer Schichtdicke von $d = 28$ mm und einem Fassungsvermögen von $V = 22$ ml gewählt, um auf den Probenstisch des *Pendant-Drop*-Tensiometers von dataphysics® installiert werden zu können, siehe Kapitel 3.6.3. Die Handskizzen und technischen Zeichnungen der Kondensatorentwürfe sind im Anhang ab Seite 194 einsehbar.

3 Methoden und deren Auswertung

3.7 Deformationsmesszellen

Über ein Mittelspannungsnetzgerät der Firma FuG vom Modelltyp HCN 7E wird im Spannungsbereich von 100 – 1250 V gearbeitet.¹³

Hängt eine Kapsel an der Kanüle der Hamilton-Spritze am Tensiometer, wird sie in sechs unterschiedlichen Feldstärken in beiden Kondensatoren untersucht. Um die Feldstärken zu erzeugen, werden entsprechend verschieden starke Spannungen U angelegt, im Folgenden als Voltstufen bezeichnet. Da das Netzgerät über ein eingeschränktes Spektrum an Mittelspannungen verfügt, wird dieses komplett ausgenutzt. Die gewählten Stufen sind für alle Systeme 100 V, 300 V, 500 V, 750 V, 100 V und 1250 V. (In Voruntersuchungen wurde ein kleineres, aber auch engeres Spektrum untersucht: 100 V, 200 V, 300 V, 400 V und 500 V.)

3.7.1 Plattenkondensator

Der homogene Kondensator ist ein klassischer Plattenkondensator, dessen V6A-Edelstahlplatten parallel zur mittig platzierten Kanüle an den Seitenwänden der Küvette eintauchen, siehe Abbildung 32. Der Plattenabstand ist durch Stellschrauben zwischen 0 mm und dem maximalen Plattenabstand von 21 mm variierbar.

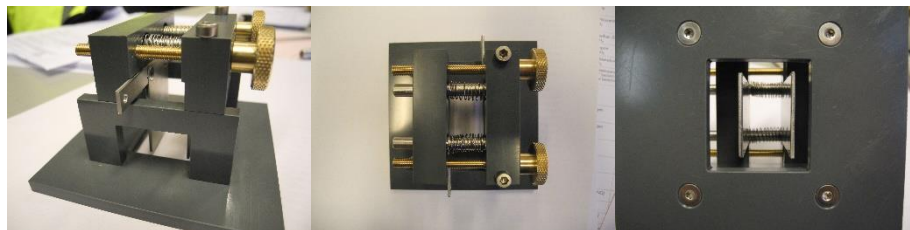


Abbildung 32 Plattenkondensator, links: Seitenansicht, mittig: Draufsicht, rechts: Bodenansicht

Die Platten zur Erzeugung des homogenen elektrischen Feldes sind 1 mm dick und haben die Maße $H \times B$ von 45 mm x 25 mm, wobei die Eintauchtiefe in die Ölphase *p*-Xylol den Abmessungen 30 mm x 25 mm beträgt.

Der Aufbau des Plattenkondensators im *Pendant-Drop*-Tensiometer ist in der Abbildung 33 zu sehen.

¹³ Da dieser Gerätetyp seit mehr als 10 Jahren nicht mehr vertrieben wird, bietet FuG das Modell MCP14-1250 (potentialfreier Ausgang) für gleichartige Anwendungen an. Alternativ gibt es das HCE7-1250 (Polarität negativ), doch die Mechanik ist nicht identisch zu dem HCN-Gerät. Für die digitale Steuerung über sind folgende Schnittstellen möglich: RS232, USB, IEEE488, LAN (Ethernet) oder Profibus DP.

3 Methoden und deren Auswertung

3.8 Leitfähigkeitsmessungen

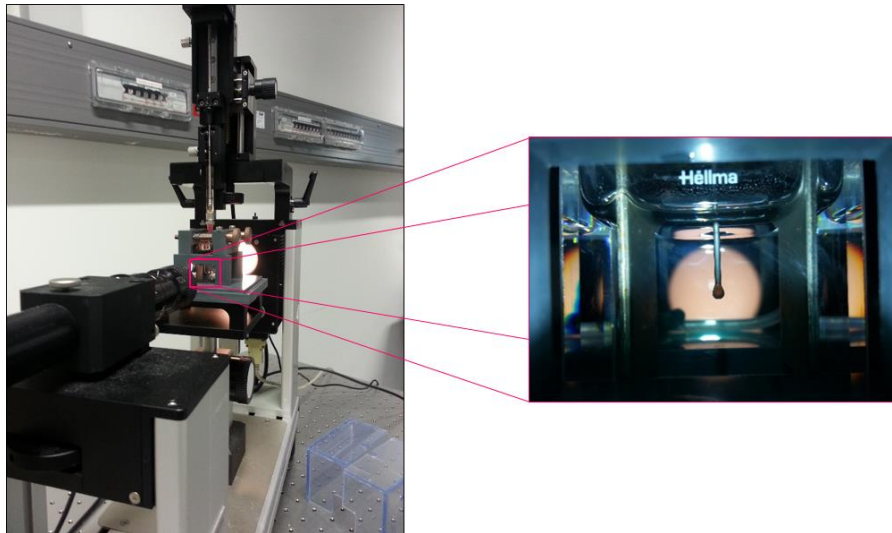


Abbildung 33 Der Plattenkondensator im *Pendant-Drop*-Tensiometer mit einer hängenden nanopartikelhaltigen Kapsel in der Messzelle

3.7.2 Nadelkondensator

Der inhomogene Kondensator ist ein Nadelkondensator, an dem sich das elektrische Feld zwischen der runden Bodenplatte aus V6A-Edelstahl und der Kanüle, an der der Tropfen bzw. die Kapsel erzeugt wird, ausbildet. Der Abstand zwischen Nadel und Bodenplatte ist vollkommen variabel und wurde experimentell auf einen vergleichbaren Konsens bei 14 mm gebracht. Die Bodenplatte ist 3 mm dick und hat einen Durchmesser von $\varnothing = 26$ mm. Sie ist über einen ebenfalls aus Stahl gefertigten Halter mit einem Durchmesser von $\varnothing = 5$ mm an das Netzgerät angeschlossen. Der Aufbau passt ohne weiteres in die o. g. Großküvette, wobei diese vollständig mit *p*-Xylol gefüllt ist.

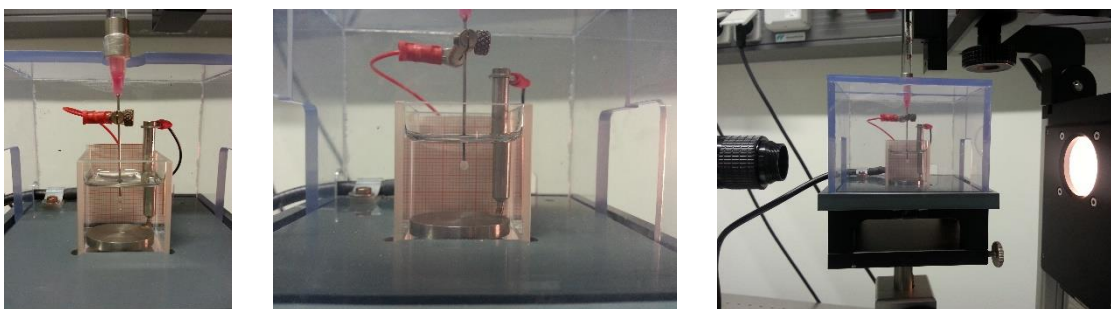


Abbildung 34 Der Nadelkondensator (links: mit einem Tropfen, mittig: mit einer Kapsel, rechts: im *Pendant-Drop*-Tensiometer)

3.8 Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der Unterstützung des Lehrstuhls für Hochspannungstechnik durchgeführt und von M. Sc. Erwin Burkhardt begleitet. Die

3 Methoden und deren Auswertung

3.8 Leitfähigkeitsmessungen

verwendete Verlustfaktormesszelle wurde von Dipl.-Ing. Patrick Rumpelt entwickelt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie ist in der Abbildung 35 von B. Sc. Christian Dassi dargestellt.

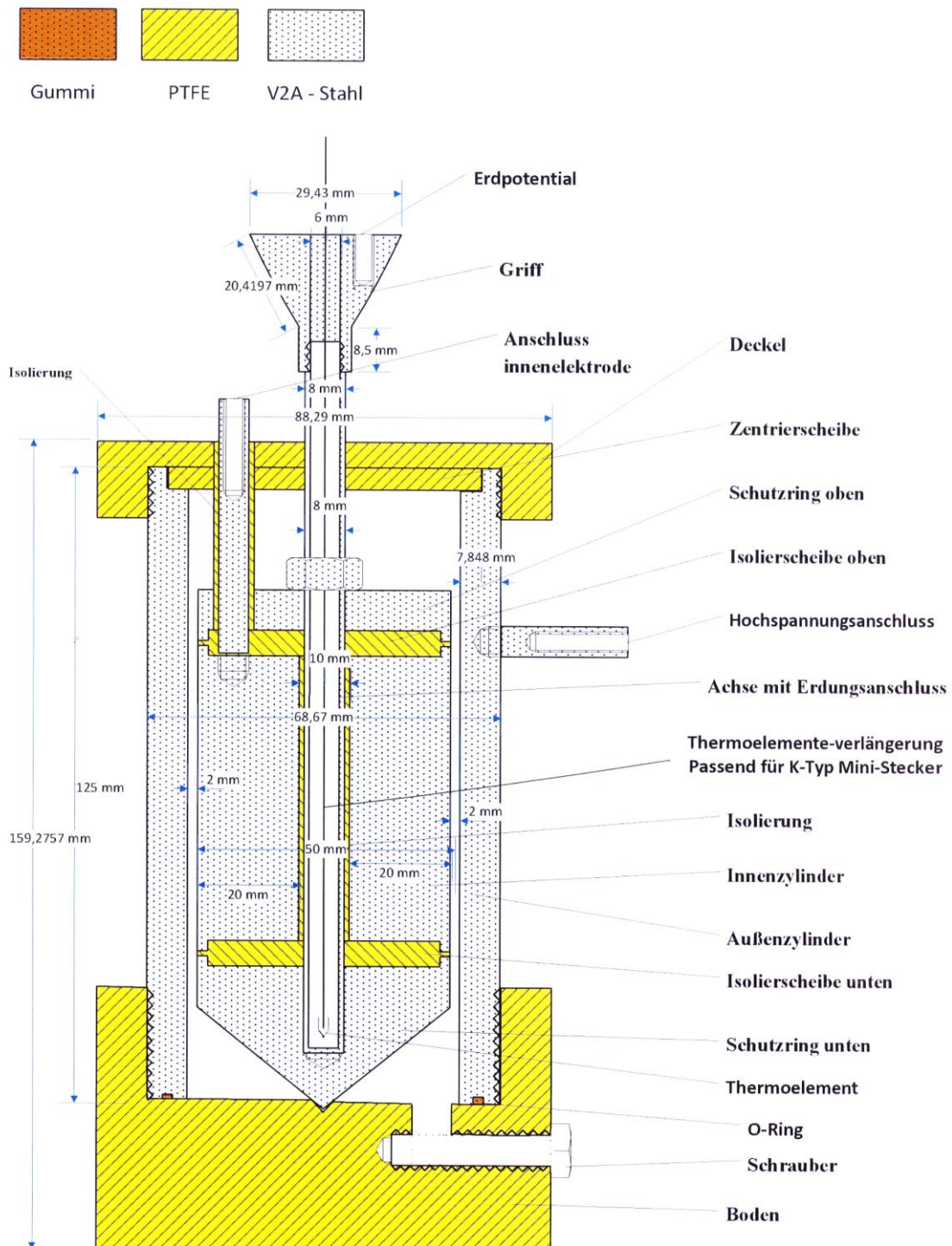


Abbildung 35 Technische Zeichnung der Verlustfaktormesszelle¹⁴

¹⁴ erstellt von Christian Dassi im Rahmen seiner Bachelorarbeit „Aufbau einer Verlustfaktormesszelle für verschiedene Temperaturbereiche“ am Lehrstuhl für Hochspannungstechnik der TU Dortmund, 20.05.2015

3 Methoden und deren Auswertung

3.8 Leitfähigkeitsmessungen

Die Messzelle besteht hauptsächlich aus V2A-Stahl und Bauteilen aus Polytetrafluorethylen (PTFE). Der Außenzylinder bildet dabei die Hochspannungselektrode und der Innenzylinder dient als Gegenelektrode. Der innere Zylinder besteht aus drei Teilen und die Innenelektrode wird mit PTFE-Scheiben von den Schutzringen isoliert. Die beiden Schutzringe sind leitend miteinander über einen Bolzen verbunden, der gegen die Innenelektrode isoliert ist. Der Bolzen fungiert als Anschluss zum Erdpotential. Um eine Zentrierung des gesamten Innenzylinders zu erreichen und damit den Messspalt zwischen Innen- und Außenzylinder auf 2 mm konstant zu halten, endet der Innenzylinder konisch in einer Aussparung im PTFE-Boden der Messzelle. Durch eine Zentrierscheibe im Deckel der Zelle wird der Zylinder gerade gehalten. Das Messvolumen beträgt 45 ml. Ein O-Ring aus Gummi unterhalb des Außenzylinders verhindert das Austreten der Messflüssigkeit.

Der Deckel und der Boden der Messzelle sind aus PTFE und über ein Schraubgewinde mit dem Außenzylinder verbunden und dienen zusätzlich als Isolierung nach außen. Im Inneren des Verbindungsbolzens befindet sich entlang der Achse ein Thermoelement, um die Temperatur im Innenzylinder zu bestimmen. Um die thermische Ausdehnung der Probenflüssigkeit zu berücksichtigen, gibt es ein kleines Entlüftungsloch im Deckel der Messzelle. Am oberen Ende des Bolzens ist ein Stahlgriff zur einfacheren Handhabung des Innenzylinders angebracht. Im unteren Bereich der Messzelle befindet sich ein Entleerungsloch, das durch eine PTFE-Schraube verschlossen ist.

Für die Messungen selbst wurde die Zelle an zwei verschiedene Multimeter angeschlossen. Um das Isolieröl, *p*-Xylol, zu messen, wurde ein digitales Hochspannungsisolationsmessgerät von Gossen Metrawatt Nürnberg verwendet, wie es in der Abbildung 36 zu sehen ist. Das *p*-Xylol wurde damit spannungsabhängig gemessen: $U = 100\text{-}1500\text{ V}$.



Abbildung 36 Multimeter METRISO 5000D-PI für die zeitabhängige Isolationsmessung mit wählbaren Spannungen bis 5000V DC

Für besonders leitfähige Flüssigkeiten, wie in dieser Arbeit die verschiedenen Wasserphasen, wurde ein anderes Multimeter, das 8000 A Digital Multimeter von Fluke Holland, genutzt, siehe Abbildung 37. Dieses Multimeter misst Gleich- und Wechselstrom bis zu 2000 mA, Spannungen bis zu 1200 V sowie Widerstände bis zu 20 M Ω .

3 Methoden und deren Auswertung

3.8 Leitfähigkeitsmessungen

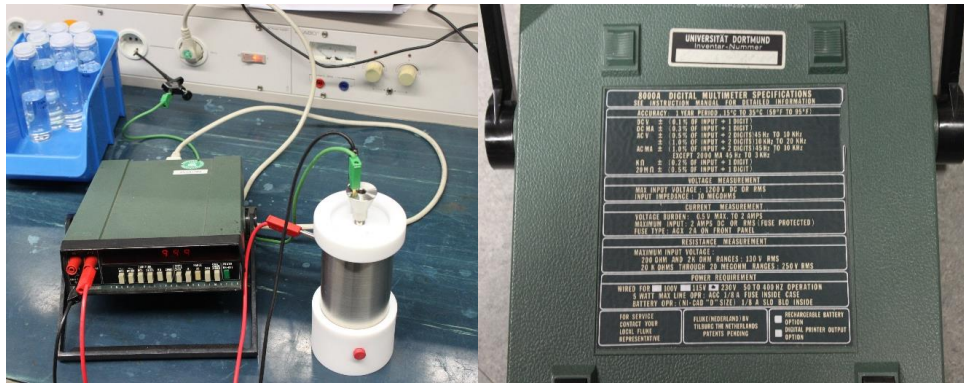


Abbildung 37 Multimeter 8000 A Digital Multimeter von Fluke Holland

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da auch alle anderen Messungen bei derselben Temperatur ausgeführt worden sind.

Für die Messung des Widerstands bzw. der Leitfähigkeit wurde die Spannung unmittelbar vor der Messung angelegt, um unerwünschte Polarisierungseffekte zu vermeiden. Nach jeder Probenmessung wurde die Hochspannung ausgeschaltet und die Messzelle konnte sich über die Verbindung zum Erdpotential entladen.

Gemessen wurden hiermit die einzelnen Wasserphasen, die zur Kapselherstellung oder als Referenz verwendet wurden. Die angelegte Spannung lag stets zwischen $U = 1-10 \text{ V}$, genauer kann dieser Bereich gerätebedingt nicht angegeben werden. Zur besseren Übersicht sind sie in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 2 Zusammengefasste Probenübersicht für die Leitfähigkeitsmessungen der Wasserphasen

Wasserphase	Wasser	PAAm	Na_2CO_3	Tensid
1	80 ml	-	100 μl	-
2	80 ml	-	-	100 μl CTAB
3	80 ml	-	100 μl	100 μl CTAB
4	80 ml	800 μl	100 μl	100 μl CTAB
5	80 ml	800 μl	-	-
6	80 ml	-	-	-
7	80 ml	-	-	100 μl DTAB

4 Approximative Berechnungen

4.1 Numerische Analyse der Kapseldeformation mit Matlab

4 Approximative Berechnungen

Seit den 1950er Jahren entwickelte sich aus der Mathematik die Informatik heraus, die heutzutage einen besonders starken Einfluss auf unzählige Bereiche des Alltagsgeschehens hat. Fallen Computersysteme aus, sind Handel, Banken, Produktionsanlagen uvm. innerhalb von Sekunden handlungsunfähig. Der Bereich der *Computational Science* (Simulationswissenschaft oder wissenschaftliches Rechnen) zeigt die interdisziplinäre Verknüpfung der Natur- und Ingenieurwissenschaften mit den Computersimulationen, die über verschiedene Modelle komplexe Fragestellungen mithilfe der elektronischen Datenverarbeitung beantworten können. „Computeralgebra- und Numerikprogramme sind heute ein unentbehrliches Werkzeug für jeden Wissenschaftler und Praktiker, der mathematische Resultate berechnen muss.“¹⁵ Numerische Verfahren bieten also die Möglichkeit, über Algorithmen oder Heuristiken Probleme näherungsweise zu lösen, die sonst nicht oder nur sehr aufwändig zu klären wären. Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei numerische Methoden verwendet, um sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über das Deformationsverhalten von Polyacrylamidkapseln im elektrischen Feld treffen zu können.

Im Folgenden werden diese vorgestellt und die Deformationen der Kapselmembranen mithilfe von MATLAB erklärt und die dafür ursächlichen elektrischen Größen mit COMSOL MULTIPHYSICS visualisiert.

4.1 Numerische Analyse der Kapseldeformation mit MATLAB

Die kommerzielle matrixorientierte Software MATLAB (von: *Matrix Laboratory*) löst mathematische und grafische Problemstellungen durch die Auslegung von numerischer linearer Algebra und kann Datenmengen analysieren, auswerten und numerische Simulationen durchführen sowie grafische Darstellungen, komplexe Visualisierungen und Applikationen modellieren.

Damit die in den 1970er Jahren in der universellen Programmiersprache Fortran verfassten Bibliotheken LINPACK und EISPACK (seit 2000 LAPACK und BLAS, für lineare Algebra) auch ohne Programmierkenntnisse über eine einfache Kommandozeile zugänglich wurden, hat Steve Moler MATLAB entwickelt und zusammen mit Jack Little und Steve Bangert 1984 die Firma The MathWorks gegründet. Seither ist die Software kommerziell verfügbar und durch verschiedene Zusatzpakete für weiterführende technische, natur- und wirtschaftswissenschaftliche Aufgaben, den sogenannten Toolboxen, erweiterbar, z. B. die *Control System Toolbox* in der Regelungstechnik, die *Financial Toolbox* in der Finanzmathematik oder die *Statistics Toolbox*, die *Signal Processing Toolbox* für Naturwissenschaften.^[141,142]

¹⁵ Prof. Dr. Wilhelm Werner, Dr. Günter Gramlich in „Numerische Mathematik mit MATLAB“

4 Approximative Berechnungen

4.1 Numerische Analyse der Kapseldeformation mit Matlab

Zudem bietet die Software die Möglichkeit, MATLAB als eine höhere proprietäre Programmiersprache zu nutzen und beliebige Anwendungen selbst in Form von Skripten zu erstellen. MATLAB kann über eine Adapterfunktion, der *mexFunction*, Strings in C/C++ oder Fortran aufrufen. Es kooperiert mit *Maple* und *Mathematica* sowie mit Bibliotheken in Java®, .NET, Python®, SQL und Hadoop®. Grundsätzlich ähnelt der MATLAB-Syntax strukturell der Programmiersprache C/C++. Es handelt sich somit um eine iterative, prozedurale Programmierung in Zuweisungen, Schleifen und Verzweigungen – also bedingten Entscheidungen. MATLAB kombiniert diese mit einigen Konzepten der rekursiven und der objektorientierten Programmierung, wie Klassen, Vererbung und Pakete.¹⁶ Dadurch entstehen beispielsweise auch problemlos Schnittstellen zu Microsoft® Excel®, was in dieser Dissertation von Bedeutung ist. Einen Screenshot der Benutzeroberfläche zeigt Abbildung 38.

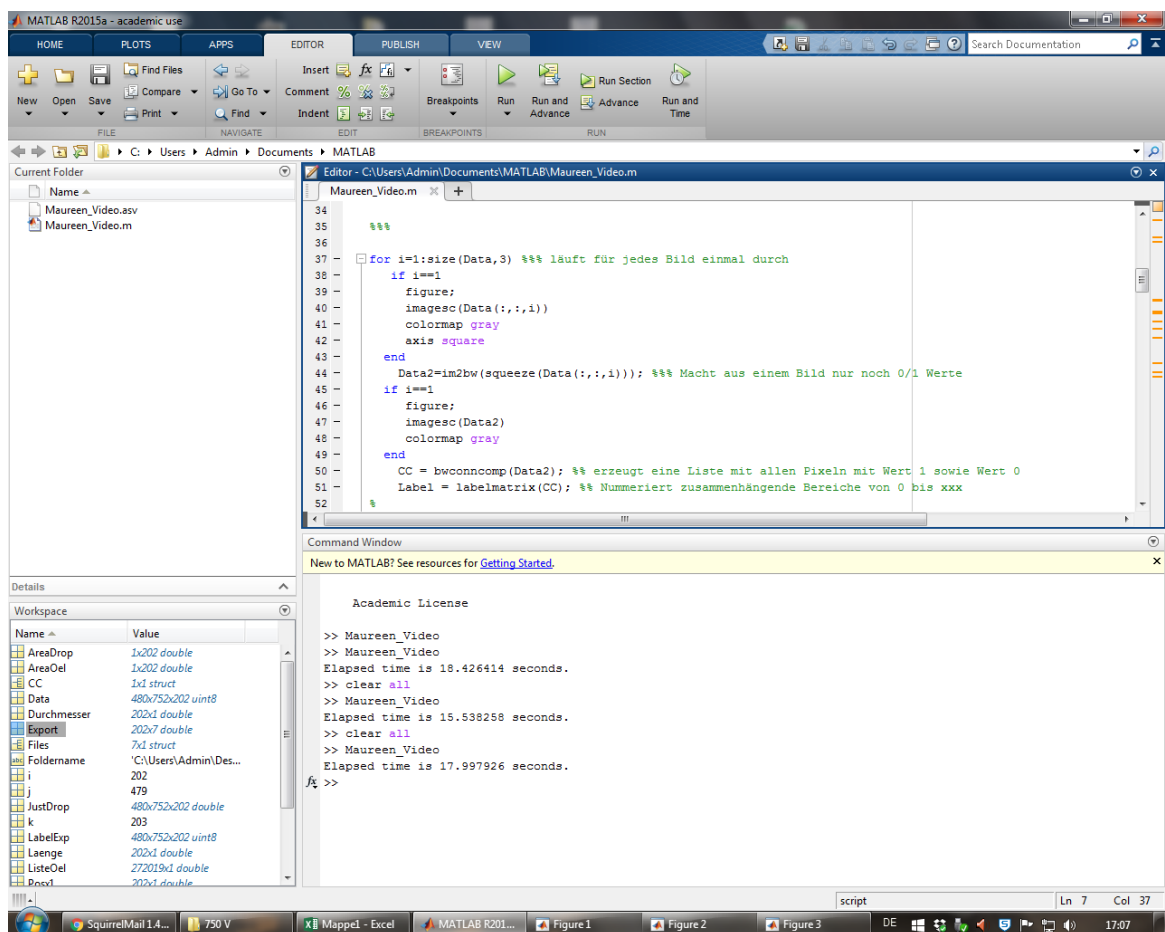


Abbildung 38 Screenshot der MATLAB-Konsole, die links ausgewählte Datei „Export“ enthält die resultierenden tabellarisch erfassten Daten der Videoauswertung

Die Auswertungen der mithilfe des *Pendant-Drop*-Tensiometers aufgenommenen Videodateien, erfolgen mit den Versionen MATLAB R2015a und R2016b, wobei die messgerätespezifischen .seq-Dateien erst in geeignete .avi-Formate umgewandelt¹⁷ werden

¹⁶ Von der Mathworks-Webseite unter Support, The Language of Technical Computing, 13.1.2017

¹⁷ Dies wurde mit einer kostenfreien Version von dem Programm „FormatFactory“ ausgeführt.

4 Approximative Berechnungen

4.1 Numerische Analyse der Kapseldeformation mit Matlab

müssen. Diese bestehen je nach Aufnahmedauer aus fünf bis dreißig Bildern pro Minute. Jedes einzelne dieser Bilder wird im ersten Schritt der Implementierung in eine quadratische Matrix umgewandelt, deren Inhalt die Einzelpositionen der Bildpixel ist, siehe Abbildung 39:

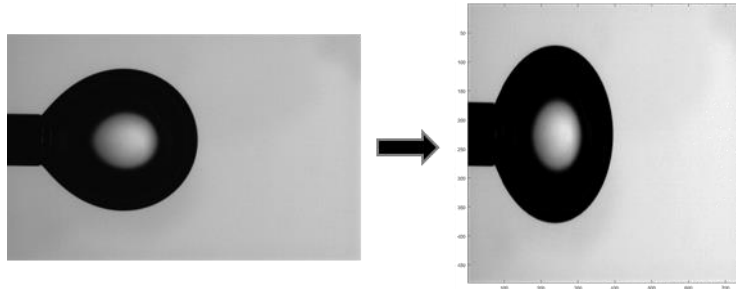


Abbildung 39 Der erste Schritt der Datenanalyse durch MATLAB: Erstellung einer quadratischen Matrix aus den Einzelbildern der Videodateien

Alle Graustufen werden daraufhin ausschließlich auf weiß und schwarz reduziert, damit MATLAB die äußere Kontur der Kapsel und feinste Änderungen daran genau erkennt. So können die Breite und die Länge der Kapsel erfasst werden, siehe Abbildung 40:

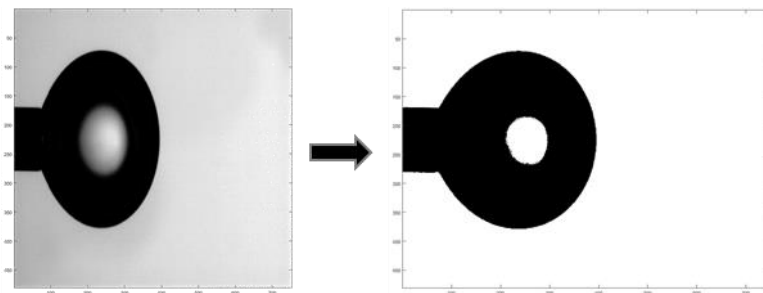


Abbildung 40 Der zweite Schritt: Umwandlung der Graustufen in reines Schwarz oder Weiß sowie die visuelle Rückführung auf die benutzerbekannte Skalierung

Im nächsten Schritt der Bildverarbeitung enthält das MATLAB-Skript die Anweisung, Positionslinien an die Kapselkontur zu setzen, um die Kapsel von der Nadelspitze des Tensiometers zu separieren und die Kapseldeformation genau zu erfassen. Da dies der letzte, aber auch wichtigste Schritt dieser Auswertemethode ist, muss anwendungsspezifisch zwischen beiden Deformationsarten unterschieden werden. Deshalb sind zwei dieser MATLAB-Skripte erstellt worden, von denen eines in diesem letzten Schritt die vertikale Deformation im inhomogenen elektrischen Feld des Nadelkondensators und das andere die geneigte Deformation im homogenen elektrischen Feld des Plattenkondensators berücksichtigt. Die genauen Unterschiede werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

4.1.1 Umsetzung im inhomogenen elektrischen Feld

Da die Deformationsrichtung im Nadelkondensator vertikal verläuft, werden die Positionslinien tangential an der breitesten und der längsten Stelle der hängenden Kapsel

4 Approximative Berechnungen

4.1 Numerische Analyse der Kapseldeformation mit Matlab

angelegt und verlaufen damit parallel zur Kanüle und der untenliegenden Platte, siehe Abbildung 41:

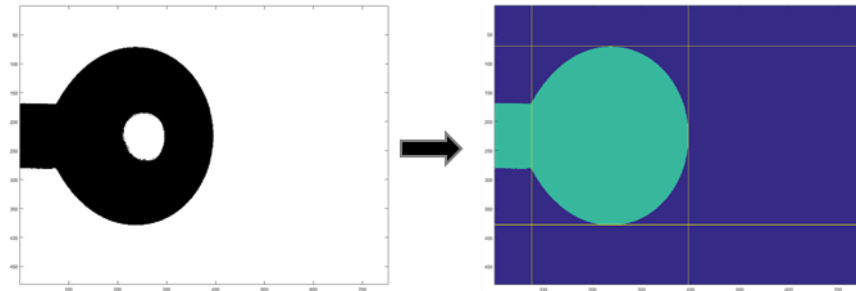


Abbildung 41 Der dritte Schritt für die Auswertung der Videodaten im inhomogenen elektrischen Feld: Positionierung der Tangenten an die Kapselkontur zur Breiten- und Längenbestimmung

Aus der Differenz der horizontalen Tangenten ergibt sich der Durchmesser bzw. die Breite b und aus der Differenz der vertikalen Linien die Länge l der Kapsel. Beide werden in Abhängigkeit der Zeit quantitativ in Pixeln ausgegeben.

4.1.2 Umsetzung im homogenen elektrischen Feld

Im Unterschied zu einfachen tangentialen Auswertung der Kapseldeformation werden die Änderungen der Kapselposition und -größe im Plattenkondensator ellipsoidal erfasst. Dies berücksichtigt den Neigungswinkel der Kapsel zur Längsachse der Kanüle, wie die folgende Abbildung 42 zeigt:

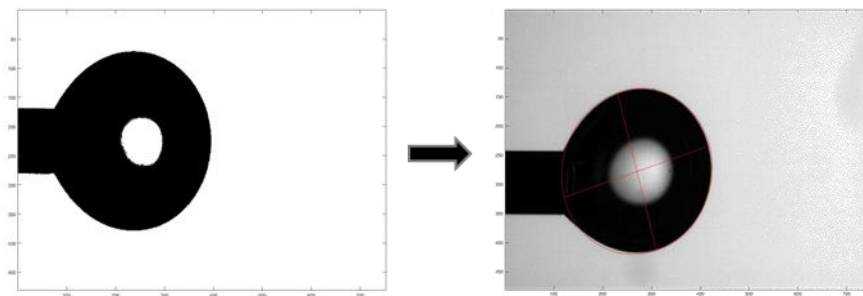


Abbildung 42 Der dritte Schritt für die Auswertung der Videodaten im homogenen elektrischen Feld: Visualisierung der elliptischen Konturanalyse in MATLAB

Neben dem Durchmesser bzw. der Breite b und der Kapsellänge l wird zudem auch der Neigungswinkel φ bestimmt.

Die auf diese Weise erfassten Werte werden in beiden Skripten tabellarisch für eine Weiterverwendung in Microsoft® Excel® zusammengefasst und nachfolgend (ohne MATLAB) klassisch interpretiert. So werden qualitativ die reversiblen und die irreversiblen Anteile der Deformationen untersucht und quantitativ zueinander in Bezug gesetzt.

4 Approximative Berechnungen

4.2 Numerische Diskretisierung der elektrischen Felder mittels FEM

Für die Bestimmung der irreversiblen Deformationen werden die Abweichungen zwischen den Startlängen und Durchmessern der aufeinander folgenden Zyklen zueinander in Bezug gesetzt. Die reversiblen Anteile ergeben sich aus den Abweichungen der entsprechenden Werte der einzelnen Amplituden.

4.2 Numerische Diskretisierung der elektrischen Felder mittels FEM

Die Ausdehnung des elektrischen Feldes innerhalb der Messzellen wird mithilfe der Finiten Elemente Methode zum Ausdruck gebracht. Damit werden physikalische Systeme, beschrieben durch Differentialgleichungen und Randbedingungen, numerisch gelöst.

4.2.1 Finite Elemente Methoden (FEM)

Zu Beginn der 1850er Jahren setzte Karl Heinrich Schellbach mit einer Veröffentlichung zum Thema Variationsrechnung den Grundstein mit der ersten Lösung eines Minimalflächenproblems. Walter Ritz stellte um 1908 das methodisch heute noch bedeutsame Lösungsverfahren für Variationsprobleme vor, das sich auf die Resonanztheorie von John William Strutt, 3. Baron Rayleigh von 1870 stützt: das Rayleigh-Ritz-Prinzip. Über die folgenden Jahrzehnte entwickelten zahlreiche Mathematiker, Physiker und vor allem Bauingenieure, Methoden zur Strukturberechnung von Fach- und Trägerwerken und z. B. Schublechen im Flugzeugbau auf der Grundlage von Kraft und Verschiebungstheorien. Der Professor für Bauingenieurwesen Ray William Clough verwendete 1960 erstmals den Begriff Finite Elemente und hat einige Jahre zuvor mit Kollegen der Firma Boeing (Gründung 1916) das erste Computerprogramm, das Flächenelemente zur Lösungsberechnung anwendet, für die Strukturberechnung von Flugzeugflügeln benutzt.^[143,144]

Die mathematische Grundlage der Feldberechnung bildet die Annahme, dass jeder Körper im unbelasteten Zustand eine bestimmte Lage im Raum einnimmt. Infolge einer Belastung wird aus der Differenz der Ortskoordinaten vor und nach der Belastung die Deformation des Körpers bestimmbar. In der numerischen Mathematik heißt das zunächst, dass jedem Punkt im \mathbb{R}^3 ein Wert der elektrischen Feldstärke E zugeordnet und von diesem Skalarfeld in ein Vektorfeld überführt wird. Das Vektorfeld ist aus dem Gradienten des Skalarfeldes erhältlich. Die Berechnung der Dehnungen des Vektorfeldes führt zu einem Verschiebungsfeld, welches letztlich in ein dyadisches Feld, also das gesuchte Dehnungsfeld, in Matrizenform gebracht werden kann. Translation, Rotation und Verzerrung (Deformationen wie Streckung oder Stauchung) beeinflussen den Verschiebungszustand. Der Bewegungsvorgang wird durch Lagrange'sche oder Euler'sche Koordinaten beschrieben und somit durch den Deformationsgradienten charakterisiert. Der Deformationsgradient ist ein Doppelfeldtensor zweiter Stufe, ist also abhängig von dem benachbarten Teilchen und im Allgemeinen nicht symmetrisch. Eine Symmetrie wäre bei fehlender Starrkörperbewegung gegeben (Translation

4 Approximative Berechnungen

4.2 Numerische Diskretisierung der elektrischen Felder mittels FEM

und Rotation). Zur Beschreibung des Bewegungsvorgangs in einem Kontinuum wird der Deformationsgradient herangezogen, der die Starrkörperbewegungen einschließt. Um nur die Verzerrungstensoren zu erhalten, erfolgt die sogenannte polare Zerlegung des Deformationsgradienten in ein Produkt aus beiden Bewegungsarten. „In der Theorie endlicher Deformationen ist die multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten in „reine“ Streckung (Verzerrung) und „reine“ Drehung von grundlegender Bedeutung.“^{18[145]} Eine genauere Darlegung dieser mathematischen Zusammenhänge soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

4.2.2 Simulationssoftware COMSOL MULTIPHYSICS

In der Praxis kann dies mit der Simulationssoftware COMSOL MULTIPHYSICS 5.0 berechnet werden, die für verschiedenste multiphysikalischen Modelle entwickelt wurde.

COMSOL Die Benutzeroberflächen der COMSOL-Software erlaubt die Modellierung und Simulation von physik- und mathematikbasierten Modellierungsinterfaces (DGLs höherer Ordnung, auch nach Laplace, Helmholtz und Poisson), die Definition von Koordinatensystemen (wie z. B. Zylinder-, Kugel- und Eulerwinkel-Koordinatensysteme) sowie die simultane Modellkopplung in beliebigen räumlichen Dimensionen (0D, 1D, 2D und 3D). Damit wurden die Modelle der Kondensatoren aus dieser Arbeit erstellt.

Wichtig für die Auswertung der Kondensatorenmodelle sind die Tools zur Vernetzung und Finite-Elemente-Typen inklusive der flexiblen, der Realität entsprechenden Geometriemodellierung (über finite Lagrange-Elemente, auch CAD-Geometriemodellierung) und die *State-of-the-Art*-numerischen Methoden (FEM), die in verschiedenen Berechnungsvorgängen gekoppelte Elemente „*on-the-fly*“ kombiniert und ausführt. (patentierte Methode von COMSOL MULTIPHYSICS).

Dabei zerlegt die Software den zu untersuchenden Festkörper in endlich viele Teilbereiche, so dass eine netzartige Struktur (englisch: *mesh*) entsteht. Innerhalb der einfacheren Geometrie dieser Teilkörper wird immer wieder mit bekannten Ansatzfunktionen (Näherungen in einem Definitionsbereich) nach lokalen Lösungsfehlern gesucht und das Netz verdichtet bzw. in weitere finiten Elemente aufgeteilt, um die vorgegebene Genauigkeit zu erreichen.

Die Knotenpunkte des Netzes begrenzen diese diskreten Untermengen des Grundgebietes und beinhalten die Parameter für die Approximationsfunktionen. Dabei werden die Randwertprobleme in Form von Elementintegralen numerisch berechnet, wodurch nach der Integration nur noch die Knotenwerte als unbekannt verbleiben. Die Elementgrenzen verlaufen mathematisch kontinuierlich. Diese Anforderung ermöglicht, dass die Randwertprobleme für lineare Differentialgleichungen in ein lineares Gleichungssystem

¹⁸ Josef Betten, Anwendung des polaren Zerlegungstheorems auf den Deformationsgradienten, Kontinuumsmechanik: Elastisches und inelastisches Verhalten isotroper und anisotroper Stoffe, Seite 49, 2001

4 Approximative Berechnungen

4.2 Numerische Diskretisierung der elektrischen Felder mittels FEM

überführt, also in symmetrische Matrizenform, gebracht werden können. Nichtlineare Differentialgleichungen werden zwar analog algorithmiert, jedoch werden die nichtlinearen Abhängigkeiten mit iterativen Verfahren linearisiert und das resultierende Gleichungssystem aus inkrementellen Teilgrößen aufgestellt.

Je nach Art der Unterteilung in die einzelnen Elemente ändert sich ihre Form in der Netzstruktur, wie in der Abbildung 43 zu erkennen ist. Bei Konstruktionen, deren Form weitestgehend aus Stäben, Platten oder Kugeln vorgegeben ist, wird das Grundgebiet im zweidimensionalen Rechenraum der Software in (krummlinige) Dreiecke, Parallelogramme und Vierecke unterteilt. Um numerische Schwierigkeiten zu vermeiden, kommt es dabei nicht zu sehr spitzen oder überstumpfen Winkeln (in den Knotenpunkten) und krummlinige Elemente erhöhen die mathematische Genauigkeit. Ist diese feine Diskretisierung erfolgt, kann die Qualität des Gebiets mit dem *Patch-Test* überprüft werden. Dieser zieht ein Gebiet aus mehreren Elementen heran, das so aufgebaut ist, dass die exakte Lösung bekannt ist. Stimmt die Lösung der FEM mit der analytisch berechneten Lösung exakt überein, ist der *Patch-Test* bestanden.

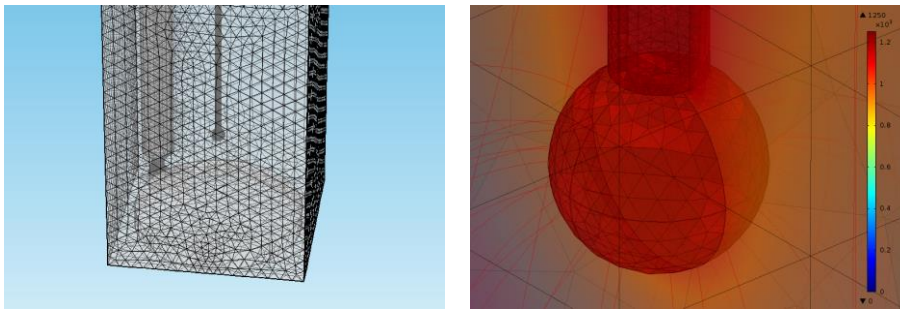


Abbildung 43 Beispiel für die Anwendung eines adaptiven Gitters zur Berechnung der PAAm-Kapsel an der Kanüle im inhomogenen Kondensator

Ein dreidimensionales Grundgebiet wird dementsprechend in Quader und Tetraeder sowie ähnliche, auch krummflächig berandete Elemente zerlegt (*Serendipity*- oder Lagrange-Elemente). In dieser Arbeit wird der jeweilige Kondensator zusammen mit der darin positionierten Kapsel als vollständiger Festkörper betrachtet. Die Simulation einer deformierbaren Kapsel würde sehr viel Rechenaufwand und -zeit bedeuten und ist für die Charakterisierung des elektrischen Feldes erlässlich. Die verschiedenen Materialien der Bauteile sowie der Kapsel wurden jedoch berücksichtigt.

Nachvollziehbar ist, dass die Feinheit der Diskretisierung, d. h. die Maschendichte des Netzes, einen maßgeblichen Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse hat. Dementsprechend erhöht sich der maschinelle Rechenaufwand bei der Approximation feinerer und dichter Strukturen, wodurch es z. B. bei instationären Aufgabenstellungen nötig werden kann, intelligente Vernetzungslösungen zu finden. Die adaptive Gittererzeugung (englisch: *adaptive meshing*) verfeinert die Netzstruktur in Bereichen, in denen größere Lösungsfehler zu erwarten sind. Dies kann manuell vorgenommen werden oder dynamisch erfolgen.^[143,144]

4 Approximative Berechnungen

4.2 Numerische Diskretisierung der elektrischen Felder mittels FEM

Weitere in COMSOL enthaltene Tools interpretieren parametrische und assoziative Modelle, Variablen, mathematische Ausdrücke und Lookup-Tabellen. Der *Application Builder* sowie der *Physics Builder* mit APIs für zahlreiche Anpassungsmöglichkeiten stehen in Java® und in *LiveLink™* for MATLAB® zur Verfügung.

Letztlich ermögliche COMSOL auch, die Ergebnisse in Microsoft® Excel®, Animationen im Bildformat Animierte GIF, Adobe® Flash oder AVI zu exportieren. Die Berichterstellung erfolgt in Microsoft® Word® oder HTML, die Ergebnisdarstellung und die Nachbearbeitung sowie das Überprüfen und Optimieren von Simulationen können in einem Visualisierungstool vorgenommen werden.¹⁹

¹⁹ Alle Informationen stammen von der Comsol Multiphysics-Webseite, 6.11.2017.

5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln

4.2 Numerische Diskretisierung der elektrischen Felder mittels FEM

5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln

Die Aufnahmedauer der Videos der elektrophoretischen Kapselbewegungen variiert je nach Bewegungsverhalten der einzelnen Kapsel, denn sobald die Kapsel an den äußeren Rand des Plattenkondensators oder außerhalb des Kamerabildes gelangt ist, wurde die Messung beendet, weil daraufhin keine weitere Auswertung des Videomaterials erfolgen kann.

Die Videos wurden mit einer Canon EOS 110D-Kamera (25 Bilder pro Sekunde, 1280 x 720 Pixel) bzw. dem *KEYENCE Digital Microscope System* (Seriennummer AD210071) aufgezeichnet. Mit Hilfe des Trackingprogramms *ImageJ 1.51k* wurden die Daten analysiert und anhand von grafischen Auftragungen im Tabellenkalkulationsprogramm *OriginPro 2016G* und *2018G* ausgewertet.

ImageJ ist ein *Open Source* Bildbe- bzw. -verarbeitungsprogramm und wurde von Wayne Rasband an den *National Institutes of Health*²⁰ entwickelt.^[146] Es ist in der Programmiersprache Java verfasst und wird zur wissenschaftlichen und medizinischen Bildanalyse eingesetzt, wie bspw. der Strukturaufklärung und -vermessung auf Mikroskopie- und Videoaufnahmen.

Das in dieser Arbeit verwendete *Fiji* (*Fiji is just ImageJ*) enthält neben einigen anderen die Erweiterung *MTrack2*,²¹ das von Nico Stuurman, einem Wissenschaftler für Programmierung und Mikroskopie an der staatlichen Universität in San Francisco, Kalifornien (UCSF) geschrieben worden ist und auf dem *MultiTracker*-Plugin von Jeffrey Kuhn basiert.^[147] Es vermag Objektaufnahmen in kontraststärkere Darstellungen zu überführen und verfolgt die zweidimensionalen Bewegungsabläufe des Objekts in Abhängigkeit der Zeit. Die Videos werden separat auf eine Bildrate von 12 bzw. 15 Bildern pro Sekunde komprimiert und in eine reine Schwarz-Weiß-Darstellung überführt. Ein kleiner, individuell festlegbarer Rahmen erfasst hierzu die genauen Objekteigenschaften im ersten Videobild und sucht im darauffolgenden nach der am ehesten übereinstimmende Objektposition, wodurch nach und nach eine Wegstrecke identifiziert wird. Die Genauigkeit dieser Spur kann benutzerdefiniert eingestellt werden, z. B. über die Maximalgeschwindigkeit des Objekts und unter Berücksichtigung der individuell gesetzten Fehlertoleranz. Die Festlegung der „*Minimum track length*“ (deutsch: minimale Spurlänge) schließt kürzere, nicht auswertbare Streckenlängen aus und so wird die Geschwindigkeit der Kapsel über eine lineare Bestimmung der Abstände zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern ermittelt. Die Daten können als .xml-Datei (englisch: *Extensible Markup Language*) ausgegeben werden und sind damit über das Tabellenkalkulationsprogramm *Microsoft® Excel®* zugänglich. Sie wurden nach der Bearbeitung mit *Microsoft® Excel®* in *OriginPro 2016G* bzw. *2018G* ausgewertet.

²⁰ Die *National Institutes of Health* (NIH; deutsch: Nationale Gesundheitsinstitute) sind eine Behörde des Ministeriums für Gesundheitspflege und Soziale Dienste der Vereinigten Staaten mit Sitz in Bethesda, Maryland, USA.

²¹ <http://imagej.net/MTrack2>, 16.7.2016

5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln

5.1 Im homogenen elektrischen Feld

5.1 Im homogenen elektrischen Feld

Für die Messungen im homogenen elektrischen Feld wurde der Plattenkondensator unter dem xy-Objektiv des hochauflösenden Lichtmikroskops *KEYENCE Digital Microscope System* (Seriennummer AD210071) platziert und die Kapseln einzeln von oben betrachtet. Die Kapseln wurden vor der Untersuchung in einem separaten Gefäß hergestellt und dann sehr behutsam in die Messzelle überführt. Das folgende Foto zeigt den Aufbau der Messzelle unter dem Mikroskop:

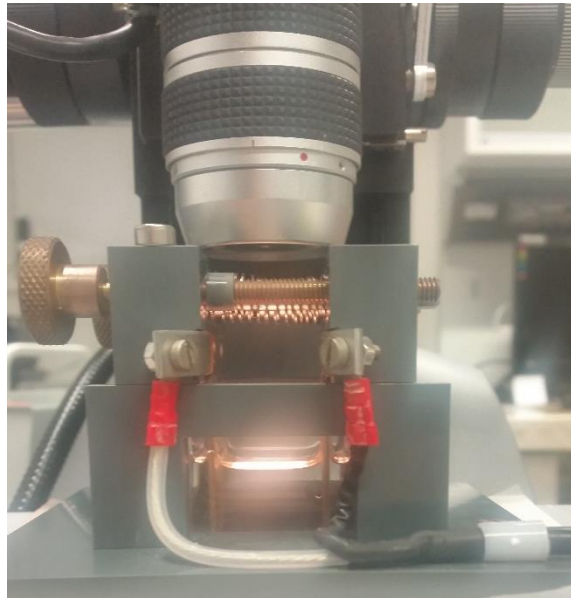


Abbildung 44 Plattenkondensator unter dem Lichtmikroskop zur Aufzeichnung der Kapselbewegung

Damit die Kapseln nicht auf dem Boden der Küvette in Abbildung 44 liegen, sondern mittig „schwebend“ zwischen den Kondensatorplatten platziert werden können, wird ein Dichtegradient im Umgebungsmedium erzeugt. Eine 2,0 M Lösung aus Saccharosebenzoat in *p*-Xylol wird dazu unter das *p*-Xylol geschichtet. Die Dichtedifferenz beider Ölphasen sorgt dafür, dass die Kapsel nicht sedimentiert. In der folgenden Tabelle sind die Dichten der 2,0 M Saccharosebenzoatlösung temperaturabhängig aufgeführt:

Tabelle 3 Dichten der 2,0 M Saccharosebenzoatlösung in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur

Temperatur T	18°C	19°C	20°C	21°C	22°C	23°C	24°C	25°C	26°C	27°C
Dichte ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^3$	1,0424	1,0416	1,0407	1,0399	1,0390	1,0382	1,0373	1,0365	1,0357	1,0348

Die Dichtemessungen wurden mit dem Gerät *DSA 5000 M* der Firma Anton Paar durchgeführt. Die flüssige Substanz wird innerhalb des temperierbaren Gehäuses in ein U-Rohr gefüllt, das elektronisch zu Schwingungen in seiner Eigenfrequenz angeregt wird. Da

5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln

5.2 Im inhomogenen elektrischen Feld

die Dichte der Analysesubstanz die Eigenfrequenz beeinflusst, können über diese Abhängigkeit die Dichten von Flüssigkeiten vom internen Computer über die Kalibrierung mit Luft oder Wasser berechnet werden. Die Ergebnisse wurden in einem Temperaturintervall von 18-27°C bestimmt.

5.2 Im inhomogenen elektrischen Feld

Im Nadelkondensator wird die Kapsel in derselben Höhe der Nadel im Medium positioniert und befindet sich damit über dem Mittelpunkt der gegenüberliegenden Platte sowie zentral in der Messzelle, siehe Abbildung 45. Um die Richtung der Feldlinien zu berücksichtigen, wurde der Kondensator um einen Winkel von 90° gekippt aufgebaut, damit eine Bewegungsbestimmung der Kapsel vom Einfluss der Gravitation unterschieden werden kann. Hierzu wurde zum einen auch hier mithilfe des Dichtegradienten gearbeitet, um horizontales Bewegungsverhalten entlang der elektrischen Feldlinien zu beobachten. Zum anderen wurde die Dichte der *p*-Xylol-Saccharosebenzoatlösung mit der von Wasser gleichgesetzt, da die Kapsel, die hauptsächlich aus Wasser besteht, keiner Druckdifferenz ausgesetzt ist.

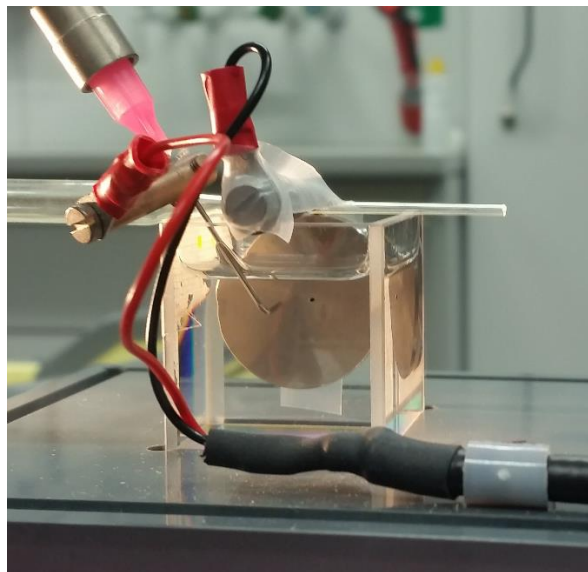


Abbildung 45 Nadelkondensator in um 90° gekippter Position neben dem Mikroskop und einer Digitalkamera zur Aufzeichnung der Kapselbewegung

Liegt die Konzentration der *p*-Xylol-Sucrosebenzoatlösung zwischen 1,35 M und 1,375 M wird der Dichtebereich von Wasser erhalten. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle 4 übersichtlich aufgelistet. Konkreter können diese Werte nicht angegeben werden, weil schon minimale Abweichungen der Konzentration dazu führen, dass ein Wassertropfen bzw. eine Kapsel in den Lösungen aufräumt oder sedimentiert.

5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln

5.2 Im inhomogenen elektrischen Feld

Tabelle 4 Dichten verschiedener Saccharosebenzoatlösungen in *p*-Xylol in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur und der Konzentration von Saccharosebenzoat

Konzentration <i>c</i> der Saccharosebenzoatlösung	1 M	1,3 M	1,35 M	1,375 M	1,4 M	1,7 M
Temperatur <i>T</i>	Dichte ρ / g·cm ³	Dichte ρ / g·cm ³	Dichte ρ / g·cm ³	Dichte ρ / g·cm ³	Dichte ρ / g·cm ³	Dichte ρ / g·cm ³
18 °C	0,961	0,984	0,997	0,993	1,005	1,027
19 °C	0,960	0,983	0,996	0,992	1,005	1,025
20 °C	0,959	0,983	0,996	0,991	1,004	1,024
21 °C	0,958	0,982	0,995	0,990	1,003	1,023
22 °C	0,957	0,981	0,994	0,989	1,002	1,022
23 °C	0,956	0,980	0,993	0,989	1,001	1,021
24 °C	0,956	0,979	0,992	0,988	1,000	1,020
25 °C	0,955	0,978	0,991	0,987	0,999	1,019
26 °C	0,954	0,978	0,990	0,986	0,999	1,019
27 °C	0,953	0,977	0,990	0,985	0,998	1,018

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

Im Folgenden werden die charakteristischen physikalischen Eigenschaften des selbst synthetisierten Copolymers Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid-Acrylamid (PAAm) beschrieben, die mit verschiedenen Untersuchungsmethoden erhoben worden sind. Verschiedene Herstellungsladungen des PAAms wurden für die Messungen herangezogen.

6.1.1 Viskosität der Polymerlösung

Mithilfe der Viskosimetrie nach Leo Ubbelohde wurden die dynamischen Viskositäten verschiedener PAAm-Lösungen bestimmt, um weitere Untersuchungsmethoden, wie die Lichtstreuung, nutzen zu können.

Die gemessenen Durchlaufzeiten der Polymerlösungen durch die Kapillaren wiesen während der Messung bereits darauf hin, dass die Viskosität der Proben mit steigender Polymerkonzentration zunimmt, da es zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den PAAm-Molekülen kommt, je mehr sich in der Lösung befinden. Bei einer Lösung von $w_{\text{PAAm}} = 1,5\%$ beträgt die Konzentration $c = 15 \text{ g/l}$.

Wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, wird die mittlere dynamische Viskosität über die Mark-Houwink-Gleichung berechnet. Die dafür nötige Grenzviskosität wird auf die Nullkonzentration $c = 0 \text{ g/l}$ extrapoliert, indem die Grenzviskosität η_{Grenz} durch Auftragung der η_{spec}/c gegen die Polymerkonzentration c in g/l aufgetragen wird. Der Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden mit der Ordinate ergibt die Grenzviskosität mit der Einheit l/g .

Die Viskositäten der verschiedenen Polymerchargen liegen alle in derselben Größenordnung und steigen mit höher werdender Molekülzahl in Lösung linear an. Der Polyelektrolyteffekt ist ausgeblieben, sonst wären die Kurven der Viskosität mit höherer Polymerkonzentration aufgrund unzureichender ionischer Abschirmung angestiegen. Dies ist nicht der Fall, daher gelten die ermittelten Grenzviskositäten als zuverlässig und konnten für die Berechnung des Viskositätsmittels herangezogen werden, die in der Tabelle 5 angegeben werden.

Das aminofunktionalisierte Polyacrylamid hat bei einer Konzentration von $w_{\text{PAAm}} = 0,5\%$ eine dynamische Viskosität von $\eta = 3,7\text{-}4,7 \text{ mPa s}$.

Mit dieser Konzentration sind die Molekulargewichte der Polymerproben berechnet und gemittelt worden. Das Ergebnis für das mittlere Molekulargewicht von $MW = 7447 \text{ g/mol}$ ist eindeutig viel zu klein und weist auf kleine bzw. mittelgroße Polymermoleküle hin. Dies stimmt nicht mit den anderen Methoden zur Molmassenbestimmung überein.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

Tabelle 5 Mittlere Viskositäten η der Copolymerlösung in Abhängigkeit des Gewichtsanteils w

	Wasser	PAAm $w = 1\%$	PAAm $w = 0,5\%$	PAAm $w = 0,1\%$	PAAm $w = 0,05\%$	PAAm $w = 0,01\%$
mittlere Viskosität η	0,91 mPa s	6,87 mPa s	4,46 mPa s	2,50 mPa s	2,02 mPa s	1,44 mPa s

Die in dieser Analyse verwendeten Chargen hatten verschiedene Polymerisationszeiten. Die Polymere 1 und 2 hatten eine Reaktionszeit von fünf Stunden, das PAAm 3 reagierte über Nacht (ca. 24 Stunden) und das PAAm 4 hatte ein Zeitfenster von zwei Stunden, das normalerweise für eine radikalische Polykondensation ausreichen sollte. Je länger die Reaktionszeit, desto länger sollten die Produktmolekülketten werden können. Diese Annahme wird durch den Vergleich zwischen dem Viskositätsmittel mit dem zuvor ermittelten Molekulargewicht bestätigt. Da das PAAm 4 die höchsten über die Lichtstreuung bestimmten Gewichtsmittel aufweist, obwohl es die kürzeste Reaktionszeit zur Verfügung hatte, kommt es hier insgesamt zu einem Widerspruch.

Die ersten hergestellten PAAm-Lösungen erfolgten mit einem schlichten Aufbau unter dem Abzug und unter einfachen Aufreinigungsbedingungen.^[57] Ab der Charge PAAm 4 wurde das Polymer mithilfe des Arbeitskreises von Prof. Dr. Ralf Weberskirch für polymere Hybridsysteme, TU Dortmund, hergestellt. Aufgrund von zusätzlichen Möglichkeiten, die Reaktionsbedingungen zu verbessern, kam es zu einer veränderten Polymerstruktur. Das Lösungsmittel Wasser wurde vor Reaktionsbeginn mit Argon entgast, so dass gelöster Sauerstoff die Reaktionspartner nicht inhibieren konnte. Dadurch kam es zu verbessertem radikalischem Kettenwachstum trotz derselben Menge an zugefügtem Kettenregler Natriumformiat. Dennoch liegt die über die Viskoimetrie ermittelte Molmasse dieses PAAms nicht signifikant höher als die der anderen Chargen, so dass die verbesserten Reaktionsbedingungen nur in den Ergebnissen der Lichtstremethoden deutlich werden.

Einen durchaus bedeutsamen Einfluss auf die viskosimetrisch ermittelten Molekulargewichte haben zwei der Parameter der Mark-Houwink-Gleichung, der Vorfaktor K und der Exponent a . Für die Berechnung wurden $K = 0,000071 = 7,1 \cdot 10^{-5}$ und $a = 0,77$ eingesetzt.^[148] Dies ist an dieser Stelle eine Näherung, denn McCarthy et al. haben die beiden Größen für PAAm-Homopolymere selbst ermittelt. Der Einfluss der Parameter ist allerdings beachtlich, denn eine Änderung von K um 50% hat eine Änderung des Molekulargewichts von 66% zur Folge. Eine Änderung des Strukturfaktors $a = 0,77$ auf $a = 0,8$ zieht eine Veränderung des Molgewichts von 4% nach sich. Damit ändert sich das Molekulargewicht von PAAm 4 von $MW = 9.103$ g/mol auf 6.467 g/mol. Die genaue Bestimmung der beiden Parameter sollte nicht Gegenstand dieser Arbeit sein, da dies für das hier synthetisierte Copolymer aus AAm und NAPMAAm im Verhältnis von 9:1 einen zu großen Aufwand bedeutet hätte in Respektive zu

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

den weiteren zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden wie die SLS, DLS und GPC. Die näherungsweise eingesetzten Konstanten sind allerdings eine denkbare Erklärung für die abweichenden Ergebnisse und gaben Anreiz dazu, die Synthese- und Aufreinigungsbedingungen dauerhaft zu verbessern.

Denn ein Vergleich der ermittelten Molekulargewichte aus den verschiedenen Methoden ist notwendig. Die SLS und die Viskosimetrie liefern das Molekulargewicht MW und das Viskositätsmittel M_η als Einpunktwerte einer Molmassenverteilung:

$$M_n < M_\eta < MW < M_z$$

Hierbei ist M_n das Zahlenmittel und M_z das Zentrifugalmittel. Das Viskositätsmittel M_η ist klar als kleiner als das Massenmittel MW definiert, insofern trifft das auf die hier erhaltenen Ergebnisse zunächst zu.

$$M_\eta = 6.000 - 10.000 \text{ g/mol} < MW = 80.000 - 180.000 \text{ g/mol}$$

Allerdings ist der tatsächliche Größenunterschied zu beträchtlich und liegt weit über der zu erwartenden Differenz. Seiffert und Oppermann wiesen Zahlenmittel von 90.000 – 500.000 g/mol und Massenmittel von 200.000 – 2.500.000 g/mol nach.^[48,149] Da das PAAm nach ihrer Synthesevorschrift hergestellt wurde, lässt dies auch einen Vergleich der Polymermassen dieser Arbeit zu. Das mittlere Molekulargewicht stimmt sogar mit dem unteren Randbereich der ermittelten Werte überein, besonders unter Berücksichtigung des PAAm 4. Im Vergleich zur Synthesevorschrift wurde vorliegend auch die zehnfache Konzentration des Kettenreglers eingesetzt und damit erscheint das mittlere Molekulargewicht plausibel. Dem gegenüber wird noch einmal bekräftigt, dass die viskosimetrisch bestimmten Ergebnisse zu niedrig sind und in keiner Relation zu den mittleren Molekulargewichten aus den anderen Methoden stehen.

6.1.2 Partikeleigenschaften des Polymers

Mithilfe der statischen Lichtstreuung (SLS) wird die gewichtsmittlere Molmasse unter Berücksichtigung der Polydispersität der Makromoleküle bestimmt, auch der Gyrationradius und der 2. Virialkoeffizient konnten erfasst werden. Da zur Herstellung der Mikrokapseln Tenside zum Einsatz kommen, sind auch diese in den Proben enthalten sowie Natriumcarbonat, um die Knäuelform des Copolymers zu erzwingen und den Polyelektrolyteffekt zu unterdrücken.

Da vorangegangene Arbeiten^[57] bereits Untersuchungen zum pH-Optimum durchgeführt haben, sollten diese Ergebnisse zur Verifizierung herangezogen werden, um den Einfluss der optimierten Polymersynthese nachvollziehen zu können.

Um die SLS als Messmethode nutzen zu können, ist es nötig, die Brechungsindexinkremente der Polymerlösungen zu kennen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

Tabelle 6 Brechungsindexinkremente mit Standardabweichung der Polymerlösungen 1 bis 4

PAAm	dn/dc-Wert
1	0,176 ± 0,002
2	0,173 ± 0,0009
3	0,160 ± 0,007
4	0,173 ± 0,001

Verglichen mit Literaturwerten zwischen $dn/dc = 0,174 - 0,177$ liegen die Messwerte in der Tabelle 6 im Erwartungsbereich. Die Lösung des PAAm 3 zeigt als einzige eine Abweichung. Gründe für den geringeren Wert von $dn/dc = 0,16$ können Konzentrationsungenauigkeiten in der Verdünnungsreihe sein, pH-Wert-Schwankungen können die Knäuelstruktur der Polymermoleküle verändern oder bei der Synthese wurde bereits das Monomerverhältnis gestört, wodurch es zu veränderten Werten in dieser Messreihe gekommen sein kann.

Die Auswertung der SLS-Messungen erfolgt über den sogenannten Zimm-Plot. Einer der in dieser Arbeit entstandenen Plots ist in der Abbildung 46 zu sehen, alle anderen Plots sahen gleichartig aus. In grün sind hier die gemessenen Werte eingetragen, die roten hingegen dienen der Extrapolation auf $c = 0$ und die lilafarbenen ermöglichen die Extrapolation auf den Winkel von $\theta = 0$. Aus der Steigung der roten Extrapolationsgeraden wird der zweite Virialkoeffizient A_2 berechnet und aus der Steigung der violetten Geraden der Gyrationsradius R_G , siehe Kapitel 3.2.2 ab Seite 42.

Die Messpunkte im Plot in Abbildung 46 zeigen einen nicht-linearen Verlauf, der erst wie erwartet mit größer werdenden Winkeln ansteigt, jedoch bei den höheren Winkeln wieder abfällt. Die beiden Ursachen für diese Krümmung in allen Messreihen sind die Polydispersität der Polymerlösung und eine nicht-ideal sphärische Partikelform. Da die Streuung des Lichts an großen Molekülen verringert ist, kommt es zu stärkerer intramolekularer Interferenz bei größeren Winkeln und die Streuintensität nimmt ab. Der Streuanteil bei kleineren Partikeln hingegen nimmt im Umkehrschluss zu.^[116,118]

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

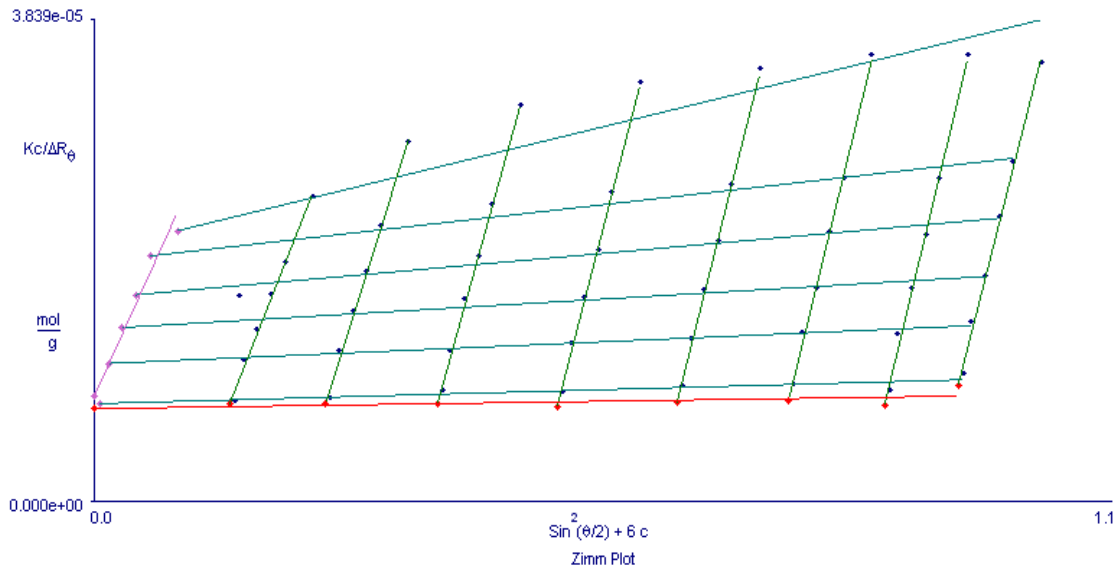


Abbildung 46 Zimm-Plot von PAAm 3, vermessene Konzentrationen: $w_{\text{PAAm}} = 0,1\%$; $0,25\%$; $0,5\%$; $0,75\%$; $1,0\%$ und $1,5\%$, vermessene Winkel $\theta = 45^\circ$, 60° , 75° , 90° , 105° , 120° , 135° , 150° , $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,5 \text{ M}$

Bei sehr kleinen Winkeln von 30° zeigen sich besonders starke Abweichungen in den Werten. Sie liegen gestaucht vor und auch die Streustrahlung war erhöht gegenüber den anderen Messpunkten. Dieser Effekt scheint gerätebedingt zu sein, er trat bei allen Messungen auf, sodass die Messwerte bei $\theta = 30^\circ$ nicht für die Auswertung berücksichtigt worden sind.

Das Molekulargewicht des eigenständig hergestellten funktionalisierten Polyacrylamids ist nur durch die Zugabe von Salz mit der SLS möglich. Im Vergleich zu vorangegangenen Arbeiten war zu sehen, dass die Polymerknäule, die ohne Salz gemessen worden sind, aufgrund ihrer gestreckten, langkettigen Form nicht mit sphärischen Partikeln in Analogie setzen lassen. Die Theorie der SLS kann also nicht greifen und führt zu nicht auswertbaren Zimm-Plots.^[57,150]

Trotz der leicht gekrümmten Kurvenverläufe ist eine lineare Anpassung und die daraus resultierende Extrapolation der Messwerte in dieser Arbeit gut möglich und die gesuchten Parameter konnten bestimmt werden.

Das mittlere Molekulargewicht von PAAm wurde aus den Ordinatenabschnitten sowohl konzentrationsabhängig (rot) als auch winkelabhängig (violett) ermittelt und mit dem Gyrationradius und dem 2. Virialkoeffizient in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

Tabelle 7 Messwerte der statischen Lichtstreuung

Polymer	$MW(c=0)$ / $g\ mol^{-1}$	$MW(\theta=0)$ / $g\ mol^{-1}$	R_g / nm	A_2 / $cm^3\ mol\ g^{-2}$
1	171.000 ± 22.000	171.000 ± 48.000	55±11	$(1,07±0,10)·10^{-3}$
1	219.000 ± 33.000	219.000 ± 58.000	78±12	$(1,22±0,073)·10^{-3}$
1	166.000 ± 31.000	166.000 ± 24.000	57±16	$(1,13±0,053)·10^{-3}$
Mittelwert	185.000 ± 28.700			
2	89.300 ± 5.700	89.300 ± 6.200	10±23	$(4,64±0,47)·10^{-4}$
2	105.000 ± 18.000	105.000 ± 14.000	43±17	$(5,14±0,76)·10^{-4}$
2	84.700 ± 1.500	84.700 ± 7.500	n. v.	$(4,27±0,63)·10^{-4}$
Mittelwert	93.000 ± 8.400			
3	135.400 ± 7.200	135.400 ± 7.100	25,1±8,1	$(6,06±0,23)·10^{-4}$
3	126.800 ± 3.100	126.800 ± 8.500	n. v.	$(5,68±0,32)·10^{-4}$
3	146.800 ± 6.000	146.800 ± 9.600	30,5±5,3	$(6,26±0,27)·10^{-4}$
Mittelwert	136.000 ± 5.400			
4	80.900 ± 9.600	80.600 ± 4.600	82±10	$(1,72±0,43)·10^{-4}$
4	2.800.000 ± 390.000	2.770.000 ± 690.000	59±12	$(2,79±0,75)·10^{-5}$
4	2.450.000 ± 360.000	2.500.000 ± 1.200.000	61±14	$(2,10±11)·10^{-5}$
Gesamtmittel	138.000 ± 14.166			

Die Qualität der extrapolierten Molmassen des Polymers ist als gut zu bewerten, denn in Hinblick auf die rasche radikale Polykondensationsreaktion im Syntheseprozess erscheinen die Werte in einem reproduzierbaren mittleren Bereich von $MW_{PAAm} = 138.000 \pm 14.166\ g/mol$. Die Standardabweichung ist für langkettige, unverzweigte Polymere plausibel und liegt meist im Bereich von 10-20% des jeweiligen Einzelwerts. Die verwendete Menge des Kettenreglers und den anderen Komponenten für die Synthese wurde genauestens eingewogen, trotzdem kann es aufgrund dessen zu Abweichungen gekommen sein.

Die Ergebnisse der Syntheseprodukte 1 bis 3 sind gut miteinander vergleichbar: das PAAm 1 hat ein mittleres Molekulargewicht von $MW_{PAAm} = 185.000\ g/mol$, PAAm 2 weist mit $MW_{PAAm} = 93.000\ g/mol$ das geringste Massenmittel auf und das PAAm 3 liegt in einem Bereich um den Wert $MW_{PAAm} = 136.000\ g/mol$. Aufgrund der ähnlichen Größenordnungen der Moleküle ist auch ein analoges Verhalten bei der Grenzflächenpolymerisation zu erwarten.

Nur das PAAm 4 weicht von diesen Werten deutlich ab. Hier gab es die Besonderheit, dass zwischen der ersten Messung des Molekulargewichts und den anderen beiden Messungen von dieser Charge ein Zeitraum von drei Monaten lag. So liegt die erste Messung des frisch

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

synthetisierten Polymers mit $MW_{\text{PAAm}} = 81.000 \text{ g/mol}$ im Bereich der anderen Polymerchargen. In einem langen Lagerungszeitraum jedoch kann das Polymer zur Sedimentation und zur Aggregationen neigen und damit kann eine grobe Veränderung der Partikel stattgefunden haben. Die Verdunstung des Lösungsmittels kann zudem zu Konzentrationsungenauigkeiten führen und das Salz in den Proben ausfällen, welches sich an die Polymermoleküle anlagert. Somit stieg die gewichtsmittlere Molmasse im vorliegenden Fall auf bis zu $MW_{\text{PAAm}} = 2.800.000 \text{ g/mol}$ an und eine Berechnung des Mittelwerts wäre nicht zweckmäßig. Aus Interesse wurden diese Messungen durchgeführt und zeigen deutlich, dass eine ungekühlte, lange Standzeit für die Qualität des PAAms abträglich ist.

Erwartungsgemäß zeigen Polymere mit einem hohen Molekulargewicht auch eine größere räumliche Ausdehnung, diese Abhängigkeit wird in der Abbildung 47 deutlich. Die Gyrationradien der gemessenen Polymere liegen in einem Bereich zwischen 10 nm und 82 nm, wobei das kleinste Polymer, PAAm 2, auch den kleinsten Streumassenradius besitzt und das PAAm 1 den größten, das es das höchste Massenmittel aufweist, siehe Tabelle 7. Das PAAm 4 wird aufgrund der Massendiskrepanz an dieser Stelle nicht berücksichtigt.

Die Bewertung der Gyrationradien ist jedoch nur qualitativ möglich. Eine tatsächliche quantitative Korrelation mit dem Molekulargewicht der Polymere kann nicht klar hergestellt werden. Zudem sind die Standardabweichungen der Radien mit durchschnittlich 25% relativ hoch und müssen auf die gekrümmten Kurvenverläufe im Zimm-Plot zurückgeführt werden, wodurch die Extrapolation auf $\theta = 0$ ungenauer wird. Die Partikel streuen dadurch vermeintlich stärker und die Steigung der Ausgleichsgeraden ist zu gering, um realistische Werte für die Gyrationradien angeben zu können. Diese Werte werden daher als „n. v.“ für „nicht vorhanden“ angegeben.

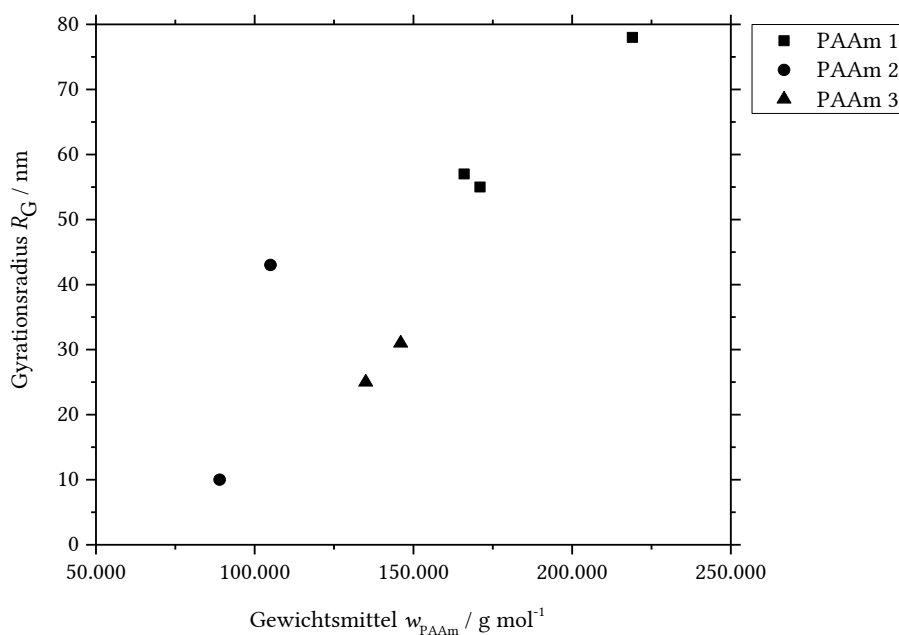


Abbildung 47 Abhängigkeit des Gewichtsmittels M_w zum Gyrationradius R_g (SLS)

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

Vom strukturellen Aufbau sehr ähnliche Gelpartikel wie z. B. Poly-(*N*-Isopropylacrylamid) haben Gyrationradien von $R_G = 250 \text{ nm}^{[151]}$ und liegen zwar deutlich über den Ergebnissen des hier hergestellten PAAms. Andere PAAm-Moleküle haben Gyrationradien um $R_G = 5\text{-}15 \text{ nm}^{[152,153]}$ und liegen im unteren Bereich der hier gezeigten Ergebnisse, obwohl ein anderes Lösungsmittel zur Synthese genutzt worden ist. Damit sind die hier ermittelten Streumassenradien als authentisch zu betrachten.

Die Ergebnisse für den 2. Virialkoeffizienten fallen verhältnismäßig klein aus. Sie liegen zwischen 10^{-3} und $10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$ und zeigen damit sehr starke Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel an. Ein wasserlösliches Polyelektrolyt in voll entsalztem Wasser vorzulegen scheint daher optimal. Dennoch finden sich die Ergebnisse für A_2 im Randbereich weiterer Literaturwerte wieder, die $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$ bis $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$ betragen.^[125] Daher gelten auch diese Ergebnisse als zuverlässig.

Mit der dynamischen Lichtstreuung wird der hydrodynamische Radius R_H bestimmt, also die Größe der Polymerknäule in Lösung. Das heißt, dieses Maß berücksichtigt nicht die räumliche Ausdehnung der unregelmäßig geformten Polymerknäule selbst, sondern gibt den Radius einer Kugel mit derselben Diffusionsgeschwindigkeit an. An das Molekül adsorbierte Ionen, diffuse Schichten o. ä. werden daher mit angerechnet. Die Bestimmung dieser Größe soll es ermöglichen, die Wechselwirkungen mit den an der Vernetzungsreaktion beteiligten Tensiden im Lösungsmittel und das gemeinsame Verhalten in der Grenzphase vorherzusagen. Die Ermittlung des hydrodynamischen Radius wurde sowohl winkelabhängig mit der DLS und winkelunabhängig mit der SLS bestimmt.

Die winkelunabhängigen Messungen wurden bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt, wobei die Salzkonzentration zur Erhaltung der Knäuelform mit $c = 0,5 \text{ M NaCl}$ konstant gehalten worden ist. Damit war das Verhältnis zwischen Salz und Polymer nicht konstant und bei kleinen PAAm-Konzentrationen lag ein deutlicher Salzüberschuss vor. Das Gerät gibt den hydrodynamischen Radius direkt aus und die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 48 aufgetragen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

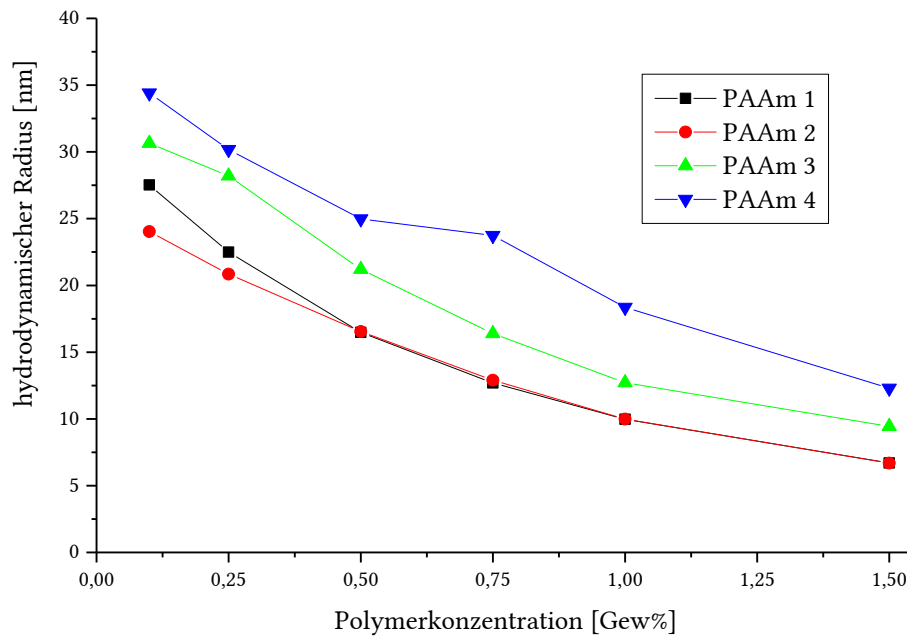


Abbildung 48 Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_H von der Polymerkonzentration (DLS)

Die hydrodynamischen Radien der untersuchten Polymere sind mit $R_H = 7 - 35$ nm im typischen Bereich von Polyacrylamiden^[154,155] und liegen hier in derselben Größenordnung. Die doch auffallende Abweichung des PAAm 4 ist mit dessen hohem Molekulargewicht zu erklären, das bereits zuvor diskutiert wurde. Das Polymer 3 hingegen weist vermutlich eine etwas andere Copolymerstruktur auf als das PAAm 1 und PAAm 2, die die leichte Erhöhung der hydrodynamischen Radien zur Folge hat. Denn die NMR-Untersuchungen ergaben, dass es statistische Verteilungen der Funktionalisierung zur Grenzflächenvernetzung des Polymers von 8:1 oder 9:1 gegeben hat. Insgesamt zeigen die Polymere analoges Verhalten.

Die Abbildung 48 zeigt, dass der hydrodynamische Radius mit steigender Polymerkonzentration sinkt. Dieses Verhalten entspricht nicht der Erwartung, denn trotz erhöhter Anzahl an Molekülen bei hohen Konzentrationen sollte der Radius entweder gleichbleiben oder allenfalls aufgrund von Agglomerationsvorgängen oder Adsorptionsprozessen größer werden. Stattdessen wird das Gegenteil beobachtet: bei kleiner werdender Anzahl von PAAm-Molekülen in Lösung wird deren hydrodynamischer Radius größer.

Die Salzkonzentration kann dafür nicht verantwortlich sein, denn diese ist nicht zu gering, um in einer mangelnden Abschirmung der Ladungen entlang der Polymerkette zu resultieren. Vor allem die konstante Salzkonzentration vermag es bei besonders geringen Polymerkonzentrationen die Knäuelform der freien Moleküle zu erhalten, weshalb der Radius nicht größer werden dürfte. Bei besonders guter Ionisation der langen Ketten sollte es vielmehr zu geringeren Radien kommen, da eine noch kompaktere Knäuelung möglich wäre. Der Vergleich mit der Literatur stützt die Annahme, dass eine zu niedrige Salzkonzentration nicht die Ursache dafür sein kann, dass die Radien größer werden. Die hier eingesetzte

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

Salzkonzentration ist zudem aus der oberen Grenzbereich gewählt und genügt oftmals aus, um Polyelektrolyte ausreichend abzuschirmen, selbst solche mit weitaus höherem Anteil ionisierbarer Seitengruppen in den Molekülen.^[125,156,157]

Um ganz sicher zu gehen und den Einfluss der Salzkonzentration auf den hydrodynamischen Radius von PAAm zu klären, wurde eine Konzentrationsreihe mit konstantem Polymer-Salz-Verhältnis untersucht. Die nachfolgende Abbildung zeigt einen Vergleich beider Messreihen. Die rote Kurve zeigt die Werte des hydrodynamischen Radius bei veränderlichem Polymer-Salz-Verhältnis und die blaue Kurve gibt die hydrodynamischen Radien bei gleichbleibendem Polymer-Salz-Verhältnis wieder. Für die Untersuchung wurde das Verhältnis der größten Polymerkonzentration von $w_{\text{PAAm}} = 1,5\%$ gewählt, das Verhältnis lag somit bei $5,69 \cdot 10^{-6} \text{ M PAAm} : 1 \text{ M Salz}$.

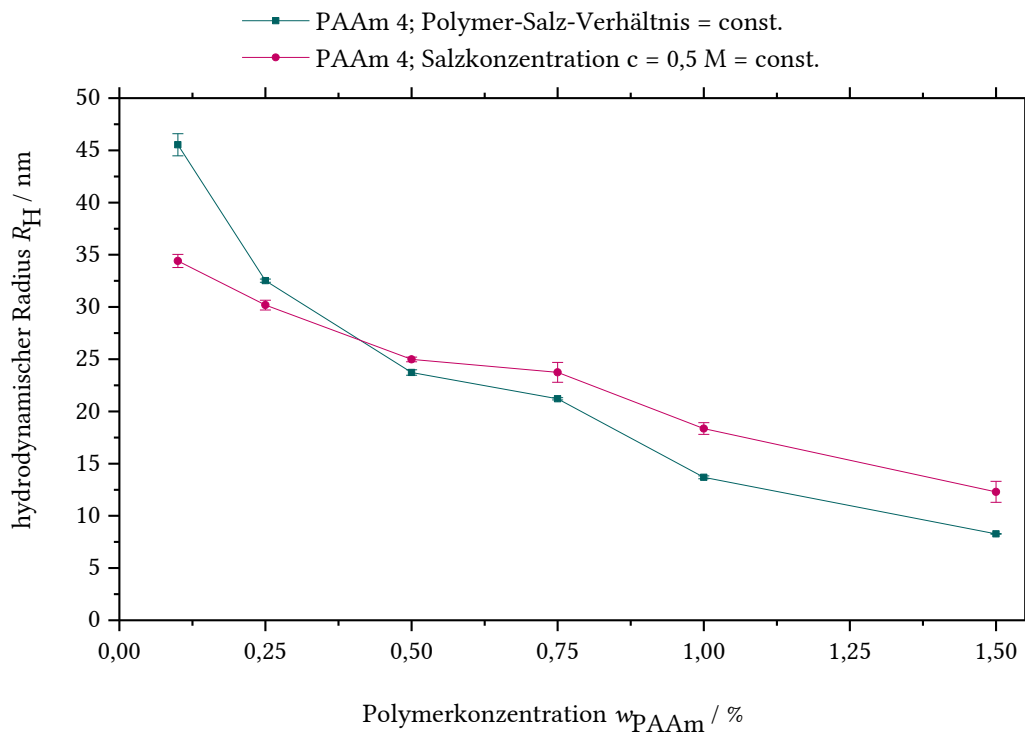


Abbildung 49 Vergleich von konstantem Polymer-Salz-Verhältnis und variierendem Polymer-Salz-Verhältnis

In der Abbildung 49 ist deutlich zu erkennen, dass sich die Salzvariation nicht auf das Verhalten der Polymerknäuelung auswirkt. Da beide Kurven nahezu aufeinander liegen, wird deutlich, dass die hydrodynamischen Radien der Partikel bei geringen Polymerkonzentrationen auch dann größer sind, wenn die Salzkonzentration in der Lösung im Umgebungsmedium variiert. Es ist keine konstante Größe des Radius bei gleichbleibendem Salz-Polymer-Verhältnis festzustellen. Auch ein konstantes Salzvorkommen konnte die Änderung der Radiusgröße nicht beeinflussen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

Da kein physikalisch-chemischer Grund vorliegt, warum der hydrodynamische Radius konzentrationsabhängig variiert, wird die Ursache in der methodischen Durchführung der Messung gesucht. Am Messgerät Malvern Zetasizer steht der Winkel, unter dem die Strahlung auf die Probe eingestrahlt wird, bei genau 173° und ist unveränderlich. Die Messung der dynamischen Lichtstreuung unter verschiedenen Winkeln wurde daher an einem anderen Gerät, dem Brookhaven SI-200M, vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

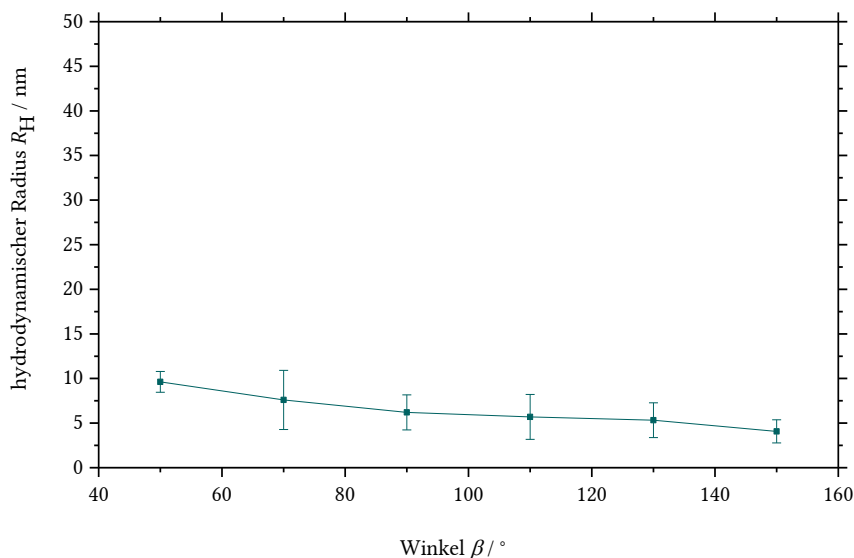


Abbildung 50 Winkelabhängige Messung des hydrodynamischen Radius von Polymer 4

Sofort fällt auf, dass die Werte für das gleiche Polymer (PAAm 4) am SI-200M insgesamt niedriger ausfallen als am Zetasizer. Dies muss ein gerätespezifischer Einfluss sein, denn es zeigt sich bei allen Messungen am SI-200M. Die Auswertung an beiden Geräten erfolgt nach unterschiedlichen theoretischen Modellen. Wahrscheinlich fallen die Ergebnisse deswegen verschieden aus. Der Zetasizer setzt für die Berechnung der Autokorrelationsfunktion die Kumulantenanalyse ein und das Brookhaven SI-200M nutzt das CONTIN-Modell.

Die Polydispersität der Proben spielt allerdings auch eine Rolle bei der Bestimmung des hydrodynamischen Radius der Partikel. Sie fließt in die Autokorrelationsfunktion mit ein. Für gewöhnlich werden die Lichtstreuungsmethoden für deutlich kleinere Teilchen, wie z. B. Nanopartikel verwendet, nicht für so große wie Polymerknäule. Der Zetasizer ermittelt PDI-Werte zwischen 0,5-0,6 und diese sind bereits zu hoch für eine zuverlässige Auswertung durch die DLS und auch kein realistischer Wert für ein langkettiges Polymer. Der eigentliche PDI des PAAms ist mit der GPC deutlich höher gemessen worden und daher hier nicht vergleichbar: Für langkettige Polymere ohne größere Verzweigungen ist der $\text{PDI}_{\text{PAAm}} = 2,5$ gut. Dennoch ermittelte der Zetasizer reproduzierbare Ergebnisse für die polydispersen Lösungen mit dem Auswertemodell für monodisperse Proben. Das andere Gerät SI-200M

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

hingegen ermittelte mit dem CONTIN-Modell für polydisperse Proben keine zuverlässig reproduzierbaren Ergebnisse, weshalb die Werte aus dem Zetasizer zunächst schlüssiger erscheinen.

Der Einfluss des Messwinkels scheint in einem leichten Absinken der hydrodynamischen Radien mit steigender Winkelgröße zu resultieren. Der mittlere hydrodynamische Radius von $R_H = 10$ nm wurde unter einem Winkel von $\beta = 50^\circ$ bestimmt und bei dessen weiterer Erhöhung auf $\beta = 150^\circ$ fällt der Wert hydrodynamische Radius auf einen Wert von $R_H = 3,5$ nm ab.

Dieser Trend würde allerdings bedeuten, dass die Werte aus dem Zetasizer noch geringer ausfallen müssten, da dort der inhärente Messwinkel auf konstant $\beta = 173^\circ$ festgelegt ist. Die Abbildung 48 zeigt jedoch deutlich höhere Werte der Radien von $R_H = 7 - 35$ nm durch diese Messmethode. Vermutlich vereinen sich in dieser Darstellung die Einflüsse der Winkel und der Konzentrationserhöhung des Polymers und führen gemeinsam zu geringeren Werten. Jedoch ist der Einfluss der Winkelgröße so gering, dass die Frage offen bleibt, warum bei kleineren Polymerkonzentrationen höhere hydrodynamische Radien gemessen werden. Vermutlich würde die Kurve aus der Abbildung 48 auf Seite 98 bei einer Messung unter kleineren Winkeln lediglich auf einem höheren Niveau denselben Effekt zeigen. Somit kommt die Winkeleinstellung als Ursache für den beobachteten Effekt nicht in Frage.

Des Weiteren wurde die pH-Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_H mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Der optimale pH-Wert zur Grenzflächenvernetzung des Polymers beträgt 9,4. In signifikant höheren oder niedrigeren pH-Bereichen kann keine Membranbildung stattfinden. Aufgrund von Differenzen bei der Ermittlung des pH-Optimums für die Vernetzungsreaktion des Polymers an der Phasengrenze^[57] bot es sich an, neben dem Zetapotential auch den Einfluss des pH-Werts auf die Partikelgröße zu untersuchen. Simultan wurde der Einfluss der kationischen Tenside CTAB und DTAB auf die Polymerknäule geprüft. Die Untersuchung bei pH = 12 garantiert basische Bedingungen und gibt vergleichend Aufschluss über die Größe sowie die tatsächliche Ladung des PAAm in alkalischer Umgebung. In den Proben ist Natriumcarbonat enthalten, um den pH-Wert einzustellen und die Knäuelform des Copolymers zu erzwingen.

Die Abbildung 51 zeigt, dass die Tenside einen sehr unterschiedlichen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius der PAAm-Moleküle ausüben. Die Werte liegen für die CTAB-PAAm-Knäule $R_H = 9,6 - 12,9$ nm und sind damit um das 3- bis 4-fache größer als diejenigen mit DTAB mit $R_H = 2,4 - 3,0$ nm. Dennoch ändert das Polymer auch unter stärkeren alkalischen Bedingungen seine Molekülknäuelgröße kaum.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

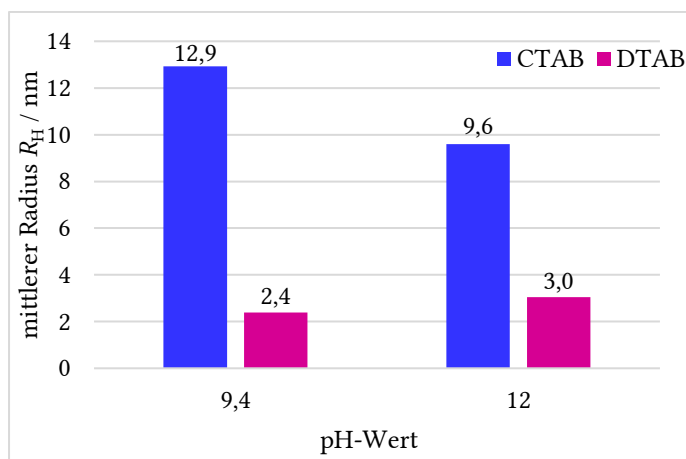


Abbildung 51 Mittlerer hydrodynamischen Radius R_H der Polyacrylamidknäule in Lösung in Gegenwart der Tenside CTAB und DTAB bei alkalischen pH-Werten (DLS)

Die Amphiphile lagern sich in der wässrigen Lösung der Polymermoleküle um die Makromoleküle herum an und vergrößern damit den hydrodynamischen Radius. Eine kovalente C-C-Bindung hat eine Länge von 154 pm, so dass der Längenunterschied der Tenside von vier Kohlenstoffatomen der hydrophoben Ketten in gestreckter Form maximal 616 pm betragen würde. Aufgrund der gewinkelten Form des Molekülrests ist die Differenz noch kleiner und beträgt (mit einem eingeschlossenen Tetraederwinkel von $109,5^\circ$) nach dem Kosinussatz 503,05 pm. Eine Partikelvergrößerung durch die längeren CTAB-Kohlenstoffketten ist also vorhanden, doch damit allein sind die unterschiedlichen hydrodynamischen Radien der PAAm-Moleküle in Gegenwart von Tensiden nicht zu erklären.

Beide Tenside sind mit einem Fünftel ihrer *cmc* eingesetzt worden, d. h. die unterschiedlichen Konzentrationen von CTAB und DTAB könnten für die verschiedenen Partikelgrößen in Lösung verantwortlich sein. Es wurde das CTAB mit einer Konzentration von $c = 0,18$ mM ($cmc = 1$ mM) und das DTAB mit $c = 2,8$ mM ($cmc = 15$ mM) eingesetzt.^[61] Die bis zu viermal höheren hydrodynamischen Radien der PAAm-Knäule entstehen jedoch nicht durch die 15-fach höhere Konzentration an DTAB und demnach nicht aufgrund einer höheren Anzahl agglomerierter Amphiphile. Trotzdem ergibt sich im Falle von CTAB einen deutlich höheren Durchmesser der PAAm-Knäule hervor als in Gegenwart von DTAB. Der Einfluss der um vier C-Atome längeren hydrophoben Kette des CTAB ist damit wesentlich größer ausgeprägt als die Anzahl der Amphiphile, aber auch dies führt zu einer weniger engen Knäuelung des PAAm.

Da beide Amphiphile positiv geladene Kopfgruppen tragen, sind diese bestrebt, sich in der Nähe der negativen Partialladung δ^- des Sauerstoffatoms im delokalisierten π -System der funktionalen Gruppe zur Grenzflächenvernetzung aufzuhalten. Die sterische Hinderung des hydrophobens Rests erschwert eine enge Knäuelung der Polymerkette und erhöht damit den Gesamtdurchmesser, wie die Abbildung 52 schematisch darstellt:

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

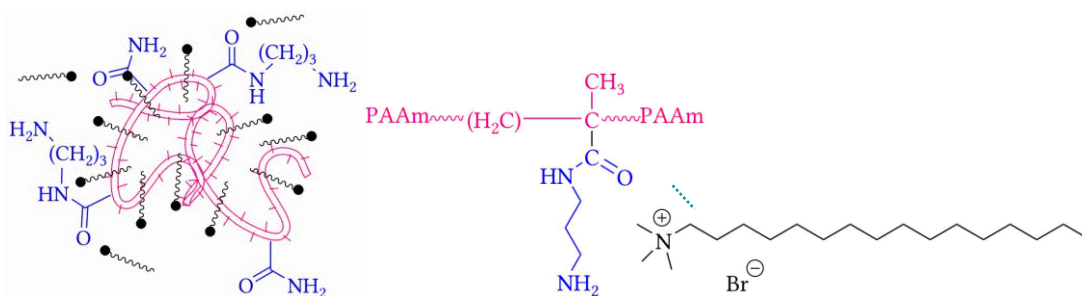


Abbildung 52 Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen des Polyacrylamidmakromoleküls und den CTAB-Molekülen in Lösung, links: das PAAM-Knäuel mit freien und angelagerten Amphiphilen, rechts: schematische Darstellung der ionischen Wechselwirkung im Detail

Eine weitere Begründung für die im Nanometerbereich liegende Größendifferenz kann in der absoluten PAAM-Größe zu finden sein, da dieses nicht immer genau gleich groß aus der Polykondensation hervorgeht. Doch da chargenübergreifend gemessen worden ist, bleibt ein genauer Erklärungsansatz offen.

Dem gegenüber stehen die ermittelten Werte des Gyrationradius R_G . Dieser müssten immer kleiner als der hydrodynamische Radius sein, da er der gemittelte quadratische Trägheitsradius ist und vom Trägheitsmoment des Massenmittelpunkts ausgeht und bis zum Fadenendabstand berechnet wird.²² Der hydrodynamische Radius berücksichtigt zudem die Sternschicht (ff.) der Partikel und ist damit nachvollziehbar größer. Das ist hier nur teilweise gegeben und kann auf die Berechnung über den PDI des PAAMs zurückgeführt werden und auch durch die unterschiedlichen angewendeten theoretischen Modelle zur Auswertung.

Die Analyse des Polymers mittels GPC führte zu der Bestätigung der Ergebnisse der Lichtstreuung. Das Zahlenmittel und das Massenmittel wurden chromatographisch durchgeführt²³ und kam zu folgenden Polymergrößen:

$$M_n = 72.620 - 101.000 \text{ g/mol} < MW = 178.900 - 202.700 \text{ g/mol}$$

Die folgende Tabelle stellt zwei Polymerchargen gegenüber und fasst die ermittelten Ergebnisse zusammen, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Tabelle 8 Übersicht der mit verschiedenen Methoden ermittelten Molekulargewichte sowie der PDI des PAAM

²² <http://www.chemie.uni-kassel.de/mmc/pub/vl-polymere-kolloid-wiss-02-struktur-konformation.pdf>, 05.10.2011

²³ in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Weberskirch der TU Dortmund

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

PAAm-Charge	1	2
$M_n / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	101.000	72.620
$MW / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	202.700	178.900
PDI	2,025	2,464

6.1.3 Zetapotential

Da mit einem Polyelektrolyt gearbeitet wird, ist die Ladung der Partikel von Interesse und das Zetapotential ξ wurde bestimmt.

Welche Ladung das Polyelektrolyt PAAm nach außen trägt, ist abhängig vom pH-Wert der Umgebungslösung. Laura Nachtigall hat in ihrer Masterarbeit den isoelektrischen Punkt des PAAms ($MW = 2,07 \pm 0,5 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$, $w_{\text{PAAm}} = 1\%$) bestimmt, indem sie bei den pH-Werten $\text{pH} = 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ und 12 die Zetapotentiale ξ gemessen und sie gegen den pH-Wert aufgetragen hat. Der Schnittpunkt mit der Abszisse ergab einen isoelektrischen Punkt bei $\text{pH} = 10,1$. Das Polymer trägt dabei keine Ladung mehr und ist nach außen elektrisch neutral, wodurch im elektrischen Feld keine Bewegung mehr stattfinden kann. Laura Nachtigall erklärt, dass im sauren Milieu alle Amingruppen protoniert werden und ein Zetapotential im pH-Bereich von 2 bis 7 von $\xi = 30 \text{ mV}$ nicht überschritten wird. Damit kann es zu einer Präzipitation der Polymermoleküle kommen, da die elektrostatische Abstoßung nicht mehr gewährleistet ist. Allgemein bekannt ist ein Schwellenwert von $\xi = 40 \text{ mV}$, ab dem die Agglomeration vermieden wird. Die auffällig niedrigen Werte von Laura Nachtigall sind damit zu begründen, dass sie das PAAm nach einer anderen Synthesevorschrift hergestellt und ohne Tensidzugabe und gearbeitet hat. Hier vorliegend wird also deutlich, dass die Anwesenheit der Amphiphile einen maßgeblichen Einfluss auf die Nettoladung der Polymerknäule hat, da die Moleküle miteinander wechselwirken, um zur Vernetzung an die Phasengrenze zu diffundieren.

Die funktionellen Amingruppen liegen durch die Zugabe von Säure zu NH_3^+ protoniert vor. Im neutralen und basischen Bereich werden die Gruppen allmählich deprotoniert und es liegen vermehrt Hydroxylgruppen in der Lösung vor. Die ionischen Wechselwirkungen mit den langkettigen Polymermolekülen führen zu einer Änderung des Ladungszustands und einer damit verbundenen Wanderung der Teilchen im elektrischen Feld, abhängig vom Ladungszustand zur Anode bzw. Kathode. Bei Laura Nachtigall ergab sich bei $\text{pH} = 12$ ein Zetapotential von $\xi = -10 \text{ mV}$. Die Ausprägung der Ergebnisse in der hier vorliegenden Arbeit ist mit DTAB geringer als mit CTAB. Das geringste Zetapotential weisen die Partikel bei besonders hohen pH-Werten des Umgebungsmilieus auf, weit oberhalb des isoelektrischen Punkts. Da in dieser Arbeit geladene Amphiphile verwendet worden sind, war eine Änderung des Zetapotentials des Polymers zu erwarten.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Partikeleigenschaften von Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid

Im pH-Bereich des Reaktionsoptimums sind die Zetapotentiale positiv und hier ist das Ergebnis von CTAB mit $\xi = 156,6$ mV wesentlich prägnanter ausgeprägt als das mit DTAB bei $\xi = 39,7$ mV, siehe Abbildung 53. Zusammen mit DTAB wird gerade der Schwellenwert für die Faustregel zur Stabilisierung der Partikel in Lösung erreicht. Bis in den neutralen pH-Bereich hinein, ändert sich die nach außen hin erscheinende Ladung der Partikel kaum und beträgt $\xi = 146,6$ mV. Somit ist eindeutig eine verhältnismäßig hohe positive Außenladung der PAAM-Moleküle in Gegenwart von Tensiden nachgewiesen, bevor der pH-Wert des isoelektrischen Punkts erreicht bzw. überschritten ist. Bei einem pH-Wert von 12 sind die Werte negativ. In Gegenwart von DTAB beträgt $\xi = -41,6$ mV und in Anwesenheit von CTAB ist $\xi = -72,7$ mV. Dies deckt sich qualitativ mit den Ergebnissen von Laura Nachtigall.^[57]

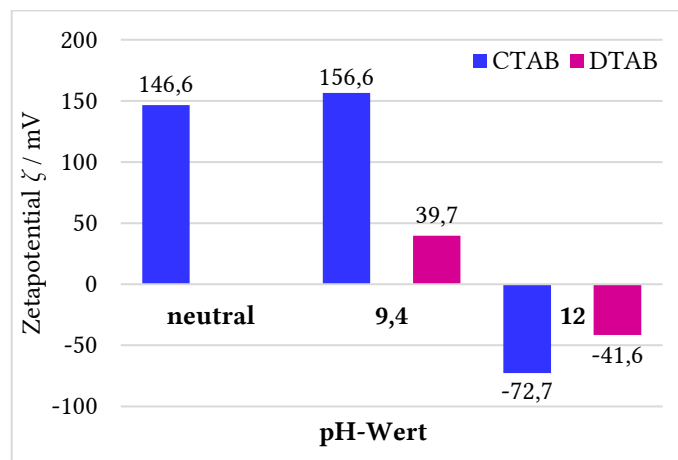


Abbildung 53 Zetapotentiale der PAAM-Moleküle in Lösung in Gegenwart der Tenside CTAB und DTAB bei verschiedenen pH-Werten

Der insgesamt sehr starke Einfluss der Tenside auf das Zetapotential mit einer Erhöhung der Werte auf ein Fünffaches liegt zum einen darin, dass es sich um positive Kopfgruppen handelt, die die positive Gesamtladung unterstützen und zum anderen in der verhältnismäßig hohen Konzentration gegenüber dem Polymeranteil. Ein PAAM-Anteil von $w_{\text{PAAM}} = 0,1\%$ entspricht $c_{\text{PAAM}} \approx 0,01$ mM, wobei die Tensidkonzentration mit Anteilen von $c_{\text{CTAB}} = 0,2$ mM und $c_{\text{DTAB}} = 2,8$ mM wesentlich höher liegen. Auffällig ist auch hier, dass das CTAB einen besonderen Einfluss auf das System ausübt, der sich trotz der strukturellen Ähnlichkeit von DTAB abhebt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

Mit Hilfe von zweidimensionalen scherrheologischen Messungen wurden die grundsätzlichen Netzwerkeigenschaften des membranbildenden Polymers ermittelt. Hierzu wurde die Membran an einer ebenen Grenzfläche erzeugt und im DHR gemessen, siehe Kapitel 3.4.1. Physikalische Eigenschaften, wie die Geschwindigkeit der Membranbildung, ihre Elastizität sowie die Grenze des linear-viskoelastischen Bereichs wurden bestimmt. Auf diese Weise können Eigenschaften des Netzwerks besonderen Anforderungen angepasst oder Änderungen in der stofflichen Zusammensetzung gezielt vorgenommen werden, um die richtigen Voraussetzungen zur Herstellung von Mikrokapseln zu schaffen.

Wichtig ist es an dieser Stelle zu betonen, dass kein klassischer (dreidimensionaler) Young-Modul ermittelt worden ist, sondern aufgrund der Einwirkung reiner Scherkräfte in der planaren Ebene der zweidimensionale Elastizitätsmodul bestimmt und zum Vergleich mit anderen Methoden herangezogen wurde.

Für die Erstellung eines guten Kapselsystems sind die Charakterisierung der Membran und deren Bildungsmodalitäten unerlässlich. Deshalb wurde sich besonders in der zweidimensionalen Ebene darauf konzentriert wie sich das Netzwerk unterphysikalischer Krafteinwirkung verhält und welche elastischen Eigenschaften es aufweist. Da dies bereits ausführlich von Chen^[57] untersucht wurde, sind die hier erzielten Ergebnisse vergleichend anzusehen. Der Grund dafür liegt in dem optimierten Syntheseprozess des Copolymers und der damit eventuell einhergehenden Veränderung des Materials.

In der zweidimensionalen Scherrheologie wird mithilfe des Oszillationszeittests die Netzwerkbildung in Abhängigkeit der Zeit nachvollziehbar. Der Frequenztest gibt an, um welche Art Netzwerk es sich handelt und über den Deformationstest werden die Belastbarkeit und der Bruch des Netzwerks ermittelt.

6.2.1 Zeittests

Der Oszillationszeittest gibt Aufschluss über die Polymerisationskinetik. Die Netzwerkbildung wird in zeitlicher Abhängigkeit verfolgt und kann über den Verlauf von Speicher- und Verlustmodul aufgeklärt werden. Überkreuzen sich beide Moduln in einem gemeinsamen Schnittpunkt, ist der Sol-Gel-Übergang erfolgt und ein Netzwerk entstanden. Ab diesem Zeitpunkt überwiegen die elastischen Eigenschaften des Systems. Der Gelpunkt selbst ist auch bei elastischen Systemen nicht immer zu sehen (z. B. wenn die Polymerisation sehr schnell passiert). Die folgende Abbildung 54 zeigt allerdings, dass der Speichermodul dauerhaft unter dem Verlustmodul liegt und macht damit deutlich, dass das PAAm ohne Vernetzer keine Membran ausbilden kann, selbst nach einem Zeitraum von über zehn Stunden nicht.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

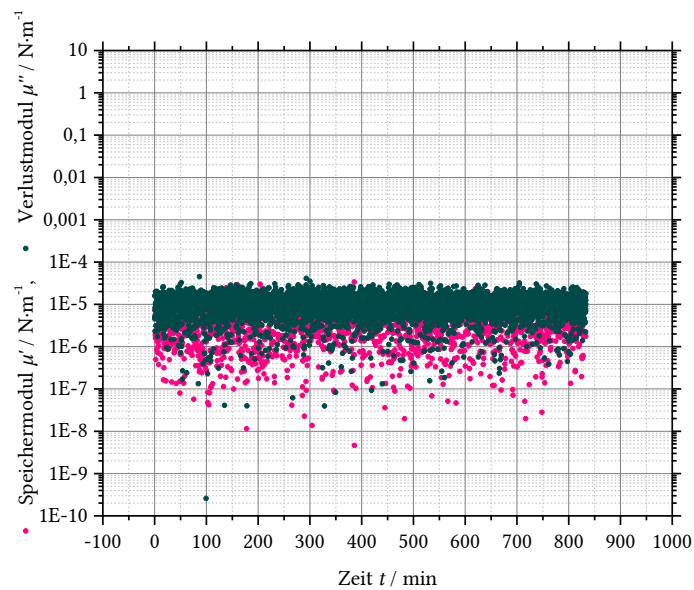


Abbildung 54 Zeittest des Systems in Wasser gelöstes PAAm an *p*-Xylol, $\omega = 1,0 \text{ rad/s}$, $\gamma = 0,5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$

Elastische Eigenschaften zeigen sich erst, wenn ein Vernetzer in der Ölphase gelöst vorliegt und durch das in Kontakttreten mit den in Wasser gelösten Polymermolekülen in der Grenzphase eine Membran ausbildet.

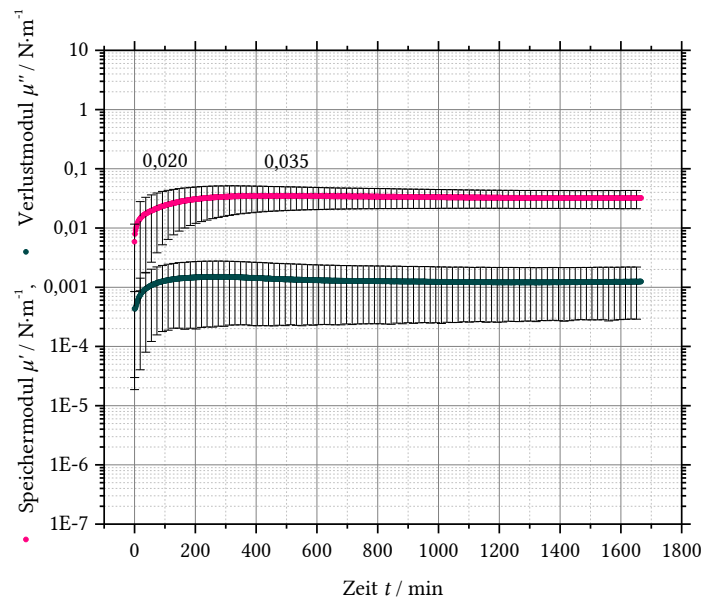


Abbildung 55 Zeittest mit Standardfehler des Referenzsystems in Wasser gelöstes PAAm bei $\text{pH}=9,4$ an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\omega = 1,0 \text{ rad/s}$, $\gamma = 0,5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$

Die Abbildung 55 Abbildung 54 zeigt zwar keinen Schnittpunkt der Moduln an, aber das starke Überwiegen des Speichermoduls gegenüber dem Verlustmodul beschreibt die elastische Netzwerkbildung deutlich. Bereits in den ersten Reaktionssekunden sind ein Großteil PAAm-

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

Moleküle an die Grenzfläche transportiert worden und werden über das Sebacinsäuredichlorid vernetzt. Ein derartiges Tempo, eine Membranbildung ohne die Zugabe von Tensiden innerhalb der ersten Minute zu erreichen, ist ungewöhnlich und war nicht zu erwarten. Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass die Netzwerkkinetik unter tensidfreien Bedingungen wesentlich langsamer abläuft.^[57]

Nach vier Stunden ist ein Plateauwert des Speichermoduls von $\mu' = 0,035 \text{ Nm}^{-1}$ erreicht, der verhältnismäßig konstant bleibt und eine abgeschlossene Membranbildung anzeigt. Dieser Wert sinkt im Laufe der nächsten 20 Stunden auf $\mu' = 0,032 \text{ Nm}^{-1}$ ab. Das leichte Absinken des Moduls kann auf die Änderung des pH-Werts im System zurückgeführt werden, denn das Ansteigen des Salzsäuregehalts aufgrund der Polykondensationsreaktion in der wässrigen Phase vermag das Netzwerk leicht zu verändern, da die Polymerkonformation aufgrund des sinkenden pH-Werts andere Ladungsverhältnisse zeigt und das System andere Bindungsverhältnisse bevorzugt. Dennoch ist die Senkung des Moduls in diesem Fall relativ gering und liegt innerhalb der Fehlertoleranz, wodurch es schwierig ist, eine klare Aussage darüber zu treffen.

Der elastische Modul der PAAm-Membran ist sehr gering und weist auf eine amorphe Gelstruktur mit wenigen Vernetzungspunkten hin, was bei langkettigen, unverzweigten Makromolekülen nachvollziehbar ist.

Auffällig ist hierbei, dass die Speichermoduln deutlich höher liegen als bei den Tensidsystemen des Polymers (ff.). Das mag zunächst vorteilhafter erscheinen, doch im Detail betrachtet erscheint die hieraus resultierende Membran poröser und sehr inhomogen verglichen mit den tensidkontrollierten Membranbildungen. Die folgende Abbildung zeigt die optische Erscheinung des Netzwerks in der Ebene der DHR-Messzelle sowie als Kapsel.

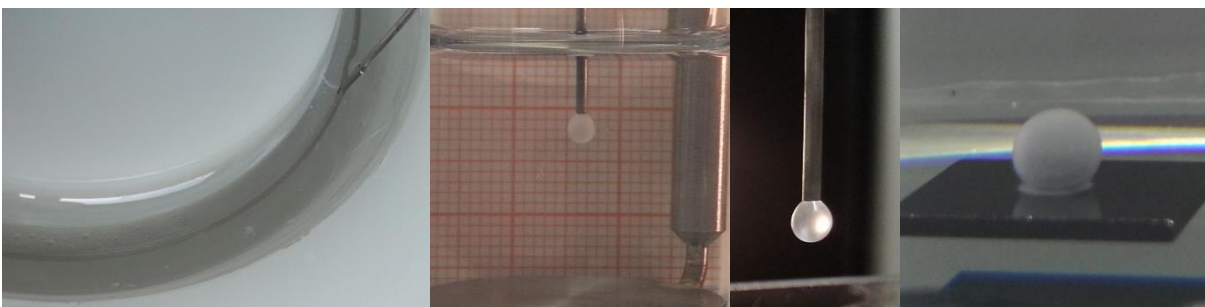


Abbildung 56 Polymermembran und -kapseln aus PAAm, ohne Zugabe von Tensid wird das Wandmaterial trüb und zeigt Inhomogenitäten, in der Ebene erscheinen schollenartige Verdichtungen

Werden diese Beobachtungen mit der Vernetzungskinetik des Systems verglichen, das $c_{\text{CTAB}} = 0,2 \text{ mM}$ enthält, wird deutlich, dass die Zugabe des Tensids die Geschwindigkeit der Membranbildung wenig, aber positiv beeinflusst. Die Wahl der Konzentration von CTAB ist auf vorangegangene Arbeiten zurückzuführen. Chen ermittelte eine optimale Tensidkonzentration, die bei einem Fünftel der *cmc* liegt, dies wird nachfolgend diskutiert.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

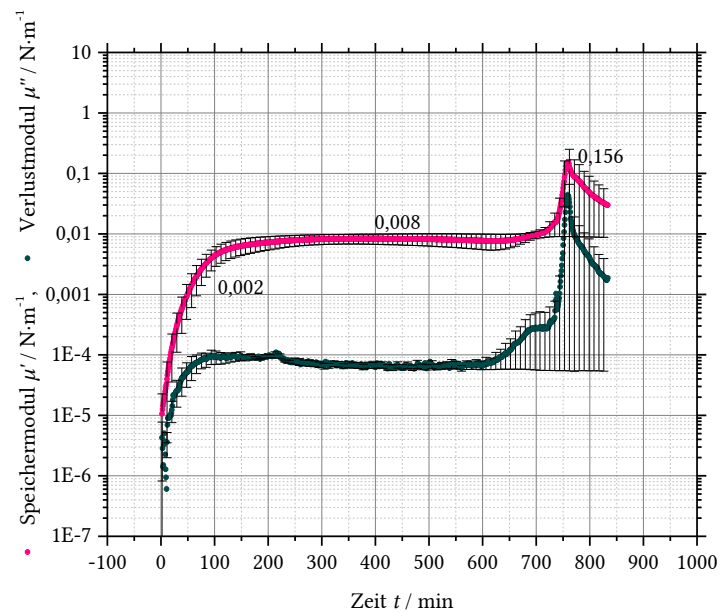


Abbildung 57 Zeittest mit Standardfehler des Systems in Wasser gelöstes PAAm mit CTAB bei pH=9,4 an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\omega = 1,0 \text{ rad/s}$, $\gamma = 0,5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$

Nach weniger als vier Stunden ist ein Plateau des Speichermoduls zu erkennen, siehe Abbildung 57, es liegt bei $\mu' = 0,008 \text{ Nm}^{-1}$. Nach elf Stunden beginnt ein unerwarteter Anstieg beider Moduln auf $\mu' = 0,156 \text{ Nm}^{-1}$, der eine deutliche Versteifung des Netzwerks nach 12 h 30 min erreicht hat, woraufhin die Moduln spontan absinken. In diesem Kurvenbereich ist auch der Standardfehler der Messung deutlich größer. Dieses Phänomen ist bei den Messungen häufiger vorgekommen und war reproduzierbar, wenn auch nicht bei allen Messungen dieses Systems. Eine mögliche Ursache wird im späteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert.

Der Gelpunkt liegt erneut innerhalb der ersten Reaktionssekunden vor, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass die Membranbildung bereits mit dem Überschichten beider Phasen im Messgerät begonnen hat, schon bevor die Messung gestartet werden konnte (manueller Vorgang).

Nach 60 min beträgt der Speichermodul $\mu' = 0,002 \text{ Nm}^{-1}$. Die Membran ist auch schon vorher optisch in den Faltenuntersuchungen sichtbar.

Wird die Reaktionskinetik zwischen der Zugabe beider Tenside verglichen, zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen der Verwendung von den sich strukturell sehr ähnlichen Amphiphilen CTAB und DTAB. Die folgende Abbildung 58 zeigt eine ganz andere Dynamik in der Membranbildung:

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

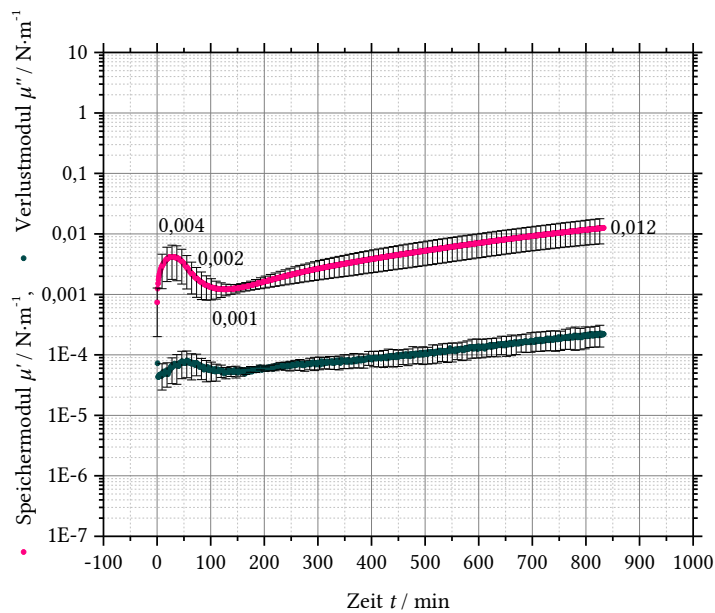


Abbildung 58 Zeittest mit Standardfehler des Systems in Wasser gelöstes PAAm mit DTAB bei $\text{pH}=9,4$ an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\omega = 1,0$ rad/s, $\gamma = 0,5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$

Zwar überwiegen auch hier die elastischen Eigenschaften des Netzwerks schon frühzeitig bei Beginn der Messung und zeigen die Entstehung der Membran zuverlässig an, doch sind starke Schwankungen in der Stabilität innerhalb der Membran über den gesamten Messzeitraum zu beobachten. Gleich in der ersten halben Stunde der Netzwerkbildung wird ein Maximum des Speichermoduls bei $\mu' = 0,004$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ überschritten, welches nach zwei Stunden auf $\mu' = 0,001$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ sinkt und daraufhin kontinuierlich ansteigt.

Die Vernetzungsreaktion läuft in Gegenwart von DTAB offensichtlich nach dem Modell der sogenannten „Bond-Percolation“ ab. Die zunächst nur teilweise vernetzten PAAm-Moleküle diffundieren nach einem gewissen Zeitraum wieder in die wässrige Phase, was durch die anfängliche Zunahme und der anschließenden Abnahme der Moduln aufgezeigt wird. Normalerweise befinden sich die Prozesse der Adsorption und Desorption in einem dynamischen Gleichgewicht, wie z. B. in dem System mit CTAB. Damit ist pro Zeiteinheit die Anzahl der adsorbierenden Moleküle genauso groß wie die der desorbierenden. Die Konzentration der grenzflächeninaktiven Moleküle ist in der Bulkphase im Gleichgewichtszustand genauso groß wie die in der Grenzphase. Da die amphiphilen Eigenschaften des PAAm allmählich zunehmen, verschiebt sich das Gleichgewicht nach und nach in Richtung der Grenzphase und die Grenzflächenkonzentration steigt an. Dies ist makroskopisch betrachtet ein kontinuierlicher Prozess und deshalb ist hier eine ständige Zunahme der Moduln zu beobachten.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

Trotz dieser Besonderheit im Kurvenverlauf liegt der Speichermodul nach 60 min bei $\mu' = 0,002 \text{ Nm}^{-1}$ und damit stimmt der Wert zu diesem Zeitpunkt mit dem CTAB-System überein.

Zu keinem Zeitpunkt ist ein Plateauwert zu erkennen. Wenn dies bedeutet, dass die Netzbildung auch nach über 13 Stunden nicht zu einer stabilen Membran geführt hat, sollte dieses System nicht zur Herstellung von Mikrokapseln herangezogen werden. Zudem bleibt es unklar, warum die elastischen Eigenschaften des Netzwerks immer weiter ansteigen. Bei einer so gering eingesetzten DTAB-Konzentration sollte irgendwann ein Plateau erreicht sein. Die Reaktion von Polymer und Vernetzer allein würde bedeuten, dass ein Plateau wie bei den anderen Systemen erreicht werden würde und die Polykondensation entweder durch Verbrauch der Edukte oder aufgrund eines zu hohen Salzsäuregehalts in der wässrigen Lösung zum Erliegen käme. Die Änderung des pH-Werts hätte einerseits zur Folge, dass die Reaktion zum Erliegen kommt, da der nukleophile Angriff im Säuren nicht mehr stattfinden kann, und andererseits käme es grundsätzlich dazu, dass die Ladungsverhältnisse in den PAAm-Molekülen deren Konformation und Bindungsaffinitäten beeinflussen. Doch ob veränderte inter- und intramolekulare Wechselwirkungen eine stetige oder wie beim CTAB eine vergleichsweise sprunghafte Erhöhung der Netzwerkelasticität bewirken, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Die Zugabe von Natriumcarbonat erfolgt zur Neutralisierung der entstehenden Salzsäure dienen und damit die Vernetzungsreaktion überhaupt ermöglichen. Das Zetapotential des funktionalisierten Polyacrylamids ist pH-abhängig, wie in Kapitel 6.1.3 ab Seite 104 beschrieben. Unter sauren, neutralen und leicht alkalischen Bedingungen sind die PAAm-Moleküle aufgrund der protonierten Amingruppen positiv geladen, ab dem isoelektrischen Punkt von $\text{pH} = 10,1$ ist die Außenladung negativ. In wässrigem Milieu lassen sich die Amin- (wie auch Amid-) Gruppen nicht deprotonieren, weshalb es sinnvoll ist in Betracht zu ziehen, dass Carbonationen (im Falle von Natriumhydroxid die Hydroxidionen) an das Polymer adsorbieren und eine negativ geladene Sternschicht ausbildet, die überwiegend durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert ist. Carbonate und Hydroxide sind starke Nukleophile und reagieren mit Säurechloriden, also den Crosslinkermolekülen, und es würde ein Netzwerk basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischen Wechselwirkungen ausgebildet werden. Im Verlauf der Reaktion mit den Säurechloriden kommt es zur Absenkung des pH-Werts, weil immer mehr Protonen entstehen, die die Netzbildung durch Konkurrenzreaktionen schwächen. Allerdings verringern die Protonen auch die Konzentration der Sternschicht-Anionen und stören die Vernetzungsreaktion mit den Säurechloriden. Damit werden der anfängliche Anstieg und das anschließende Absinken der Moduln im rheologischen Zeittest erklärt. In der Arbeit von Chen wurde die Abnahme des pH-Werts der wässrigen Phase nachgewiesen.^[57]

Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausbildung dreidimensionaler Regionen in der Membran. Diese würden dadurch zustande kommen, dass stellenweise Moleküle durch die Poren

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

diffundieren und dort über-/unterhalb bereits vorhandener Netzwerkstrukturen agglomerieren und weitere kovalente Bindungen ausbilden.

Die Konzentration des DTAB wurde wie oben begründet ebenfalls mit einem Fünftel der *cmc* eingesetzt und beträgt in diesem Fall $c_{\text{DTAB}} = 2,8 \text{ mM}$. Diese liegt in der Anzahl der Moleküle und dem damit verbundenen Platzbedarf an der Grenzfläche (bei gleicher Kopfgruppe) 15-mal so hoch wie die CTAB-Konzentration. Die eingesetzten Konzentrationen von $c_{\text{CTAB}} = 0,18 \text{ mM}$ und $c_{\text{DTAB}} = 2,8 \text{ mM}$ zu vergleichen erscheint dadurch zunächst indifferent, lässt sich aber anhand der Kettenlänge der hydrophoben Molekülreste erklären. Die Alkylkette von CTAB besitzt vier Kohlenstoffatome mehr als die von DTAB, ist also entsprechend länger und erzeugt eine höhere Hydrophobizität des Moleküls. Dies hat zur Folge, dass beide Amphiphile für die gleiche Grenzflächenkonzentration eine ganz unterschiedliche Volumenkonzentration aufweisen müssen. Für die Bildungskinetik der Membran an der Phasengrenze spielt die Grenzflächenkonzentration die gewichtigere Rolle und ist trotz der so verschieden hoch eingesetzten Volumenkonzentrationen nahezu identisch für beide Tenside. Zudem gibt es bei allen, öl- oder wasserlöslichen, amphiphilen Molekülen eine optimale Konzentration, bei der die Grenzflächenreaktion am schnellsten abläuft. Diese liegt deutlich unterhalb der Sättigung an der Grenzfläche zwischen einem Zehntel und einem Fünftel ihrer *cmc*. Je geringer diese Konzentration gewählt wird, desto weniger der im Volumen vorhandenen Moleküle adsorbieren an den PAAm-Molekülen und umso geringer ist der Transport dieser an die Grenzfläche zur Reaktionsinitiierung.

Bei zu hohen Konzentrationen befinden sich dagegen zu viele Tensidmoleküle an der Phasengrenze und vermindern ein Zustandekommen der Vernetzungsreaktion, da die Polymermoleküle kaum in der Lage sind, die wesentlich stärker an der Grenzfläche adsorbierenden Tensidmoleküle zu verdrängen. Die Membranbildung ist nicht mehr eindeutig zuzuordnen: Es kann sich dann bei den elastischen Membranen auch um temporäre Netzwerke der Tenside selbst handeln und diese sich wie in diesem Fall mit der Netzbildung der Polymermoleküle und dem Crosslinker überlagern. Oberhalb der *cmc* kommt es zu immer stärker werdenden Konkurrenzreaktionen zwischen der Adsorption vom Polymer an der Grenzfläche und der Wechselwirkungen mit den in der wässrigen Bulkphase entstehenden hydrophilen Mizellen. Diese adsorbieren ebenfalls an PAAm-Molekülen und stellen sie nicht mehr für eine Grenzflächenvernetzung zur Verfügung. Doch erst bei besonders hohen Konzentrationen von mehr als der fünffachen *cmc* wird die Vernetzungsreaktion komplett verhindert.

Die rheologischen Ergebnisse lassen schnell die Entscheidung zu, mit CTAB die elastischeren Netzwerke zu erzeugen. Dadurch lassen sich auch die Mikrokapseln mit diesem Tensid konsistenter herstellen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

6.2.2 Frequenztests

Die Oszillationsversuche mit variabler Frequenz haben eindeutige Ergebnisse bei allen vorgestellten Systemen hervorgebracht. Die Plateaus der Speichermoduln bestätigen die chemische Membranbildung über kovalente Bindungen zwischen den Molekülen. So steht fest, dass es sich nicht um physikalische Netzwerke handelt, die beispielsweise über ionische, dipol- oder wasserstoffbrückengestützte Wechselwirkungen oder Verschlaufungen (engl.: *entanglements*) aufgebaut werden.

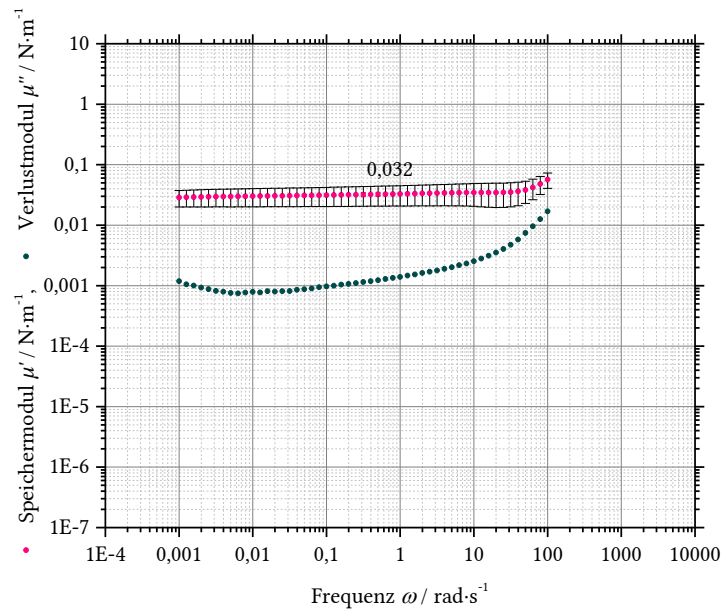


Abbildung 59 Frequenztest mit Standardfehler des Referenzsystems in Wasser gelöstes PAAm bei $\text{pH}=9,4$ an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\gamma = 0,5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$

Für das tensidfreie Referenzsystem in der Abbildung 59 liegt der Speichermodul mit $\mu' = 0,032 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ auch in derselben Größenordnung wie beim Zeittest mit $\mu' = 0,035 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$, was auch mit dem Wert von $\mu' = 0,031 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ aus dem dazugehörigen Deformationstest in der Abbildung 62 übereinstimmt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

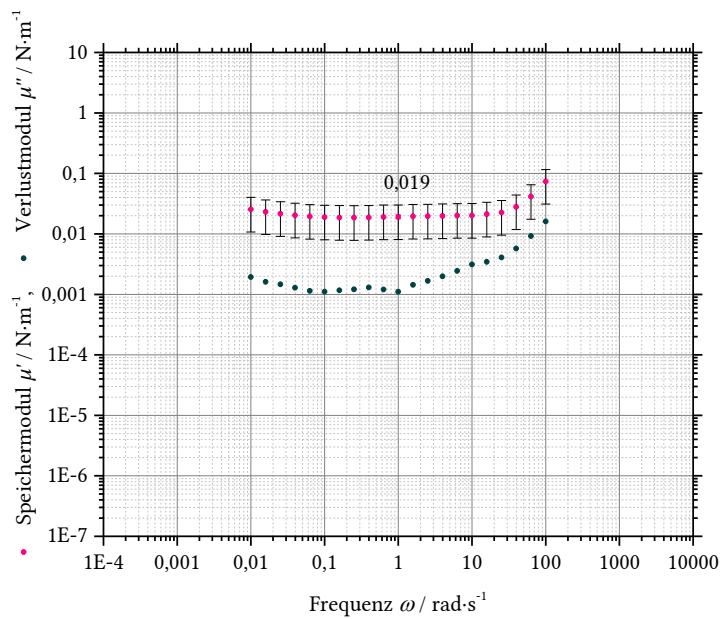


Abbildung 60 Frequenztest mit Standardfehler des Systems in Wasser gelöstes PAAM mit CTAB bei pH=9,4 an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\gamma = 0,5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$

Leichte Unterschiede zeichnen sich bei dem Einsatz von CTAB im membranbildenden System ab. Während der Speichermodul im Zeittest bei $\mu' = 0,008$ Nm⁻¹ liegt, zeigt der Frequenztest in der Abbildung 60 Werte von $\mu' = 0,019$ Nm⁻¹ und der Deformationstest in der Abbildung 63 $\mu' = 0,011$ Nm⁻¹.

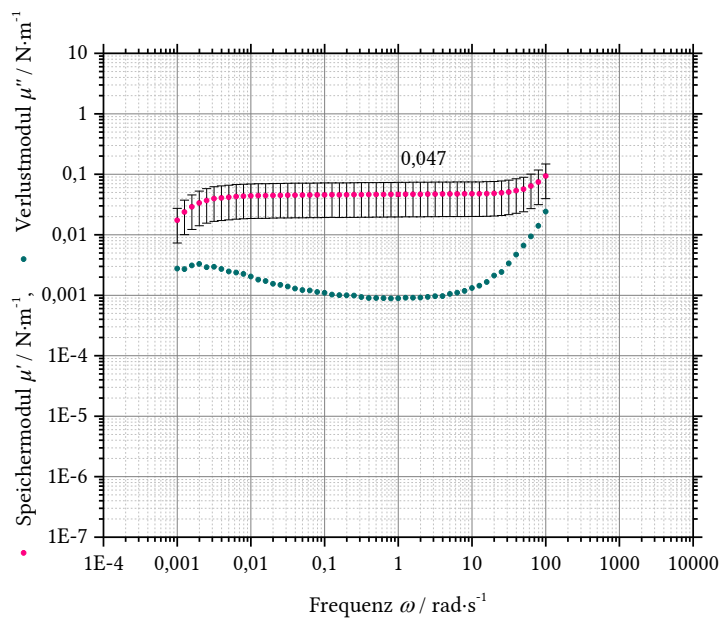


Abbildung 61 Frequenztest mit Standardfehler des Systems in Wasser gelöstes PAAM mit DTAB bei pH=9,4 an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\gamma = 0,5\%$, $T = 20^\circ\text{C}$

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

Auch die Verwendung von DTAB zur Unterstützung der Netzwerkentstehung weist Unterschiede auf. In den Zeittests war kein Plateau festzustellen und in Abbildung 61 gezeigten Frequenztest liegt der Speichermodul bei $\mu' = 0,047 \text{ Nm}^{-1}$. Die nachfolgend dargestellten Deformationstests geben einen Speichermodul im Bereich um $\mu' = 0,021 \text{ Nm}^{-1}$ an. Auch die Variation der Vernetzerkonzentration oder der eingesetzten Tensidmenge konnten keine genauen Übereinstimmungen hervorbringen, weswegen das System mit DTAB nicht mehr für alle Untersuchungen herangezogen wurde.

6.2.3 Deformationstests

Es gab durch die Konzentrationsvariationen von CTAB, DTAB oder dem Vernetzer auch keinen Einfluss auf den Amplitudenbruch bzw. das Ende des linear-viskoelastischen Bereichs.

Wie auch das Referenzsystem ohne Tensid haben alle Systeme das Ende des LVE-Bereichs bei einer Deformation von $\gamma = 5\%$ erreicht. Ablesbar ist dies nicht nur am Speicher-, sondern insbesondere am Verlustmodul in den Diagrammen der folgenden drei Abbildungen.

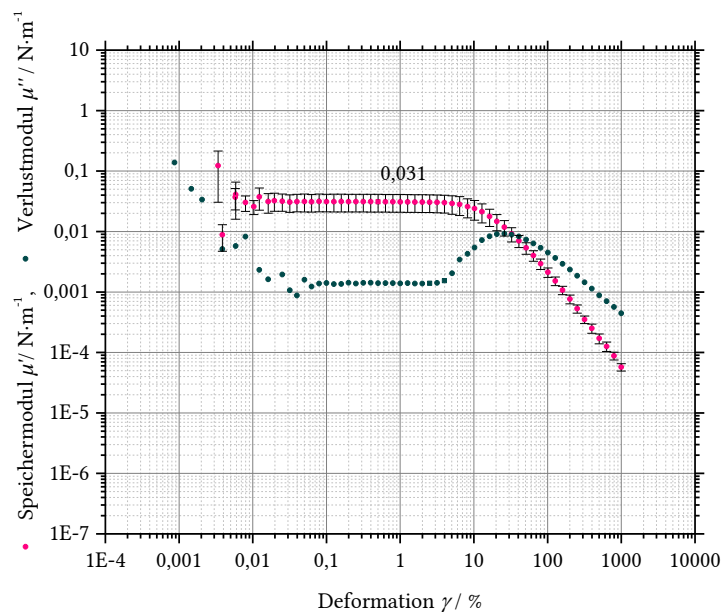


Abbildung 62 Deformationstest mit Standardfehler des Referenzsystems in Wasser gelöstes PAAm bei $\text{pH}=9,4$ an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\omega = 1,0 \text{ rad/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Das Verlassen des Plateaubereichs der Verlustmoduln weist darauf hin, dass die dissipierte Deformationsenergie der Netzwerkstruktur zunimmt, also schon vor dem eigentlichen Bruch der Membran irreversible Strukturveränderungen auftreten. Freie Kettenenden oder lange Netzwerkbrücken können entstehen, sogar frei bewegliche Partikel können hervortreten und sogenannte Relativbewegungen erzeugen, die die Stabilität des Netzwerks unwiderruflich herabsetzen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.2 Zweidimensionale Scherrheologie

Der Schnittpunkt der beiden Moduln zeigt keinen eindeutigen Riss im Netzwerk an, auch wenn das Netzwerk an diesem Punkt vermutlich irreversibel zerstört ist. Er gibt nicht den mathematisch richtigen Wert an, denn die rheologischen Gesetzmäßigkeiten gelten nur innerhalb des LVE, dessen Grenze sichtbar an den Graphen bei geringeren Deformationen liegt.

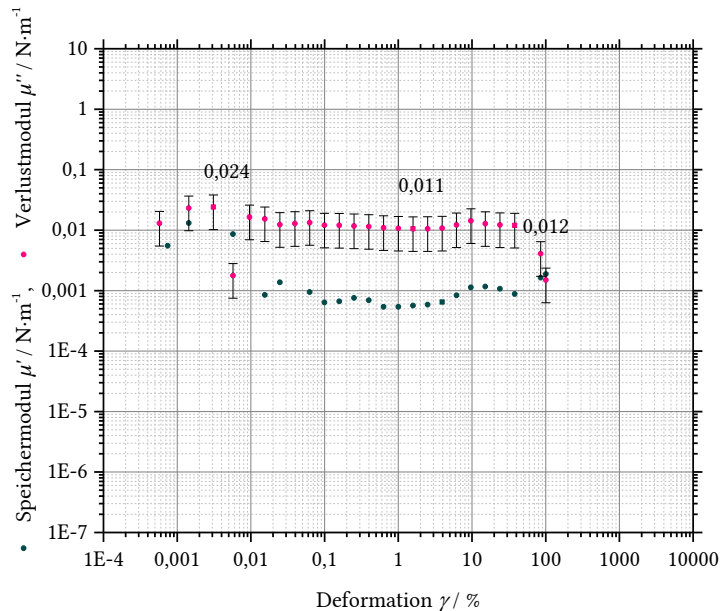


Abbildung 63 Deformationstest mit Standardfehler des Systems in Wasser gelöstes PAAm mit CTAB bei pH=9,4 an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\omega = 1,0 \text{ rad/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Auffällig ist, dass die Netzwerke mit CTAB einen vergleichsweise „kleinen Hügel“ im Verlustmodul aufweisen, siehe Abbildung 63, was dafür spricht, dass es zu weniger irreversiblen Strukturveränderungen aufgrund geringerer Dissipationsenergie kommt.

In der Untersuchung der Membranen mit DTAB wird deutlich, dass weder die Speichermoduln noch die Verlustmoduln ein klares Plateau aufzeigen. Die Stabilität der Netzwerkstruktur ist damit nicht eindeutig. Ein Verlassen der Plateauwerte beider Graphen gibt das Ende des LVE wieder. Es kann zwar sein, dass die irreversiblen Deformationen erst nach der Begrenzung des LVE-Bereichs auftreten, doch das kann mit dieser Methode nicht genau festgestellt werden und ist auch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.3 Rheologische und elastometrische Eigenschaften im Vergleich

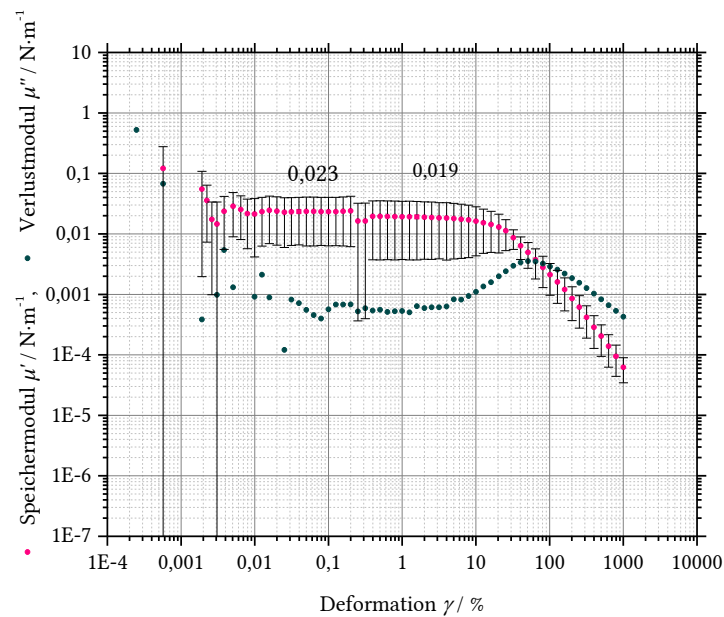


Abbildung 64 Deformationstest mit Standardfehler des Systems in Wasser gelöstes PAAm mit DTAB bei $\text{pH}=9,4$ an *p*-Xylol mit Sebacinsäuredichlorid als Vernetzer, $\omega = 1,0 \text{ rad/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$

6.3 Rheologische und elastometrische Eigenschaften im Vergleich

Der elastische Anteil μ' des dreidimensionalen Schermoduls E^* (Young-Modul oder Elastizitätskoeffizient) aus der Scherrheologie wird zum einen mit den theoretisch bestimmten Speichermoduln μ' verglichen sowie in die folgende Gleichung 67 Seite 54 eingesetzt, um den zweidimensionalen Elastizitätsmodul E_S mit dem der Elastometrie gegenüberzustellen: $E_S = 2 \mu'(\nu + 1)$.

Die Formel enthält zudem die Poissonzahl ν , die in die Auswertung der elastischen Eigenschaften einbezogen wird. Allerdings ist das Einsetzen einer Materialkonstante nur dann sinnvoll, wenn zuverlässige Werte zur Verfügung stehen. In vielen Experimenten und den daraus resultierenden Ergebnissen wird der Wert für die Poissonzahl lediglich angenommen. In der vorliegenden Arbeit gab es nur dann eine zuverlässige Anpassung der Kapselkontur bei einer frei wählbaren Poissonzahl. Bei einem angenommenen Wert von $\nu = 0,5$ bzw. $\nu = 0,3$ kam es zu stark abweichenden E_S -Moduln, schwankenden Ergebnissen bei denselben Bildern und zu keiner Änderung der Ergebnisse trotz der Volumenreduktion der Kapseln. Das Einsetzen von negativen Poissonzahlen liefert keine Ergebnisse, da ein Anfitzen der Kapselkonturen nicht mehr möglich ist.

In der folgenden Tabelle sind die experimentell ermittelten und die theoretisch bestimmten Poissonzahlen sowie die für E_S und μ' berechneten Ergebnisse zusammengefasst.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.3 Rheologische und elastometrische Eigenschaften im Vergleich

Tabelle 9 Methodische Übersicht der Membraneigenschaftsparameter: Vergleich der scherrheologischen mit den elastometrischen sowie den daraus berechneten Netzwerkeigenschaften der PAAM-Membran

PAAM-Membran mit additivem Tensid	Elastometrie			Rheologie	
	Poissonzahl	2D Young Modul	Speichermodul	2D Young Modul	Speichermodul
	ν	E_s	μ'	E_s	μ'
	aus Simulation		berechnet	berechnet	aus Messungen
CTAB 1 + CTAB 2	0,336	0,181	0,068	0,021	0,008
CTAB 3	0,673	0,083	0,025	0,064	0,019
CTAB 4	0,686	0,095	0,028	0,081	0,024
CTAB 9	0,517	0,022	0,007	0,033	0,011
CTAB 10	0,494	0,070	0,023	0,069	0,023
CTAB 11	0,379	0,187	0,068	0,052	0,019
CTAB 15	0,406	0,024	0,008		
CTAB 16	0,490	0,028	0,009		
Mittelwert	0,498 ± 0,128	0,086 ± 0,066	0,030 ± 0,025	0,053 ± 0,022	0,017 ± 0,006
DTAB 4-01	0,642	0,099	0,030	0,154	0,047
DTAB 4-02	0,646	0,078	0,024	0,076	0,023
DTAB 4-03	0,682	0,055	0,016	0,064	0,019
Mittelwert	0,657 ± 0,022	0,077 ± 0,022	0,023 ± 0,007	0,098 ± 0,049	0,030 ± 0,015

In der Tabelle sind die Mittelwerte aus Messungen und Berechnungen für die Parameter von verschiedenen PAAM-Systemen bzw. -kapseln (CTAB 1 bis CTAB 16, DTAB 4-01 bis DTAB 4-03) gesammelt und ein gesamter Mittelwert für das CTAB- und für das DTAB-System gebildet worden. Um einen besseren Überblick zu erhalten, sind die Werte einander im untenstehenden Säulendiagramm gegenübergestellt, siehe Abbildung 65.

Es ist zu erkennen, dass die Speichermoduln der Membran zunächst alle in derselben Größenordnung liegen. Die rheologisch gemessenen Speichermoduln der mit CTAB erzeugten Kapselmembran sind mit $\mu' = 0,017 \pm 0,006 \text{ Nm}^{-1}$ etwa halb so groß wie die theoretisch bestimmten Werte mit $\mu' = 0,030 \pm 0,025 \text{ Nm}^{-1}$. Analog verhält es sich im System mit DTAB. Der rheologisch gemessene Wert liegt bei $\mu' = 0,030 \pm 0,015 \text{ Nm}^{-1}$ und entspricht dem elastometrischen Ergebnis mit $\mu' = 0,023 \pm 0,007 \text{ Nm}^{-1}$ weitestgehend.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.3 Rheologische und elastometrische Eigenschaften im Vergleich

Die Ermittlung der Young-Moduln ist entsprechend ähnlich verlaufen, so dass es eine Analogie zu den Ergebnissen der Speichermoduln gibt. Im CTAB-System beträgt der berechnete Elastizitätsmodul $E_S = 0,053 \pm 0,022 \text{ Nm}^{-1}$ und liegt damit etwa ein Drittel unterhalb des simulierten Ergebnisses von $E_S = 0,086 \pm 0,066 \text{ Nm}^{-1}$. Die Young-Moduln der DTAB-kontrollierten PAAm-Membran liegen rheologisch berechnet bei $E_S = 0,098 \pm 0,049 \text{ Nm}^{-1}$ und damit ein Fünftel höher als der computersimulierte Wert mit $E_S = 0,077 \pm 0,022 \text{ Nm}^{-1}$. Das heißt, laut der vorliegenden Ermittlung der Speicher- und der Young-Moduln liegen die Elastizitäten der Kapselhüllen mit DTAB und CTAB in derselben Größenordnung.

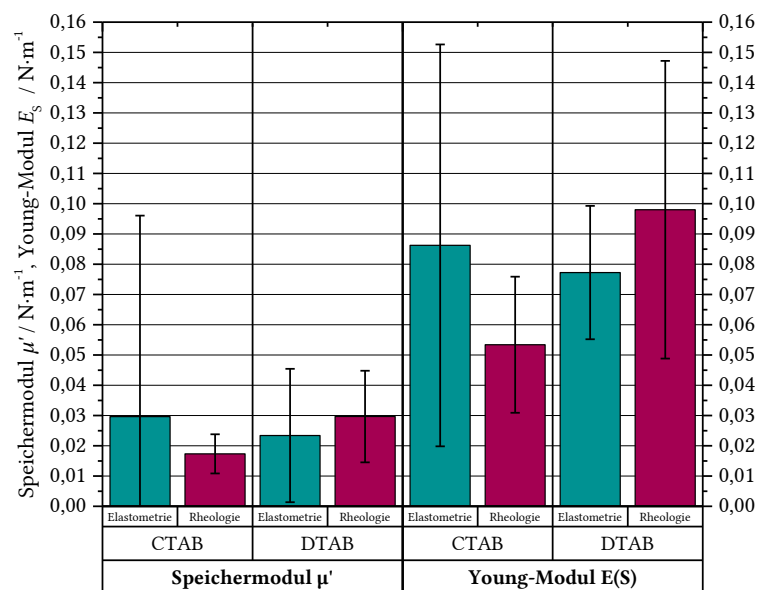


Abbildung 65 Vergleich der scherrheologischen mit den elastometrischen sowie den daraus berechneten Netzwerkeigenschaften der PAAm-Membran

In der Abbildung 65 fällt auf, dass die Standardabweichung der theoretischen Moduln in den meisten Fällen höher ist als die der experimentellen Messungen. Diese Abweichung tritt in Abhängigkeit der Poissonzahl auf, die mit in die Simulation einfließt. Dennoch ist davon auszugehen, dass die Speichermoduln zutreffend gemessen worden sind und die theoretische Methode diese ausreichend bestätigt.

Einen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse hat die Poissonzahl. Im Membransystem mit CTAB beträgt der gemittelte Wert der Poissonzahl $\nu = 0,50 \pm 0,13$ und bestätigt daher die Literaturannahme der Poissonzahl $\nu = 0,5$. Die Standardabweichung beträgt ein Viertel (25,7%) des Ergebnisses und zeigt damit, dass die Werte nicht unmissverständlich reproduzierbar sind. Eine hohe Anzahl an Messungen führt zu dieser Bestätigung, in wenigen Einzelfällen hätte es zu einer deutlichen Abweichung dazu, also auch zu einem Wert von $\nu = 0,3$ oder $\nu = 0,7$ kommen können. Es ist also wichtig mehrere PAAm-Chargen und mehrere Kapsel-/Membranherstellungsprozesse untereinander zu vergleichen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.4 Tropfen-/ Kapselkonturanalyse

Das System mit DTAB ist dahingehend eindeutiger. Die Poissonzahl beträgt hier im Durchschnitt $\nu = 0,66 \pm 0,02$ und der Fehler ist mit 1,3 % sehr viel kleiner. Für das DTAB-Membransystem wurden weniger Untersuchungen durchgeführt als für das CTAB-System, wodurch eine geringere Diversität der Ergebnisse zustande kam, siehe Tabelle 9. Eine höhere Anzahl von Tests erweist sich bei dieser Methode als zuverlässiger. Für die Herstellung der Kapseln ist durch diese und andere Analysen die Wahl auf das CTAB-System gefallen, schon deshalb, weil die Poissonzahl eindeutig bestimmt werden konnte.

6.4 Tropfen-/ Kapselkonturanalyse

Aus einer Vielzahl der folgenden Kurvenverläufe wurden die Grenzflächenspannung und die Polymerisationszeit des PAAm-Netzwerks bestimmt. Hierzu wurde mit Hilfe des *Pendant-Drop*-Tensiometers die Grenzflächenspannung während der Membranbildungsreaktion aufgenommen.

Die mit der Elastometrie durchgeführte theoretische Konturanalyse der hängenden Kapseln lässt einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zu. So wurden neben der bereits erläuterten Ergebnisse der Poissonzahl ν und der Young-Moduln E_s auch die Grenzflächenspannung σ und die Dicke der Kapselmembran d berechnet.

6.4.1 Grenzflächenspannung und Gelierung

In der folgenden Abbildung 66 sind zunächst die Grenzflächenspannungen aller Systeme gegenübergestellt, um zu zeigen, dass die Tropfen mit den wasserlöslichen Bestandteilen konstante Werte aufweisen. Zwar liegt laut Literatur die Grenzflächenspannung von Wasser an wasserfreiem *p*-Xylol bei $\sigma = 38$ mN/m und die dargestellten Werte sind etwas niedriger und liegen zwischen Werten von $\sigma = 22$ mN/m bis $\sigma = 32$ mN/m. Möglicherweise setzt nicht nur das jeweilige Tensid die Grenzflächenspannung herab, sondern auch die anderen Komponenten, die in der Wasserphase enthalten sind. Besonders deutlich wird allerdings an den Proben, die ausschließlich das auf pH= 9,4 eingestellte Wasser und ein Tensid enthalten, dass diese Grenzflächenspannungen am niedrigsten sind und Werte zwischen $\sigma = 22$ mN/m bis $\sigma = 24$ mN/m betragen. Die Proben, die das Polymer enthalten zeigen darüber liegende Werte zwischen $\sigma = 27$ mN/m bis $\sigma = 28$ mN/m. Die Lösungen mit SHS zeigen von allen die höchsten Grenzflächenspannungen bei Wert den von $\sigma = 29$ mN/m bis $\sigma = 32$ mN/m.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.4 Tropfen-/ Kapselkonturanalyse

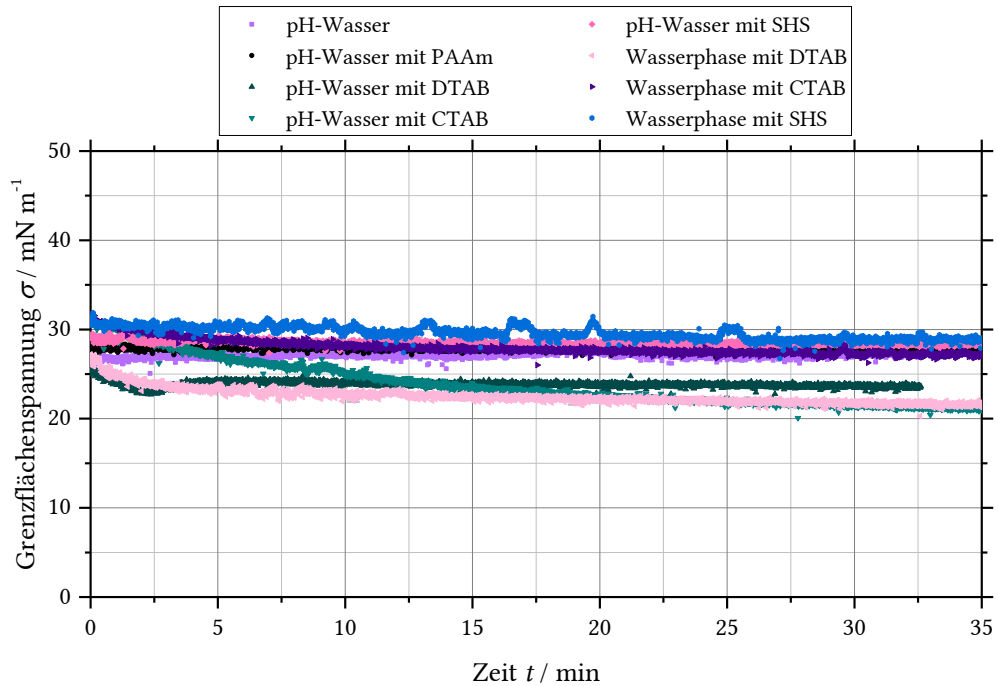


Abbildung 66 Grenzflächenspannungen der wässrigen Lösungen und der Wasser-Referenz an *p*-Xylol; $T = 20^{\circ}\text{C}$, alle Proben sind auf $\text{pH} = 9,4$ eingestellt: *pH-Wasser* beinhaltet Wasser und KOH, *pH-Wasser mit PAAm* beinhaltet Wasser, KOH und das Copolymer, *pH-Wasser mit CTAB, DTAB oder SHS* beinhaltet Wasser, KOH und das jeweilige Tensid; die *Wasserphasen* sind wie die anderen Proben zusammengesetzt und enthalten zudem das Copolymer PAAm.

Die Umgebungsbedingungen wurden für die Vernetzungsreaktion eingestellt, also wurden Tropfen bei einem pH -Wert von 9,4 erzeugt und im Gegensatz zu der bereits eben vorgestellten Systematik auch der Vernetzer in der Ölphase vorgelegt. Einerseits weisen die Proben ohne PAAm deutlich geringere Grenzflächenspannungen auf, die aber in derselben Rangfolge bleiben: Die Wassertropfen mit DTAB haben die geringsten Werte bei einem Plateau von $\sigma = 4 \text{ mN/m}$, mit CTAB liegt das Plateau bei $\sigma = 15 \text{ mN/m}$ und der Zusatz von SHS zeigt die höchsten Grenzflächenspannungen von $\sigma = 20 \text{ mN/m}$.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.4 Tropfen-/ Kapselkonturanalyse

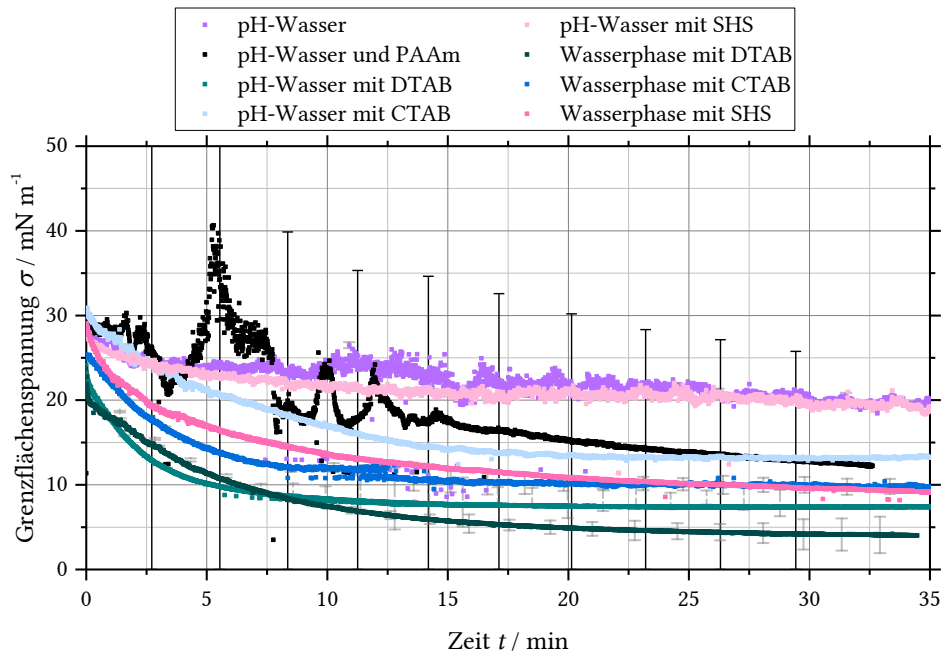


Abbildung 67 Grenzflächenspannungen der wässrigen Lösungen und der Wasser-Referenz an *p*-Xylol mit gelöstem Vernetzer (Sebacinsäuredichlorid); $T = 20^{\circ}\text{C}$, alle Proben sind auf $\text{pH} = 9,4$ eingestellt: *pH-Wasser* beinhaltet Wasser und KOH, *pH-Wasser mit PAAm* beinhaltet Wasser, KOH und das Copolymer, *pH-Wasser mit CTAB*, *DTAB* oder *SHS* beinhaltet Wasser, KOH und das jeweilige Tensid; die *Wasserphasen* sind wie die anderen Proben zusammengesetzt und enthalten zudem das Copolymer PAAm.

Die Wasserreferenzmessung in der Abbildung 67 zeigt einen unruhigen Kurvenverlauf, der ebenfalls bei etwa $\sigma = 20 \text{ mN/m}$ ein Plateau erreicht. Besonders auffällige Schwankungen sind in der Kurve des gelösten Copolymers festzustellen, die in diesem chaotischen Verlauf reproduzierbar waren. Auch ein Plateauwert stellte sich in den ersten 35 min nicht ein. Die Fehlerbalken zeigen deutlich, dass keine genaueren Aussagen getroffen werden können.

Dieses Verhalten zeigt, dass das wasserlösliche PAAm nur aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung in die Grenzphase diffundiert, wo es auf Vernetzermoleküle trifft und mit diesen reagiert. Daher würde es zu Schwierigkeiten bei einer homogenen Membranausbildung kommen. Die sehr kurz-kettige hydrophobe Funktionalisierung des PAAm reicht nicht aus, um dem linearen Makromolekül amphiphilen Charakter zu verleihen. Es besitzt somit keine Grenzflächenaktivität und diffundiert immer wieder zurück in die wässrige Bulkphase. Durch die Zugabe von grenzflächenaktiven Molekülen, wie CTAB oder DTAB, steigt jedoch die Hydrophobizität des Polyacrylamids und es wird schnell und zuverlässig an die Grenzfläche transportiert, um dort mit weiteren Vernetzermolekülen zu reagieren.

Dieser Prozess wird mehrmals wiederholt, bis die amphiphilen Eigenschaften des Polymers so stark zunehmen, dass dessen mittlere Aufenthaltszeit und Konzentration an der Grenzfläche ausreicht, um eine durchgehende intermolekulare Vernetzung aufzubauen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.4 Tropfen-/ Kapselkonturanalyse

Sobald sich die Gelstruktur gebildet hat, kann das PAAm nicht mehr in die wässrige Phase diffundieren und eine stabile Polymermembran entsteht.

Unter diesen Voraussetzungen sind relativ hohe Konzentrationen von Polymer und Vernetzer nötig, um lange Reaktionszeiten zu vermeiden. Mit einer gut eingestellten Tensidkonzentration kann darauf Einfluss genommen werden und die Geschwindigkeiten passen sich den sehr kurzen Diffusionsgeschwindigkeiten der Amphiphile in die Grenzphase an.

6.4.2 Faltenbildung und Schichtdicke der Membran

Da die vollständigen Wasserphasen mit allen zur Membranbildungsreaktion notwendigen Komponenten an der Grenzfläche zur Ölphase in Kontakt mit dem Vernetzer kommen und ein Netzwerk zwischen dem PAAm und dem Sebacinsäuredichlorid entsteht, wird den vermeintlich gemessenen Grenzflächenspannungen an dieser Stelle keine Relevanz zugeordnet. Die Auswertung über die Gerätesoftware ist nur solange gültig, wie die Phasen flüssig aneinander Grenzen. Durch die Entstehung des festkörperartigen Gels treten die mathematischen Grundlagen zur Berechnung der Grenzflächenspannung außer Kraft, die Young-Laplace-Gleichung gilt nicht mehr.

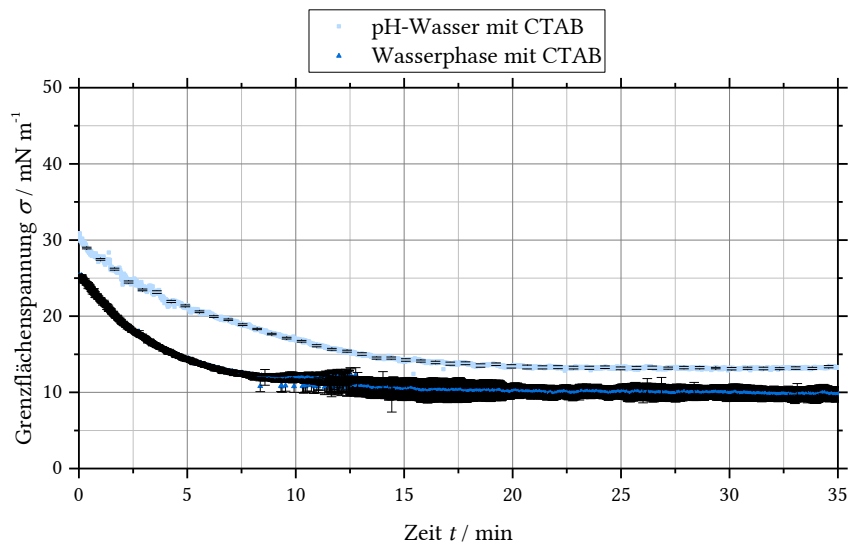


Abbildung 68 Zeitabhängige Signifikanz der Fehlerindikatoren: Grenzflächenspannungen der wässrigen Probenlösung mit CTAB und der Wasser-Referenz an p-Xylol mit gelöstem Vernetzer (Sebacinsäuredichlorid); $T = 20^{\circ}\text{C}$, die Proben sind auf $\text{pH} = 9,4$ eingestellt: *pH-Wasser* beinhaltet Wasser, KOH und DTAB; die *Wasserphase* enthält zudem das Copolymer PAAm

Dennoch können die Kurvenverläufe genutzt werden, um Aussagen über die Gelierung des Membranmaterials zu treffen. Anhand der Standardabweichung wird deutlich, was auch optisch an den Tropfen während der Messung zu erkennen ist: Mit zunehmender

6 Ergebnisse und Diskussion

6.4 Tropfen-/ Kapselkonturanalyse

Schwankung im Graphen werden die Netzwerkstrukturen gebildet und zwischen den aneinandergrenzenden flüssigen Phasen entsteht eine Membran. An den Proben mit den beiden Tensiden CTAB und DTAB wird dies in den folgenden Abbildungen veranschaulicht.

Die Abbildung 68 zeigt den Kurvenverlauf der Grenzflächenspannung der Wasserphase mit CTAB bei $\text{pH} = 9,4$ an der Grenze zur Ölphase mit dem Vernetzer. Die Fehlerbalken am Graphen sind zu Beginn der Reaktion sehr klein, die Moleküle diffundieren in den ersten 10 min an die Grenzfläche, ordnen sich an und die Netzwerkbildung hat begonnen. Da die Vernetzung der Makromoleküle sehr schnell erfolgt, ist nach dem Zeitraum von 10 min eine gleichbleibende Größenordnung im Standardfehler ersichtlich, die auf eine gelartige Struktur hinweist. Dasselbe ist auch in der Abbildung 69 zu erkennen, wobei das System mit DTAB erst nach 15 min ansteigende Fehler aufweist, die nicht konstant bleiben, sondern im Laufe der Zeit zunehmen. Dies deutet auf eine zu diesem Zeitpunkt noch nicht endende Membranbildungsreaktion hin und wird mit dem Zeittest der rheologischen Messungen im Kapitel 6.2.1 ab Seite 106.

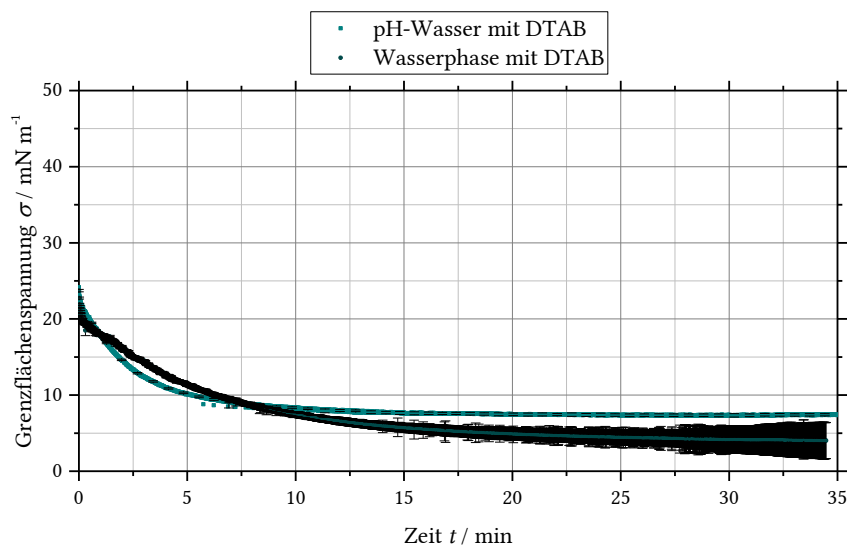


Abbildung 69 Zeitabhängige Signifikanz der Fehlerindikatoren: Grenzflächenspannungen der wässrigen Probenlösung mit DTAB und der Wasser-Referenz an p-Xylol mit gelöstem Vernetzer (Sebacinsäuredichlorid); $T = 20^\circ\text{C}$, die Proben sind auf $\text{pH} = 9,4$ eingestellt: *pH-Wasser* beinhaltet Wasser, KOH und DTAB; die *Wasserphase* enthält zudem das Copolymer PAAm

Aufgrund der konsistenten Vernetzungskinetik des Systems mit CTAB wird für die Darstellung der Membrantstehung diese Probenzusammensetzung gewählt. Mit dem Autodispenser des *Pendant-Drop*-Tensiometers wurden dem Tropfen einmal pro Minute 40% des Tropfenvolumens entzogen und wieder eingefüllt, um die Falten der Membran

6 Ergebnisse und Diskussion

6.4 Tropfen-/ Kapselkonturanalyse

beobachten zu können. In der Abbildung 70 sind die optischen Veränderungen vom Tropfen zur entstehenden Kapsel fotografisch dargestellt.



Abbildung 70 Faltenbildung lässt Membranentstehung erkennen, durchschnittliche Erkennungszeit der Falten nach 8-10 min, optische Veränderung der Faltenstruktur hört nach ca. 20 min auf; ganz rechts: Fotografie eines membranumhüllten Tropfens in Luft an der Kanüle hängend

Bereits nach 8-10 min sind erste Falten im engsten Bereich des Tropfens erkennbar, die Anordnung der Moleküle in der Grenzphase ist der Grund dafür. Die Verengung der Grenzfläche führt zu einer Verdichtung aller an der Reaktion beteiligter Komponenten und durch die Vernetzung der Moleküle wird ein Ausweichen von dem kleiner werdenden Platzangebot unmöglich. Sehr viel deutlicher sind ausgeprägte Falten im Verlauf der Zeit zu erkennen. Nach etwa 20-25 min ist keine weitere optische Veränderung mehr wahrzunehmen und die Beobachtungszeit wurde nach 45 min abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt ist die Membranbildung aber noch nicht abgeschlossen. Der Abschnitt der Zeittests 6.2.1 ab Seite 106 zur Rheologie der Kapselhülle zeigt, dass die Stabilisierung des Polymernetzwerks erst nach 250 min, also nach etwa vier Stunden ihr Plateau erreicht hat. Dennoch machen die Faltenbildung und die rheologischen Frequenztests Kap. 6.2.2 ab Seite 113 deutlich, dass auch nach kürzerer Zeit ein kovalentes Netzwerk vorhanden ist, das den wässrigen Tropfen zuverlässig umschließt. Für die Durchführung späterer Untersuchungen wurde deshalb eine Gelierzeit von einer Stunde herangezogen, um vergleichbare Ergebnisse (z. B. mit Kooperationspartnern) zu ermitteln.

Die Falten der Kapseln wurden auch simulatorisch untersucht, um Rückschlüsse auf die Membrandicke zu ziehen. Dabei wurde die Faltenbreite von der Kamera der Elastometriesoftware ermittelt und die Membrandicke berechnet. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Membraneigenschaften von tensidkontrolliert hergestellten Kapseln.

Laut Tabelle 10 liegen die Längen der Falten beider Systeme mit 2,2-2,4 mm in derselben Größenordnung, das resultiert aus der Kapselgröße bzw. dem Kapselvolumen, das stets einheitlich bei 7,5 μl gehalten wurde.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.4 Tropfen-/ Kapselkonturanalyse

Tabelle 10 Simulatorisch ermittelte Membraneigenschaften der PAAm-Kapseln in Abhängigkeit des bei der Vernetzung eingesetzten Tensids

Kapselsystem	Faltenbreite Λ / mm	Faltenlänge l / mm	Membrandicke d / μm
CTAB 1 + CTAB 2	0,19	2,46	0,33
CTAB 3	0,23	2,49	0,62
CTAB 4	0,21	2,41	0,61
CTAB 9	0,15	2,11	0,56
CTAB 10	0,17	2,39	0,43
CTAB 11	0,21	2,71	0,42
CTAB 15	0,12	2,10	0,34
CTAB 16	0,19	2,15	0,84
CTAB-PAAm-Kapseln Mittelwert	$0,18 \pm 0,04$	$2,35 \pm 0,2$	$0,52 \pm 0,2$
DTAB 4-01	0,08	2,22	0,08
DTAB 4-02	0,08	2,12	0,09
DTAB 4-03	0,08	2,22	0,10
DTAB-PAAm-Kapseln Mittelwert	$0,08 \pm 0$	$2,19 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,01$

Die Bildung der Membran jedoch basiert auf der Wahl den eingesetzten Amphiphils und dessen Konzentration wurde bei einem Fünftel der *cmc* festgelegt.^[61]

CTAB: $c_{\text{CTAB}} = 0,18 \text{ mM}$ ($\text{cmc} = 1 \text{ mM}$ in Wasser)

DTAB: $c_{\text{DTAB}} = 2,8 \text{ mM}$ ($\text{cmc} = 15 \text{ mM}$ in Wasser)

Das heißt, in Abhängigkeit der gewählten Tenside gibt es Unterschiede in der Membrandicke. Die CTAB-Membranen bilden doppelt so breite Falten mit $\Lambda_{\text{CTAB}} = 0,18 \pm 0,04 \text{ mm}$ bei der Volumenreduktion der Kapsel aus als die DTAB-gestützt erzeugten Membranen mit $\Lambda_{\text{DTAB}} = 0,08 \pm 0 \text{ mm}$. Das ist eine Folge der entstandenen Schichtdicken dieser Kapselhülle. Die CTAB-Membran ist mit $d = 0,52 \mu\text{m}$ um das Fünffache dicker als die DTAB-Membran mit $d = 0,09 \mu\text{m}$. Dennoch liegt die Tensidkonzentration vom CTAB-System um den Faktor 15 unterhalb der DTAB-Konzentration. Dieser Zusammenhang bleibt unklar.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.5 Mikroskopie der Kapselmembranen

6.5 Mikroskopie der Kapselmembranen

Mithilfe von elektronenmikroskopischen Bildern lassen sich die berechneten Schichtdicken der Kapseln nachvollziehen.

Die PAAM-Membranen, die mit CTAB hergestellt worden sind, unterscheiden sich optisch von den mit DTAB erzeugten Membranen. In der Abbildung 71 ist die Kapselmembran mit DTAB zu sehen. Auf der linken Seite ist ein Natriumcarbonatkristall zu erkennen, der durch die dünne Membran bricht, was den feststoffartigen Charakter des Netzwerks zum Ausdruck bringt. Es sind zudem Unebenheiten auf der Membranoberfläche zu erkennen.

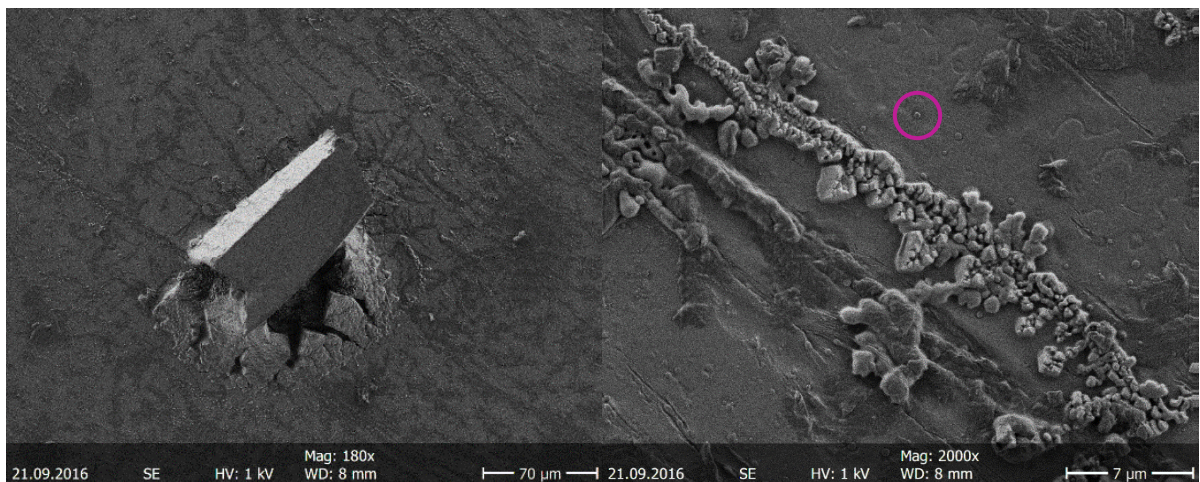


Abbildung 71 REM-Aufnahme: links: Natriumcarbonatkristall bricht durch die DTAB-PAAM-Membran einer Kapsel, 180-fache Vergrößerung, rechts: Strukturen auf der Membranoberfläche, eingerahmt: *p*-Xylol-Tröpfchen, 2000-fache Vergrößerung

Bei näherer Betrachtung des Bildes rechts sind im Massenkontrast Einschlüsse zu erkennen, wo helle Kügelchen von einem dunklen Film umschlossen werden (kreisförmig markiert). Dies zeigt, dass auf der Oberfläche trotz Vakuums der Messmethode noch Öltröpfchen des Lösungsmittels *p*-Xylol verblieben sind. Die schwulstartigen Strukturen daneben werden Agglomerationen überschüssigen Tensids sein, da das DTAB mit einer Konzentration von $c_{\text{DTAB}} = 2,8 \text{ mM}$ vorliegt und die Kapselmembran getrocknet worden ist.

Die nächste Abbildung 72 zeigt die PAAM-Membran unter CTAB-kontrollierter Vernetzung. Diese wirkt deutlich homogener und sieht stabiler aus. Die Elastizitätsbestimmung in Kapitel 6.4.2 ab Seite 123 bestätigt dies bedingt, denn nur die elastometrischen Ergebnisse weisen auf höhere Elastizität der Membran hin, die rheologischen Daten zeigen, dass das DTAB-Membransystem ein klein wenig elastischer ist. Es gibt aufgrund der 15-fach geringeren Tensidkonzentration kaum fraktale Agglomerationen auf der Oberfläche. Es sind jedoch Dehnungstreifen zu erkennen, die auf eine reversible Deformation schließen lassen. Die Belastung der Kapselmembran im elektrischen Feld hat tatsächlich einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil, siehe Kapitel 6.10 ab Seite 142, und hinterlässt deutliche Spuren im Kapselwandmaterial (durch Pfeile markiert).

6 Ergebnisse und Diskussion

6.5 Mikroskopie der Kapselmembranen

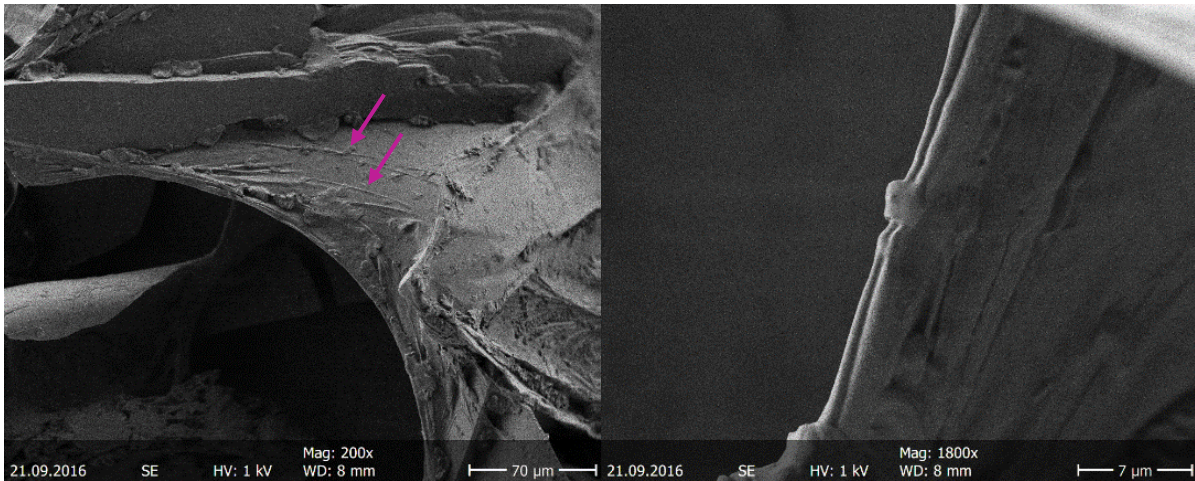


Abbildung 72 REM-Aufnahmen der CTAB-PAAm-Membran, links: Kapseloberfläche mit Dehnungstreifen einer reversiblen Deformation, 200-fache Vergrößerung, rechts: Membranfalte, 1800-fache Vergrößerung

Die rechte Seite der Abbildung 72 zeigt die Membrankante aus einer Winkelperspektive, die es erschwert, auf die Schichtdicke schließen zu können. Dennoch ist zu erkennen, dass die Schichtdicke unter $d = 1 \mu\text{m}$ liegt. Um dies genauer abzugleichen, wurden von dem Membransystem mit CTAB auch TEM-Aufnahmen angefertigt. Diese lassen in der Abbildung 73 darauf schließen, dass die Membran nicht dicker als $d = 100 \text{ nm}$ sein kann. Mit den elastometrischen Untersuchungen stimmt dies für die Membranen unter DTAB überein, deren Dicke $d = 0,09 \pm 0,01 \mu\text{m}$ beträgt. Die Abbildung 73 zeigt zudem, dass die PAAm-Membran, die mithilfe von CTAB erzeugt wurde, ebenfalls dünner ist als 100 nm , in der Elastometrie jedoch mit $d = 0,52 \pm 0,2 \mu\text{m}$ ermittelt worden ist. Die Werte stimmen somit nicht genau überein, befinden sich trotzdem in derselben Größenordnung.

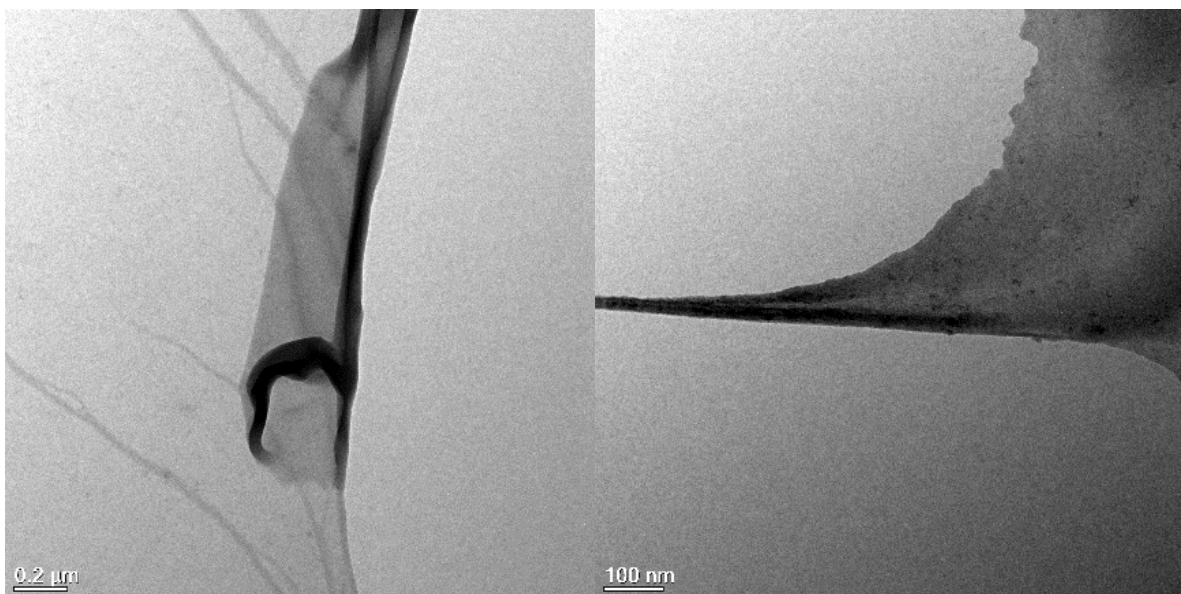


Abbildung 73 TEM-Bilder der CTAB-PAAm-Membran, links: Skala: 200 nm, rechts: Skala: 100 nm

6 Ergebnisse und Diskussion

6.5 Mikroskopie der Kapselmembranen

Das besonders homogene Oberflächenprofil in der Abbildung 74 der Kapselmembran ist im Rahmen der TEM-Messungen aufgenommen worden. Die folgende Grafik zeigt wie gleichartig das PAAm-Netzwerk unter dem Stofftransport durch CTAB entstehen konnte.

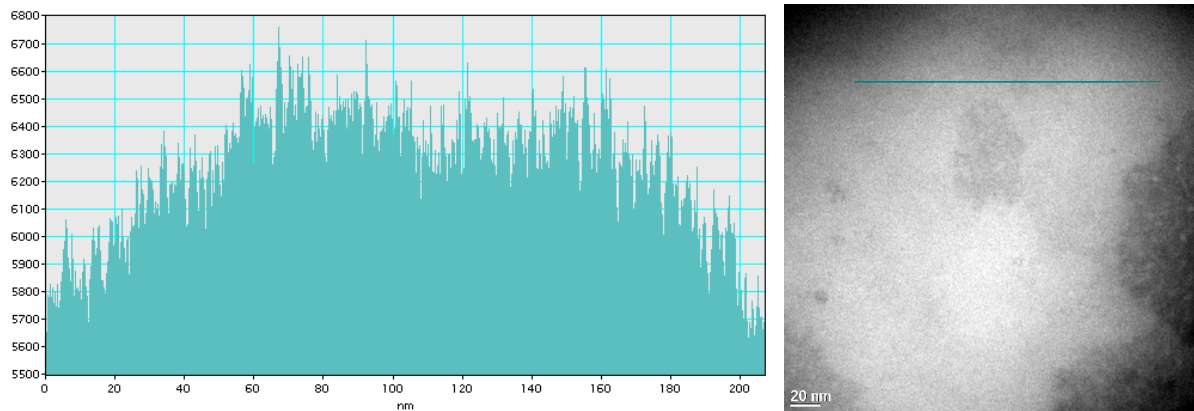


Abbildung 74 Oberflächenprofil der Kapselmembran unter CTAB-Einfluss bei der Entstehung (links), Profillinie auf der Kapselmembran (rechts)

Die REM-Aufnahmen bestätigen die Homogenität der Membran erneut, siehe Abbildung 75.

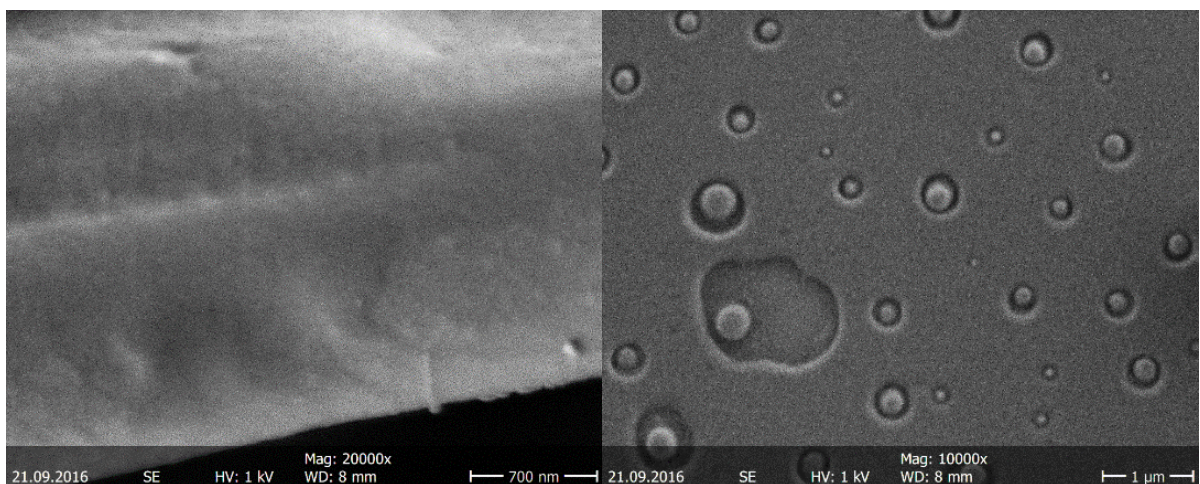


Abbildung 75 homogene Membranoberfläche, teilweise mit verbliebenen Öltröpfchen des *p*-Xylols

Weitere mikroskopische Aufnahmen zu dieser Thematik sind im Anhang ab Seite 187 zu finden.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.6 Leitfähigkeiten der Wasser- und Ölphasen

6.6 Leitfähigkeiten der Wasser- und Ölphasen

Um das Deformationsverhalten der PAAM-Kapseln zu erläutern, müssen erst noch einige Voruntersuchungen vorgestellt werden. Wesentliche Aspekte, die bei der Beobachtung von synthetischem Material in elektrischen Feldern zu beachten sind, werden bei der Auswertung der Messdaten berücksichtigt und diskutiert. Dazu zählen beispielsweise die Leitfähigkeit der inneren und äußeren Phase der Mikrokapseln sowie theoretische Berechnungen des Verlaufs der Feldlinien im homogenen bzw. inhomogenen Katalysator bei angelegter Spannung.

Da der elektrische Strom von gelösten Ionen transportiert wird, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Ionenkonzentration an. Typische Leitfähigkeiten von Reinstwasser liegen bei $\kappa = 5,5 \cdot 10^{-6}$ S/m und von Trinkwasser bei $\kappa = 5 \cdot 10^{-3}$ S/m bis $\kappa = 5 \cdot 10^{-2}$ S/m. Meerwasser weist Werte von $\kappa = 5,0$ S/m auf.²⁴ Verglichen mit metallischen Leitern besitzt Silber die höchste Leitfähigkeit mit $\kappa = 61\text{-}63 \cdot 10^6$ S/m, gefolgt von Kupfer mit $\kappa = 56 \cdot 10^6$ S/m.^[158]

Um die Leitfähigkeiten der Wasser- und Ölphasen zu ermitteln, wird der elektrische Widerstand der Flüssigkeiten gemessen, wie in Kapitel 3.8 erläutert wurde. Mithilfe der Maße der Messzelle ist daraus die elektrische Leitfähigkeit zu berechnen.

Durch die Geometrie der Messzelle sind folgende Parameter vorgegeben:

Dicke d : 0,002 m

Fläche A : 0,009965 m²

Diese werden in die Formel zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit eingesetzt:

$$\kappa = \frac{d}{R \cdot A} \quad (87)$$

Die Abbildung 76 f. stellt die Ergebnisse der verschiedenen Wasserphasen gegenüber, um Rückschlüsse auf den Einfluss verschiedener Additive, die für die Netzwerkbildung notwendig sind, ziehen zu können. In Rot sind dabei die Werte der elektrischen Widerstände (linke Säule) und in Grün die Werte der Leitfähigkeiten (rechte Säule) dargestellt.

Zunächst ist es mathematisch nachvollziehbar, dass höhere elektrische Widerstände geringere Leitfähigkeiten der Wasserphasen zur Folge haben. Das reine Wasser weist eine verhältnismäßig geringe Leitfähigkeit von $\kappa = 1,98 \cdot 10^{-5}$ S/m auf, da es sich hier um voll entsalztes, also ionenfreies Wasser handelt, wodurch elektrische Leitung nur äußerst eingeschränkt stattfinden kann wie oben beschrieben.

Die Anwesenheit des Polymers im Wasser mit einer Konzentration von $w_{\text{PAAM}} = 0,1\%$ erhöht die Leitfähigkeit des in dieser Arbeit eingesetzten VE-Wassers auf das 3,5-fache $\kappa = 7,09 \cdot 10^{-5}$ S/m, da es sich um ein Polyelektrolyt handelt.

²⁴ <https://www.lenntech.de/anwendungen/reinstwasser/leitfaehigkeitsmessung/leitfaehigkeit.htm>, 6.2.2018

6 Ergebnisse und Diskussion

6.6 Leitfähigkeiten der Wasser- und Ölphasen

Wird nur Natriumcarbonat in das entsalzte Wasser gegeben, erhöht sich die Leitfähigkeit aufgrund der anwesenden Ionen auf $\kappa = 3,0 \cdot 10^{-5}$ S/m. Ähnlich erhöht sich die Leitfähigkeit des VE-Wassers auf einen Wert von $\kappa = 2,01 \cdot 10^{-5}$ S/m, wenn das CTAB hinzugefügt wird.

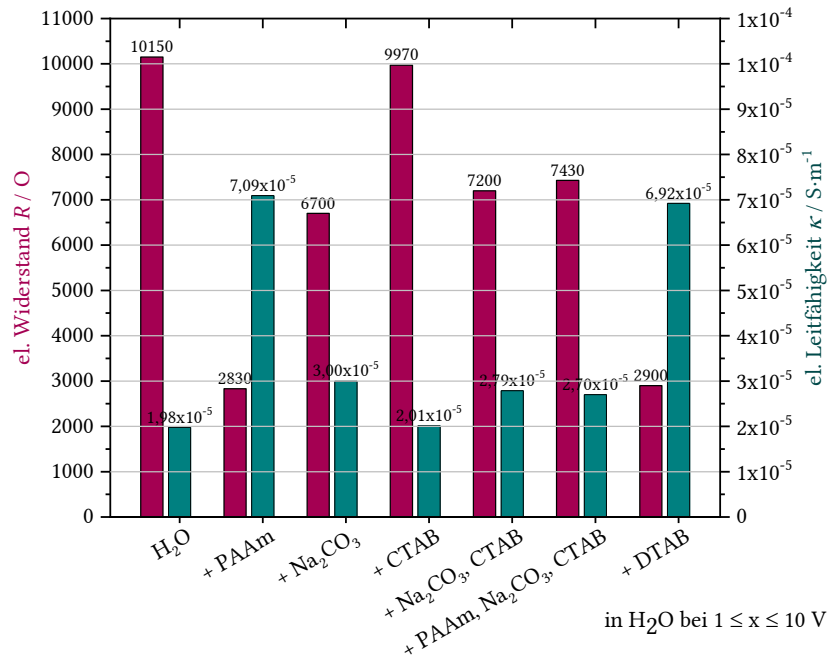


Abbildung 76 Die Werte der elektrischen Widerstände (rot, linke Säule) und die Werte der Leitfähigkeiten (grün, rechte Säule) der Wasserphasen, gemessen mit dem 8000 A Digital Multimeter

Die simultane Zugabe von Salz und CTAB erbringt für das Wasser eine Leitfähigkeit von $\kappa = 2,79 \cdot 10^{-5}$ S/m, wobei der Wert im oberen Drittel zwischen den zuvor genannten Einzelwerten liegt. Dieser Wert bleibt mit $\kappa = 2,70 \cdot 10^{-5}$ S/m erhalten, wenn der Zusatz von PAAm erfolgt, welches trotz seiner elektrolytischen Eigenschaften keine Erhöhung der Leitfähigkeit mehr herbeiführen kann, weil es zu gut von den Ionen des Salzes und des Tensids abgeschirmt wird. Einzig das Tensid DTAB lässt auf eine höhere Leitfähigkeit der Substanzkombination schließen, da es die Leitfähigkeit des VE-Wasserst auf einen Wert von $\kappa = 6,92 \cdot 10^{-5}$ S/m erhöht, was an der konzentrationsbedingten größeren Anzahl an Molekülen liegt.

Die Leitfähigkeit eines Öls zu bestimmen erscheint zunächst paradox, weil darin keinerlei Ionen für einen Transport von Elektronen zur Verfügung stehen. Öle werden häufig als Isolierflüssigkeiten eingesetzt, da sie schlechte Leiter sind. Allerdings werden dafür meist hochraffinierte Mineralöle oder sehr dünnflüssige Silikonöle verwendet, weil diese die besten Eigenschaften mit sich bringen, um als Schmierstoff, Kühlmittel oder Funkeninhibitor in Transformatoren und Kondensatoren zu dienen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.6 Leitfähigkeiten der Wasser- und Ölphasen

Das *p*-Xylol ist leicht hygroskopisch und nimmt eine bestimmte Menge Wasser im Laufe der Zeit aus der Luftfeuchtigkeit auf. Trotzdem ist dieses organische Lösungsmittel deutlich weniger leitfähig als Wasser, mit einem Wert von $\kappa = 2,73 \cdot 10^{-11}$ S/m bei $U = 100$ V liegt es mehr als sechs Zehnerpotenzen unterhalb der Leitfähigkeit des eingesetzten VE-Wassers mit $\kappa = 1,98 \cdot 10^{-5}$ S/m bei $U = \leq 10$ V.

Da die Kapseln in der Ölphase erzeugt, aber aus Stabilitätsgründen nicht isoliert werden können, wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der angelegten Spannung untersucht und in der nachfolgenden Abbildung aufgetragen.

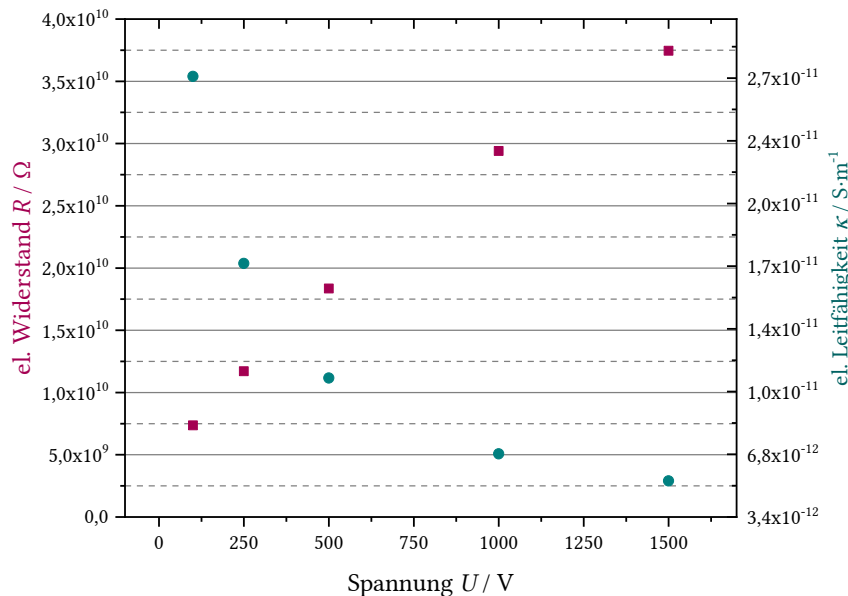


Abbildung 77 Die Werte der elektrischen Widerstände (rot, linke Säule) und die Werte der Leitfähigkeiten (grün, rechte Säule) von *p*-Xylol in Abhängigkeit der angelegten Spannung, gemessen mit dem Hochspannungsisolationsmessgerät

Je höher die Spannung in einem der Kondensatoren angelegt wird, desto höher ist auch der elektrische Widerstand im *p*-Xylol und umso geringer wird die elektrische Leitfähigkeit. Bei $U = 250$ V ist der Wert vergleichsweise steil von $\kappa = 2,73 \cdot 10^{-11}$ S/m auf $\kappa = 1,72 \cdot 10^{-11}$ S/m gesunken, der elektrische Widerstand hat sich dabei von $R = 7,36 \cdot 10^9$ Ω auf $R = 1,17 \cdot 10^{10}$ Ω erhöht. Bei einer Spannung von $U = 500$ V liegt die elektrische Leitfähigkeit von *p*-Xylol bei $\kappa = 1,09 \cdot 10^{-11}$ S/m und der elektrische Widerstand bei $R = 1,84 \cdot 10^{10}$ Ω, d. h. die beiden Kurven haben sich bei einer Spannung von ca. $U = 375$ V gekreuzt. Daraufhin sinkt die elektrische Leitfähigkeit des Lösungsmittels langsamer und beträgt bei einer Spannung von $U = 1000$ V noch $\kappa = 6,83 \cdot 10^{-12}$ S/m, während der Widerstand auf $R = 2,94 \cdot 10^{10}$ Ω angestiegen ist. Bei der in der Messzelle am höchsten angelegten Spannung von $U = 1500$ V ist der Widerstand des *p*-Xylols maximal und beträgt $R = 3,75 \cdot 10^{10}$ Ω, wodurch die Leitfähigkeit das Minimum von $\kappa = 5,36 \cdot 10^{-12}$ S/m erreicht hat.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.7 Diskretisierung der elektrischen Felder

Die Bewertung der Größenordnung dieser Ergebnisse fällt eindeutig aus, denn Leitfähigkeiten im Pikosiemens-Bereich sind verschwindend gering, selbst gemessen an Reinstwasser im Mikrosiemens-Bereich. Metallische Materialien leiten im zweistelligen Siemensbereich den elektrischen Strom wesentlich effizienter.

6.7 Diskretisierung der elektrischen Felder

Die Visualisierung der elektrischen Potentiale in den beiden Kondensatoren sowie die Darstellung der Feldlinien waren mit COMSOL problemlos möglich und wurde in Kooperation mit Hendrik Ender aus dem Lehrstuhl für theoretische Physik I von Herrn Professor Dr. Jan Kierfeld an der TU Dortmund erarbeitet.

Die Geometrien der Kondensatoren wurden grafisch erstellt und die Materialkonstanten, wie der V6A-Edelstahl der Konstruktionen, die Permittivitätszahl $\epsilon = 2,2$ des *p*-Xylols und die Wasserphase der PAAm-Kapsel eingetragen und für die Berechnungen genutzt.

Die Farbgebung in den Bildern lässt erkennen, wie hoch das elektrische Potential ist, von Blau nach Rot werden stärker werdende Werte angezeigt.

6.7.1 Homogenes elektrischen Feld

Wie in der Modellvorstellung zu erwarten, beschreiben die COMSOL-Berechnungen im homogenen Kondensator parallel verlaufende elektrische Feldlinien, ausgehend von der Anode zur Kathode (pinkfarbige Linien in der Abbildung 78 und der Abbildung 79 ff.). Die Potenzialdifferenz zwischen zwei Punkten ist gleich der elektrischen Spannung zwischen diesen Punkten. Steigt die angelegte Spannung, so verstärkt sich das elektrische Potential in der Messzelle und die auf die Kapsel einwirkende Kraft ist dementsprechend größer. Da die Kapsel mittig zwischen den Kondensatorplatten positioniert ist und sich damit zentral im Potentialgradienten befindet beträgt das elektrische Potential im Kapselbereich 50% der angelegten Spannung im homogenen elektrischen Feld.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.7 Diskretisierung der elektrischen Felder

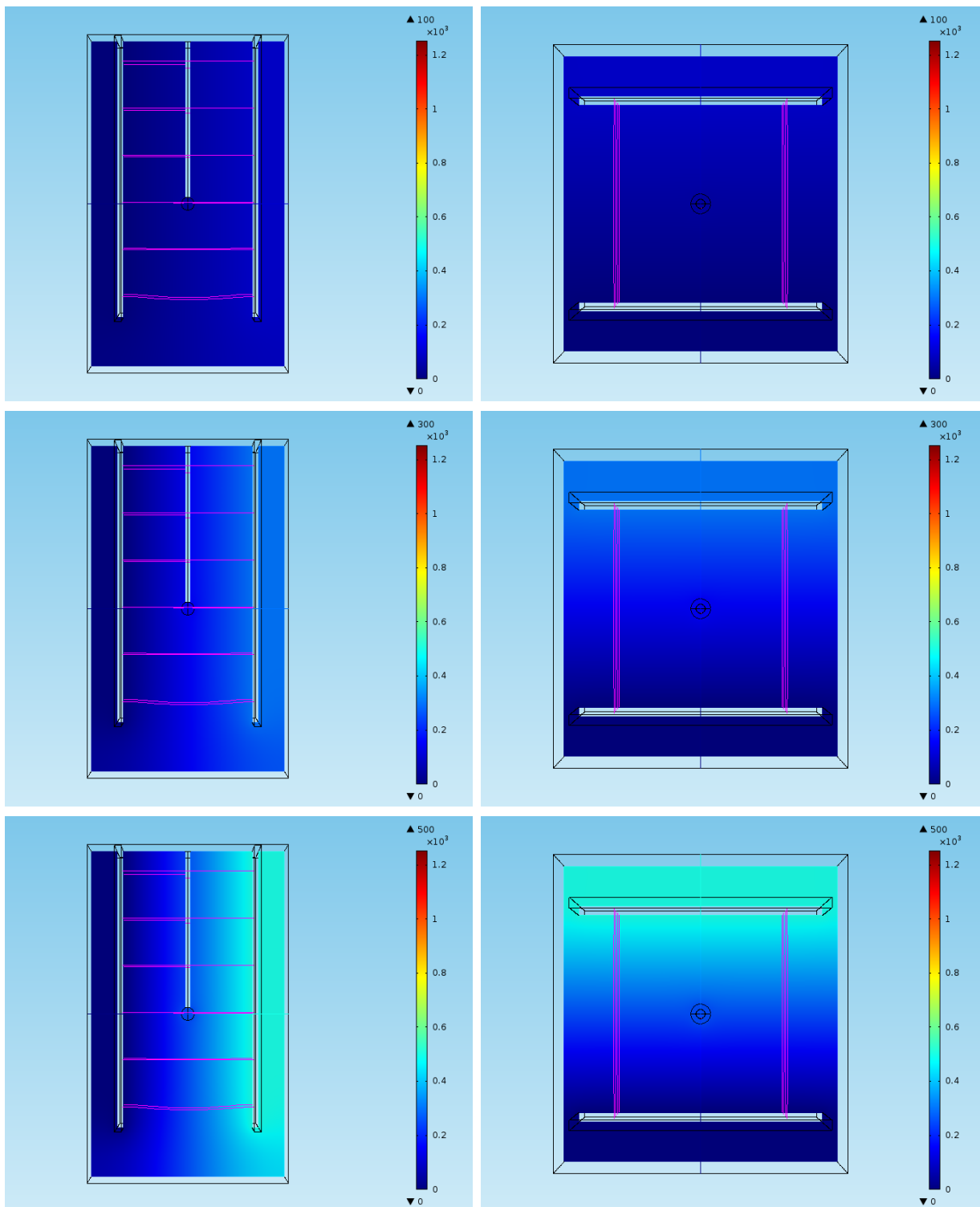


Abbildung 78 Visualisierung der elektrischen Potentialstärken sowie die Darstellungen der Feldlinien im homogenen elektrischen Feld, links: Seitenansicht, rechts: Draufsicht. Die anodische Platte weist bei jeder angelegten Spannung den maximalen Wert der Potentialdifferenz auf, hier: bei $U = 100 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 100 \text{ V}$, bei $U = 300 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 300 \text{ V}$, bei $U = 500 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 500 \text{ V}$.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.7 Diskretisierung der elektrischen Felder

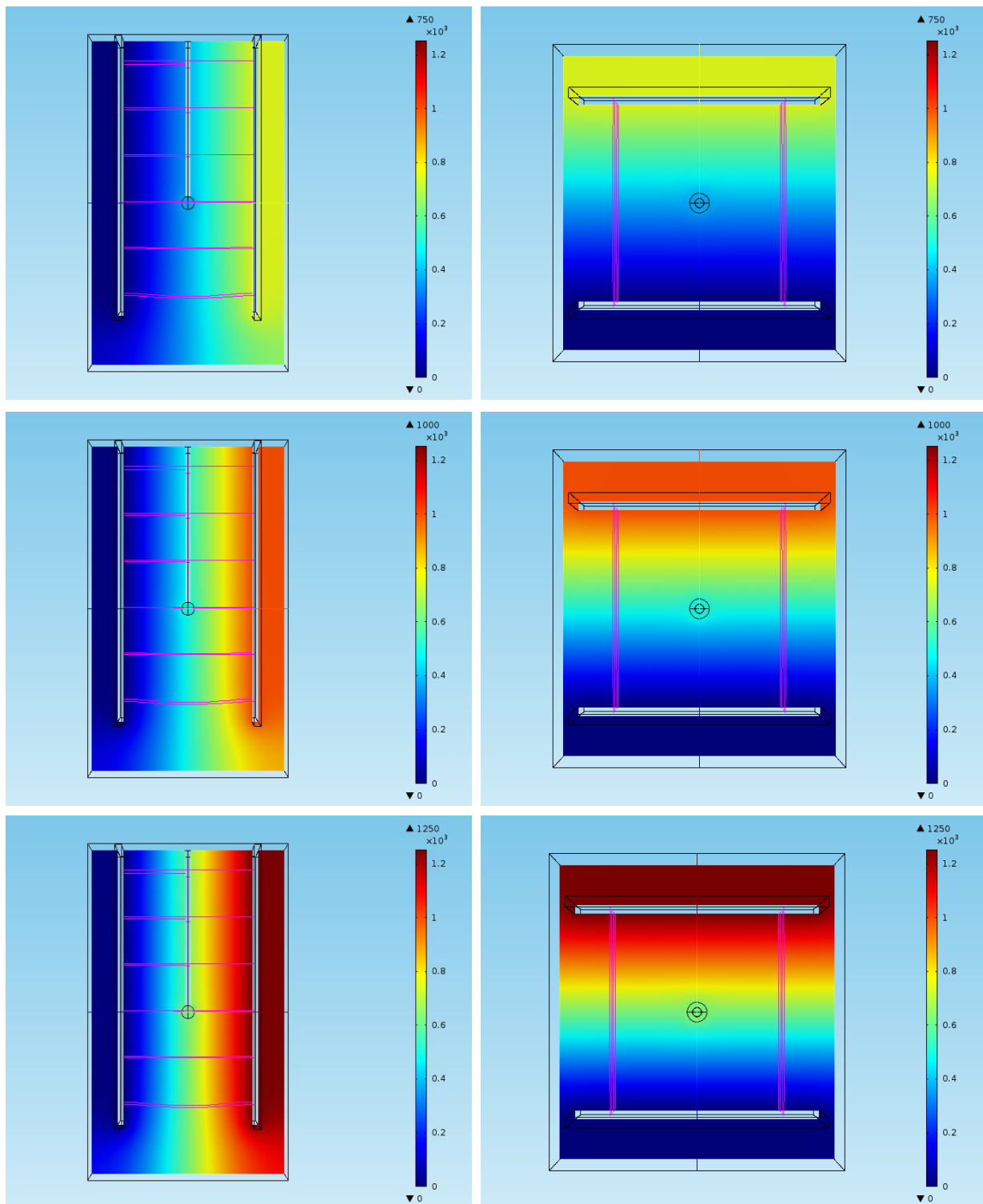


Abbildung 79 Visualisierung der elektrischen Potentialstärken sowie die Darstellungen der Feldlinien im homogenen elektrischen Feld, links: Seitenansicht, rechts: Draufsicht. Die anodische Platte weist bei jeder angelegten Spannung den maximalen Wert der Potentialdifferenz auf, hier: bei $U = 750 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 750 \text{ V}$, bei $U = 1000 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 1000 \text{ V}$, bei $U = 1250 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 1250 \text{ V}$.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.7 Diskretisierung der elektrischen Felder

6.7.2 Inhomogenes elektrischen Feld

Die Kapsel hängt im inhomogenen Kondensator direkt an der Anode.

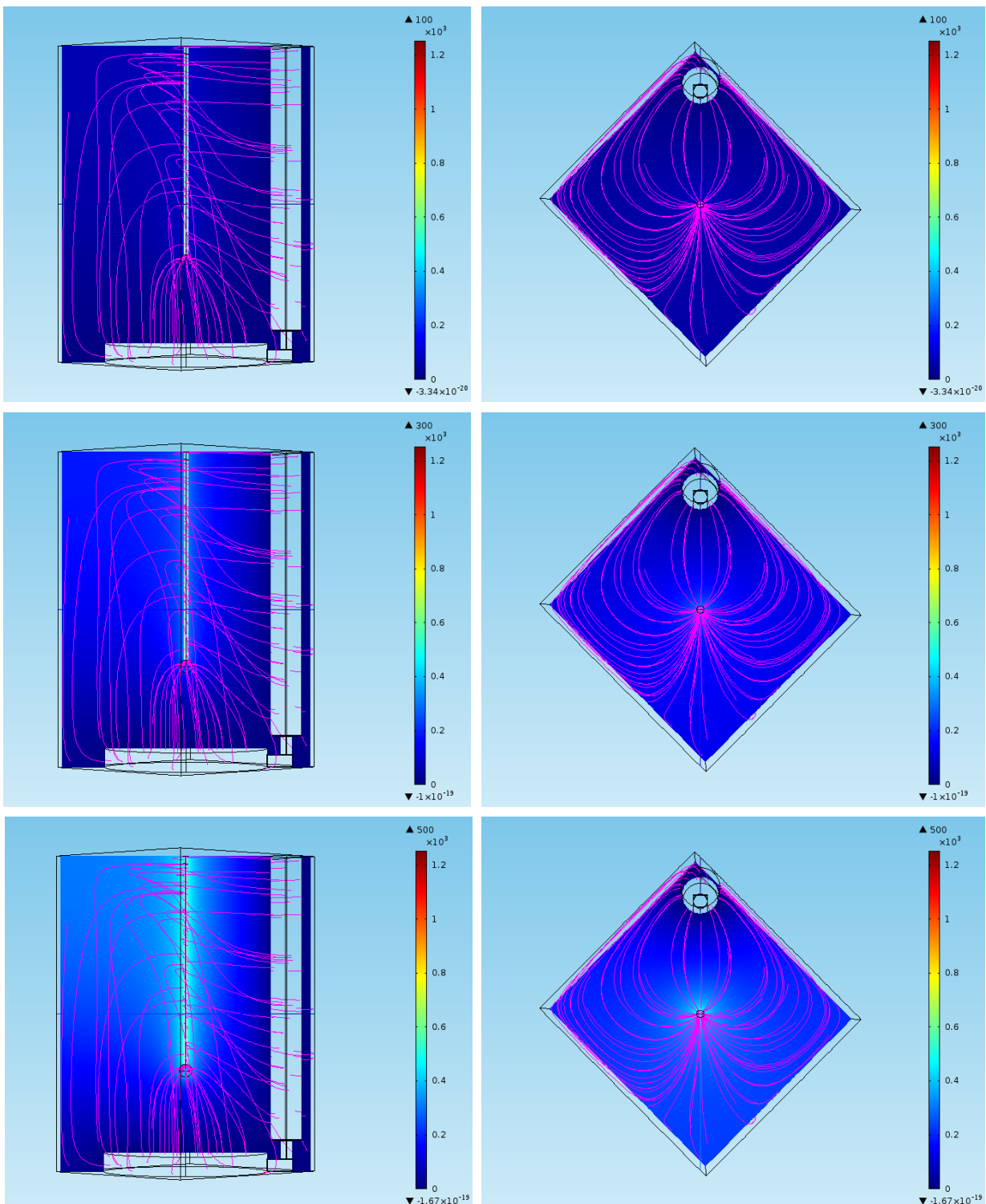


Abbildung 80 Visualisierung der elektrischen Potentialstärke sowie die Darstellung der Feldlinien im inhomogenen elektrischen Feld, links: Seitenansicht, rechts: Draufsicht. Die Nadel weist bei jeder angelegten Spannung den maximalen Wert der Potentialdifferenz auf, hier: bei $U = 100 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 100 \text{ V}$, bei $U = 300 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 300 \text{ V}$, bei $U = 500 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 500 \text{ V}$.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.7 Diskretisierung der elektrischen Felder

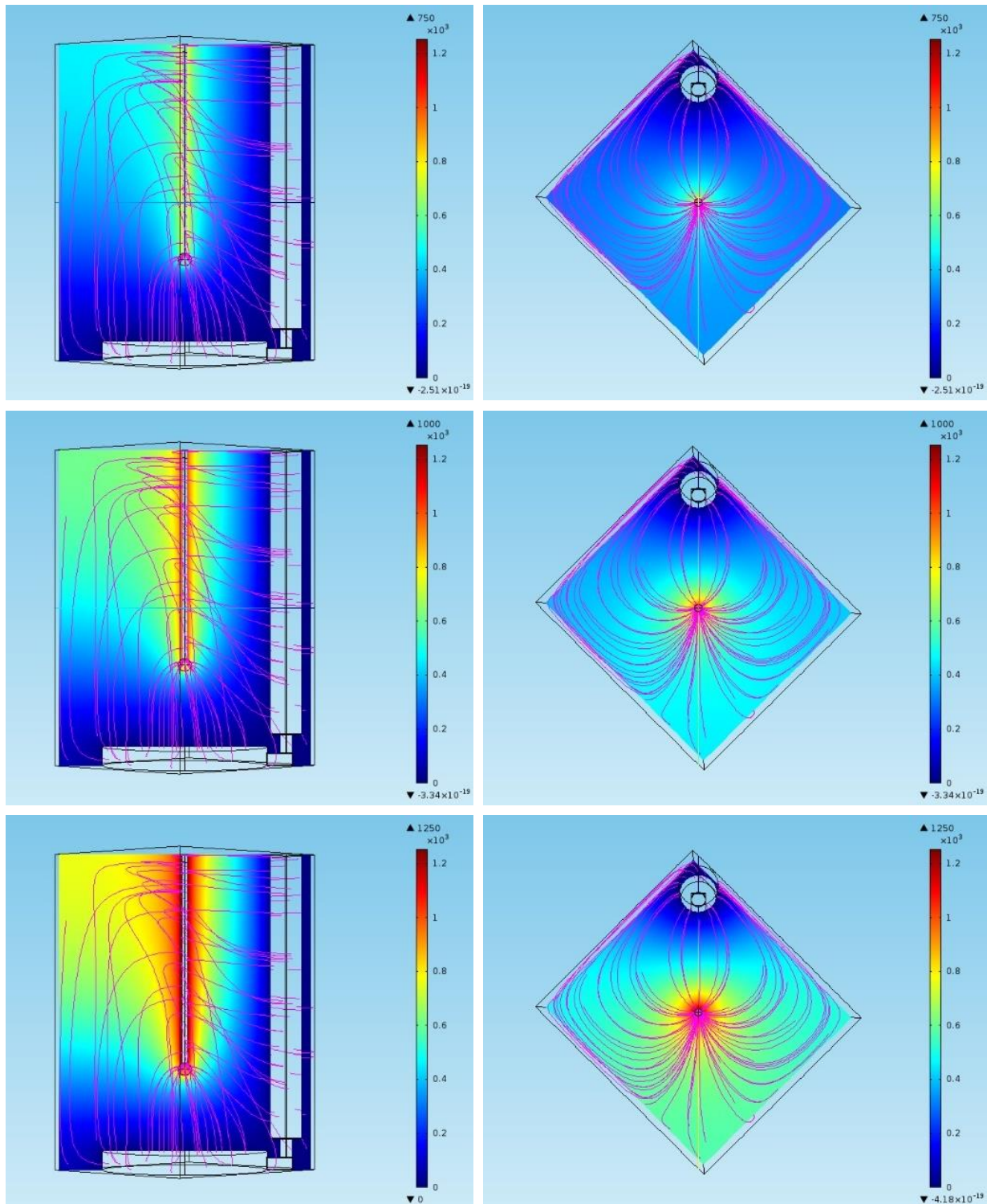


Abbildung 81 Visualisierung der elektrischen Potentialstärke sowie die Darstellung der Feldlinien im inhomogenen elektrischen Feld, links: Seitenansicht, rechts: Draufsicht. Die Nadel weist bei jeder angelegten Spannung den maximalen Wert der Potentialdifferenz auf, hier: bei $U = 750 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 750 \text{ V}$, bei $U = 1000 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 1000 \text{ V}$, bei $U = 1250 \text{ V} = U_{\text{phi}} = 1250 \text{ V}$.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.7 Diskretisierung der elektrischen Felder

Die Berechnung des inhomogenen elektrischen Feldes stimmt nur teilweise mit der Modellvorstellung überein. In Kapitel 2.5.4 ab Seite 22 wird vorgestellt, dass die imaginären Linien von der Kanülenspitze und damit von der Kapsel ausgehend kurvenförmig in Richtung der runden Bodenplatte verlaufen und somit halbkugelförmig durch das Lösungsmittel führen. Die Bildersequenzen auf den Seiten 136 und 137 zeigen in der Seitenansicht, dass die Kanüle selbst und die Halterung für den Anschluss an das Netzgerät ebenfalls Feldlinien aufbauen, also über das gesamte Edelstahlmaterial Elektronen wandern.

Dadurch wirkt die angelegte Spannung zu 100% auf die Membran und den Kapselinhalt, wie die folgende Abbildung in der Nah-Visualisierung erschließen lässt.

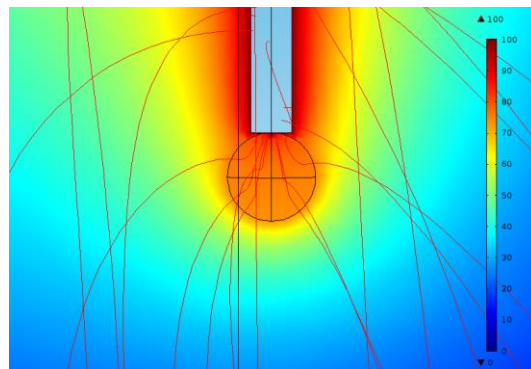


Abbildung 82 Detailansicht der Kapsel im inhomogenen elektrischen Feld, hier bei $U = 100 \text{ V}$, bunt: elektrisches Potential, mit Feldlinien

Die Potentialdifferenzen beider elektrischen Felder und die Wirkung der Feldkraft auf die PAAm-Kapseln sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Welche Konsequenzen die Einwirkung des jeweiligen elektrischen Feldes auf die das Kapselmaterial hat, wird in den Kapiteln 6.10 und 6.10.2 ab Seite 142 ausführlich erläutert.

Tabelle 11 Wirkung der Potentialdifferenzen auf die PAAm-Kapseln im elektrischen Feld

Spannung U / V	100 V	300 V	500 V	750 V	1000 V	1250 V
Potentialdifferenz $U_{\text{phi}} / \text{V}$	100 V	300 V	500 V	750 V	1000 V	1250 V
Wirkung auf Kapsel im homogenen elektrischen Feld U / V	50 V	150 V	250 V	375 V	500 V	625 V
Wirkung auf Kapsel im inhomogenen elektrischen Feld U / V	100 V	300 V	500 V	750 V	1000 V	1250 V

6 Ergebnisse und Diskussion

6.8 Elektrische Feldstärken und relative Permittivitäten

6.8 Elektrische Feldstärken und relative Permittivitäten

Die elektrischen Feldstärken E des homogenen Feldes werden für den Plattenkondensator mit dem Plattenabstand $d = 2,0$ cm mit der Gleichung 13 mithilfe der Kapazität C nach Gleichung 14 (Seite 24) berechnet.

Die Kapazität wurde mit einem Multimeter gemessen und zum Vergleich über die anderen Parameter berechnet. Damit sind die in der folgenden Tabelle zusammengefassten Ergebnisse entstanden, die für die Berechnung der Membranelastizitäten bei der Deformation im elektrischen Feld wichtig sind.

Tabelle 12 Berechnete Feldstärken für das homogene elektrische Feld im Plattenkondensator

Spannung U	100 V	300 V	500 V	750 V	1000 V	1250 V
Feldstärke nach Gl. 13	5000 V/m	15000 V/m	25000 V/m	37500 V/m	50000 V/m	62500 V/m
n. Gl. 14 mit $C = 0,18$ nF	$1,17 \cdot 10^6$ V/m	$3,52 \cdot 10^6$ V/m	$5,86 \cdot 10^6$ V/m	$8,79 \cdot 10^6$ V/m	$1,17 \cdot 10^7$ V/m	$1,47 \cdot 10^7$ V/m
n. Gl. 14 mit $C = 7,6 \cdot 10^{-13}$ nF	5000 V/m	15000 V/m	25000 V/m	37500 V/m	50000 V/m	62500 V/m

Bei dem gemessenen Wert der Kapazität fiel sofort auf, dass die Größenordnung von $C = 0,179$ nF viel zu hoch erscheint erfahrungsgemäß im Pikofaradbereich liegen sollte.

Das Einsetzen der Kapazitäten in die Berechnung der elektrischen Feldstärke zeigt, dass der gemessene Wert tatsächlich unzuverlässige Folgefehler nach sich zieht, siehe Tabelle 12. Die ermittelten elektrischen Felder sind viel zu groß. Die Ursache für die fehlgeschlagene Messung ist unklar und rückt die Konstruktionsweise des Plattenkondensators in den Fokus. Ein homogenes elektrisches Feld ist radialsymmetrisch, d. h. es werden runde Platten in der theoretischen Modellvorstellung angenommen. Die radiale Symmetrie gilt als Näherung für unendlich große Platten, denn das elektrische Feld wird zum Rand hin schwächer und an scharfen Kanten gibt es geladene Spitzen, die nach außen gekrümmte Feldlinien hervorrufen, also das Feld inhomogen werden lassen. Der selbst gebaute Kondensator hat rechteckige Platten und ist insgesamt sehr klein gebaut. Da jedoch die Abmessungen der Platten von 2,5 cm x 3,0 cm (im Dielektrikum) mit dem Plattenabstand von $d = 2,0$ cm quasi übereinstimmen, stellt die Form der Platten kein Problem dar, da die zu untersuchenden Tropfen bzw. Kapseln im Zentrum der Messzelle mit $r = 1,2$ mm klein genug im Vergleich zur Plattengröße sind. Der Plattenkondensator hat eine geringe Energiedichte und kann als Modell genutzt werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.8 Elektrische Feldstärken und relative Permittivitäten

Die Berechnung der Kapazität nach Gleichung 15 (Seite 25) ergab ein Ergebnis von $C = 7,63 \cdot 10^{-13} \text{ nF} = 0,73 \text{ pF}$, welches in der erwarteten Größenordnung liegt.

Die elektrische Feldstärke hängt jedoch von weiteren Parametern ab. Die über verschiedene Literaturstellen gesuchten und selbst berechneten Parameter in der Gleichung 14 ergeben dieselben elektrischen Feldstärken wie sie über die klassische Definition nach Formel 13 ermittelt wurden. Damit sind die Feldstärken berechnet und es ist bestätigt, dass alle Parameter passen.

Dass dies besonders für die substanzspezifische Leitfähigkeit nicht einfach ist, liegt zum einen an dem sehr unklaren elektromagnetischen Einheitensystem für diese physikalische Größe. Es gibt verschiedene Einheiten für die Permittivität, die dazu führen, dass oft die Dimensionen und die tatsächlichen Werte nicht übereinstimmen und damit das Vertrauen in die jeweiligen Quellen eingeschränkt ist. Deshalb wird dieser Parameter häufig als dimensionslos angenommen. Zum anderen ist die Permittivität abhängig von mehreren Einflussfaktoren, wie z. B. der Temperatur und der Frequenz, mit der sie bestimmt worden ist. Und natürlich ist jede Substanz selbst verantwortlich für Schwankungen in den Angaben, wie am nachfolgenden Beispiel von Wasser erkennbar wird:

Die dielektrische Leitfähigkeit ϵ_r von Wasser liegt allgemein bekannt bei $\epsilon_r = 80,3 \text{ As/Vm}$. Bei einer Wassertemperatur von $T = 360^\circ\text{C}$ beträgt $\epsilon_r = 10 \text{ As/Vm}$ und entmineralisiertes Wasser besitzt eine Permittivität von $\epsilon_r = 29,3 \text{ As/Vm}$.

Auch für verschiedene Öle gibt es keine eindeutigen Angaben. Es gilt jedoch zunächst der Grundsatz, dass die relative Permittivität stets $\epsilon_r \geq 1,0 \text{ As/Vm}$ sein sollte. Oft liegt sie bei Ölen zwischen 10-40. Der Wert für *p*-Xylol liegt bei $\epsilon_r = 2,3 \text{ As/Vm}$.²⁵

Besonders schwierig ist es, die dielektrische Leitfähigkeit für Stoffe zu ermitteln, die eigens synthetisiert sind und/oder aus einer Zusammensetzung verschiedener Einzelkomponenten bestehen. Funktionalisierte Polyacrylamide wurden in der Literatur nur selten auf ihre Permittivität untersucht vorgestellt, da sie selbst in Reinform nicht unbeachtliche Molekülmassendifferenzen aufweisen, siehe Kapitel 6.1.2 ab Seite 92. Die ägyptische Arbeitsgruppe um El-Anwar et. al. hat die Leitfähigkeit von Polyacrylamiden bestimmt und zeigt deutlich, welchen unregelmäßigen Schwankungen diese Werte unterliegen. Die Permittivität von kurzfunktionalisierten Polyacrylamiden liegt dennoch zuverlässig bei $\epsilon_r \geq 2,7 \pm 2,9 \text{ As/Vm}$.^[159] Mithilfe dieses Werts konnten die Elastizitätsmoduln über die elektrische Deformation der PAAm-Membranen berechnet und mit den rheologischen und elastometrischen Ergebnissen verglichen werden.

²⁵ <https://krohne.com/de/services/dielektrizitaetskonstanten/>, 23.3.2018

6 Ergebnisse und Diskussion

6.9 Elastizitätsmoduln aus der elektrischen Kapseldeformation

6.9 Elastizitätsmoduln aus der elektrischen Kapseldeformation

Im Kapitel 6.3 ab Seite 117 werden die Elastizitätsmoduln E_S der rheologischen und elastometrischen Untersuchungen der PAAm-Membran vorgestellt. Diese stimmen sehr gut miteinander überein und sollen in diesem Kapitel mit den ermittelten E-Moduln aus den über MATLAB erlangten Daten zur Deformation der hängenden Kapseln im homogenen elektrischen Feld verglichen werden.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der verschiedenen Kapselsysteme nach der Deformation im elektrischen Feld zusammengefasst und die E-Moduln nach Gleichung 35 auf der Seite 31 bestimmt worden.

Tabelle 13 Elastizitätsmoduln E_S / Nm^{-1} der PAAm-Membran, aus der Deformation der hängenden Kapseln im elektrischen Feld berechnet

System	Spannung U	100 V	300 V	500 V	750 V	1000 V	1250 V
ohne CTAB	E_S / Nm^{-1}		0,011 $\pm 0,008$	0,011 $\pm 0,001$	0,010 $\pm 0,03$	0,018 $\pm 0,05$	0,012 $\pm 0,1$
PAAm	E_S / Nm^{-1}	0,011 $\pm 0,0004$	0,011 $\pm 0,004$	0,012 $\pm 0,006$	0,013 $\pm 0,001$	0,012 $\pm 0,005$	0,011 $\pm 0,01$
NP	E_S / Nm^{-1}	0,011 $\pm 0,006$	0,012 $\pm 0,006$	0,017 $\pm 0,03$	0,011 $\pm 0,0009$	0,011 $\pm 0,001$	0,011 $\pm 0,001$
Zehntel der PAAm-Konzentration		0,011 $\pm 0,002$	0,010 $\pm 0,002$	0,011 $\pm 0,0007$	0,010 $\pm 0,0007$	0,014 $\pm 0,02$	0,013 $\pm 0,04$
Mittelwert	E_S / Nm^{-1}	0,011 $\pm 0,003$	0,011 $\pm 0,005$	0,013 $\pm 0,01$	0,011 $\pm 0,009$	0,014 $\pm 0,02$	0,011 $\pm 0,04$

Die Unabhängigkeit der E-Moduln gegenüber der angelegten Spannung ist deutlich zu erkennen. So ergibt sich ein gesamter Mittelwert über alle Substanzen und alle Spannungen von $E_S = 0,012 \pm 0,001 \text{ Nm}^{-1}$.

Es gibt jedoch eine Besonderheit bei dieser Berechnung nach Gleichung 35. Das Umstellen der Formel nach E_S führt dazu, dass die Differenz im Zähler stets negativ wird, weil der Subtrahend immer größer ist als der Minuend. So werden die berechneten Elastizitäten aus diesem Zusammenhang negativ. Dies resultiert aus der Tropfen- bzw. Kapseldeformation, die über die Tropfenkonturanalyse aufgezeichnet und mit MATLAB ausgewertet worden ist. Das sich ändernde Längen- zu Breitenverhältnis der hängenden Kapsel wird dort bereits negativ ausgegeben und führt dieses mathematische Vorzeichen mit sich. Selbst wenn die Definitionen der Länge und des Durchmessers vertauscht werden und die Deformationen positiv ausgegeben werden, wird der Zähler des Bruchs aus der nach E_S umgeformten Gleichung wieder negativ. Daher gilt hier nun der Betrag der Elastizitätsmoduln und das negative Vorzeichen erlischt.

Der Vergleich dieser Daten mit den Ergebnissen aus der Rheologie und der Elastometrie zeigt, dass die E-Moduln aus der Deformation der Kapseln im elektrischen Feld mit $E_S = 0,012 \pm 0,001 \text{ Nm}^{-1}$ um ein ca. Fünf- bis Achtfaches darunter liegen. Der rheologisch

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

ermittelte Wert liegt bei $E_S = 0,053 \pm 0,02 \text{ Nm}^{-1}$ und der elastometrische Wert bei $E_S = 0,086 \pm 0,07 \text{ Nm}^{-1}$. Allerdings befinden sich alle Werte in derselben Größenordnung und liegen daher nah genug beieinander, um vergleichbar zu sein und die genutzten Methoden als zuverlässig einzustufen, solch schwierig zu ermittelnden Werte erhalten zu können.

Die besondere Empfindlichkeit der Ergebnisse aus den Deformationen der Kapseln im elektrischen Feld liegt vor allem in der substanzspezifischen Permittivität ϵ . Eine nicht genau bekannte Materialkonstante im Nenner der Berechnung hat einen sehr großen Einfluss auf die Ergebnisse der Berechnungen.

Die ermittelten Werte können auch mit den Referenzwerten der Wassertropfen im elektrischen Feld verglichen werden. Die Beispielrechnungen hier zeigen den eben genannten Effekt in der Berechnung sehr deutlich auf. In der experimentellen Durchführung ist stets voll entsalztes Wasser (VE-Wasser) eingesetzt worden. In der folgenden Tabelle ist auch eine Berechnung der Elastizitätsmoduln der Tropfen mit Leitungswasser erfolgt. Die verschiedenen Permittivitäten ϵ des Wassers wurden bereits im Kapitel 6.8 vorgestellt.

Tabelle 14 Elastizitätsmoduln E_S / Nm^{-1} der Wassertropfen als Referenz, aus der Deformation der hängenden Kapseln im elektrischen Feld berechnet

System	Spannung U	100 V	300 V	500 V	750 V	1000 V	1250 V
Wasser	E_S / Nm^{-1}	$0,00041 \pm 4,3 \cdot 10^{-5}$	$0,00041 \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,00041 \pm 4,3 \cdot 10^{-5}$	$0,00041 \pm 1,9 \cdot 10^{-5}$	$0,00041 \pm 4,0 \cdot 10^{-5}$	$0,00041 \pm 2,5 \cdot 10^{-5}$
VE-Wasser	E_S / Nm^{-1}	$0,00113 \pm 0,0001$	$0,00113 \pm 3,2 \cdot 10^{-5}$	$0,00113 \pm 0,0001$	$0,00113 \pm 5,1 \cdot 10^{-5}$	$0,00113 \pm 0,0001$	$0,00113 \pm 7,3 \cdot 10^{-5}$

Der E-Modul von hängenden VE-Wassertropfen beträgt ca. 10% von dem E-Modul der hängenden Kapseln. Damit ist der deutlich höhere Elastizitätsmodul der Mikrokapseln auf die Anwesenheit des Membranmaterials PAAm zurückzuführen. Zwar stellt dies eine deutliche Stabilitätszunahme dar, jedoch zeigen diese Werte auch, dass die Kapseln nur eine Zehnerpotenz von der Elastizität des Wassers entfernt liegen und damit sind diese Werte als sehr gering einzustufen. Salzionen, wie sie in Leitungswasser vorkommen, setzen die Elastizität der Wassertropfen um eine weitere Zehnerpotenz herab, wie die Tabelle 14 weiterhin aufzeigt. Dieser Unterschied in den Ergebnissen folgte ausschließlich aus den verschiedenen eingesetzten Permittivitäten der Wassersorten.

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

Die theoretische Einführung in Kapitel 2.6 ab Seite 28 hat verdeutlicht, warum dielektrische Substanzen im elektrischen Feld zu Deformationen oder zur Bewegung angeregt werden können. In diesem Teil der Arbeit wird das Deformationsverhalten der hängenden Tropfen

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

und der hängenden PAAm-Kapseln im homogenen elektrischen Feld vorgestellt. Zudem wird darauf eingegangen, welchen Einfluss die einzelnen chemischen Komponenten haben, die an der Membranbildungsreaktion des Polymers beteiligt sind. In der Messzelle befindet sich entweder der Platten- oder der Nadelkondensator, durch den das elektrische Feld erzeugt wird. Dies geschieht bei Spannungen von 100 V, 300 V, 500 V, 750 V, 1000 V und 1250 V.

Zunächst werden die Datensätze, die aus den MATLAB-Berechnungen aus Kapitel 4.1.2 für das homogene E-Feld und aus Kapitel 4.1.1 für das inhomogene E-Feld resultieren, zur Auswertung der Deformation von Tropfen und Mikro kapseln im elektrischen Feld nach Gleichung 36 im Kapitel 2.6.1 vorgenommen. Der Theorie von G. I. Taylor zufolge entspricht der Tropfen im Ruhezustand einer sphärischen Form und diese wird als Bezugsgröße in die Ermittlung der Deformation einbezogen. Das heißt, es wird die Änderung zur Tropfen- bzw. Kapselform gegenüber dem Zeitpunkt $t = 0$ bestimmt, also gegenüber dem Ruhezustand, den der Tropfen bzw. die Kapsel vor dem ersten Einschalten des elektrischen Feldes hat.

6.10.1 Deformationsverhalten im homogenen elektrischen Feld

Da die Deformationsrichtung laut Taylor entlang der Feldlinien verläuft, bedeutet dies für das homogene Feld, der Tropfen bzw. die Kapsel knickt ab, während er bzw. sie im Plattenkondensator an der Kanülenspitze immobilisiert ist. Die Gravitation lässt den Tropfen bzw. die Kapsel senkrecht nach unten hängen, die Feldlinien verlaufen jedoch 90° parallel dazu und ziehen das System zur Seite in Richtung der kathodischen Platte des Kondensators. Die Taylor'schen Theorien gelten für ungeladene Systeme und sowohl die Tropfen als auch die untersuchten Kapseln sind nach außen hin elektrisch neutral, wie die Potentialverläufe in der Abbildung 78 und Abbildung 79 auf den Seiten 134 und 135 zeigen. Elektrotechnische Gesetze belegen dies, siehe Kapitel 2.5.7 Seite 27.^[74]

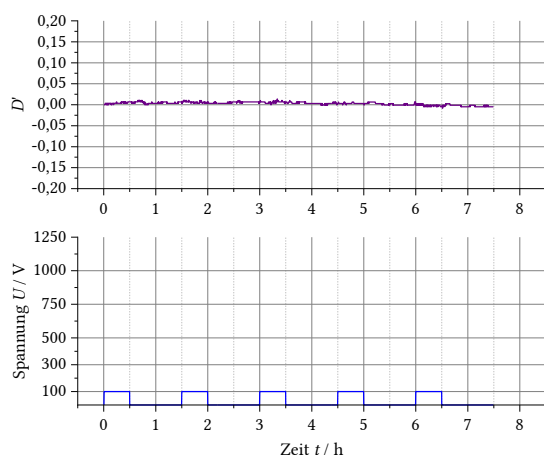


Abbildung 83 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 100$ V (hKWin100VGr)

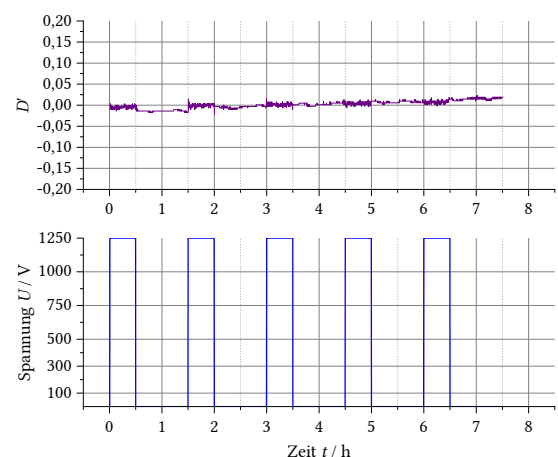


Abbildung 84 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 1250$ V (hKWin1250VGr)

Zunächst wird die Deformation eines Wassertropfens als Referenzsystem betrachtet. Die Kriechkurven der Deformation D^s zeigen in der Abbildung 83, dass bei einer angelegten Spannung von $U = 100$ V keinerlei Änderungen an der Form des Wassertropfens

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

auszumachen sind. Die Abbildung 84 hingegen zeigt, dass erst eine sehr hohe Spannung von $U = 1250 \text{ V}$ erste Antwortsignale am Tropfen erzeugt, die nach Abschalten des elektrischen Feldes wieder verschwinden.

Auch bei den anderen Messungen bei Spannungen zwischen 100 V und 1250 V zeigt sich analoges Verhalten. Auf den Seiten 200 bis 201 im Anhang sind ebenfalls die Tropfensysteme gezeigt, bei denen nicht nur reines Wasser in der Tropfenphase vorliegt, sondern auch das gelöste Polymer PAAm oder das Tensid CTAB. Doch alle drei verschiedenen Phasen zeigen analog vernachlässigbares Deformationsverhalten. Das bedeutet, dass die einzelnen Komponenten, wie das Polyacrylamid oder das CTAB im gelösten Zustand keinen eigenen Beitrag zur Deformation im homogenen elektrischen Feld leisten. Wäre eine reine Flüssigphase deformierbar, würde die Deformation, die beim Anlegen eines elektrischen Feldes auftritt, vollständig reversibel sein, sich also wieder vollständig relaxieren. Diese Deformation wäre rein elastisch. Die elektrischen Feldstärken zwischen $E = 5000 \text{ V/m}$ und $E = 62500 \text{ V/m}$ sind ggf. auch zu gering, um die Tropfenphasen stärker zu beeinflussen. Die Grenzflächenspannungen halten der Kraftereinwirkung entgegen.

Wird mittels Grenzflächenpolymerisation eine dünne Membran um die Tropfenphase herum erzeugt, ändert sich das Deformationsverhalten im elektrischen Feld:

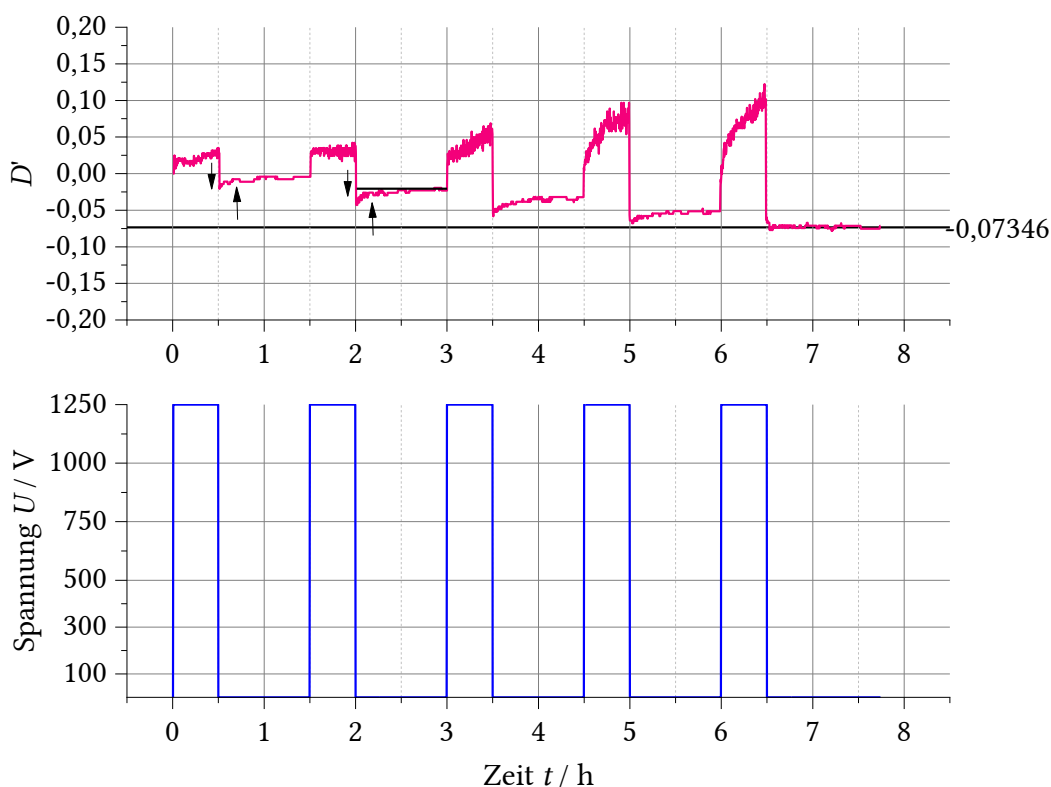


Abbildung 85 Kriechkurve der Deformation einer Polyacrylamidkapsel im homogenen elektrischen Feld bei einer Feldstärke von $E = 62500 \text{ V/m}$ (PAAm1250V2Gr)

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

In der Abbildung 85 ist die Kriechkurve der Deformation einer Polyacrylamidkapsel im homogenen elektrischen Feld bei einer Feldstärke von $E = 62500 \text{ V/m}$ zu sehen.

Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ min}$ beträgt auch die Deformation $D' = 0$. Doch sobald die Spannung von $U = 1250 \text{ V}$ anliegt, wird die Kapsel in Richtung der Kathode deformiert und die Membran gedehnt. Nach Abschalten der Spannung relaxiert die Deformation reversibel (Pfeile nach unten in der Grafik) und die Membran ordnet sich im Laufe der Ruhephase von einer Stunde teilweise in ihre ursprüngliche Netzwerkstruktur zurück (Pfeile nach oben in der Grafik).

Dabei deformiert die Kapsel von Zyklus zu Zyklus stärker, denn es entstehen irreversible Schäden an der Membran. Nach dem fünften Auslenken der Kapsel im elektrischen Feld ist eine bleibende, plastische Deformation von $D' = 0,074$ in der PAAm-Kapsel entstanden. (Wie in Kapitel 6.9 erklärt, erlischt das negative Vorzeichen aufgrund mathematischer Zusammenhänge.)

Ist die Polymerkonzentration zur Membranbildung auf 10% ihres Anteils herabgesetzt, wird eine wesentlich elastischere Membran gebildet. Deutlich wird dies an der Kriechkurven in der Abbildung 86, in der mit $D' = 0,001$ rein elastische Deformationen der Kapsel zu erkennen sind.

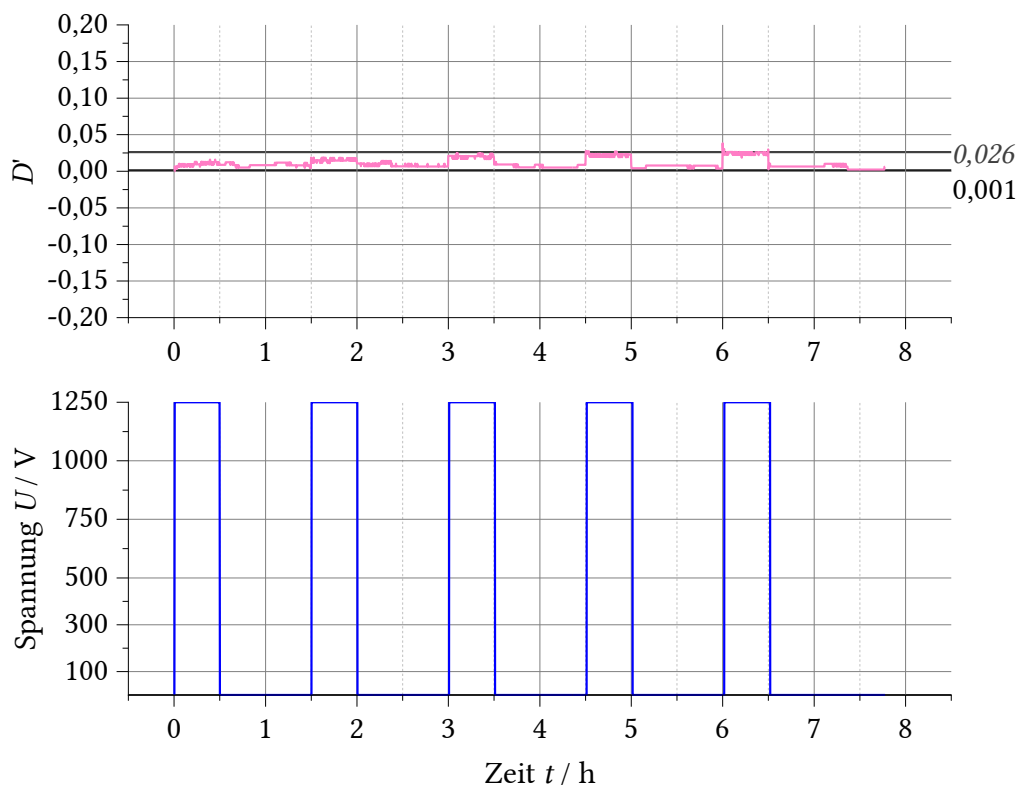


Abbildung 86 Kriechkurve der Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im homogenen elektrischen Feld bei einer Feldstärke von $E = 62500 \text{ V/m}$ (Ze1250V1Gr)

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

Insgesamt ist die Auslenkung bis zu $D' = 0,026$ (kursiv in der Grafik) auch geringer als bei den normalkonzentrierten Kapselmembranen, auch wenn ein quantitativer Vergleich an dieser Stelle nicht sinnvoll ist, weil die Reproduzierbarkeit bei diesen Messungen nicht zuverlässig verlief. Zu vergleichen sind dafür die Kriechkurven im Anhang auf den Seiten 202 und 203.

Sind Magnetitnanopartikel in den Mikrokapseln immobilisiert, sind die Deformationen im elektrischen Feld stärker ausgeprägt. Die Abbildung 87 zeigt die Kriechkurve der Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel in einem homogenen elektrischen Feld mit der Feldstärke $E = 50000 \text{ V/m}$. Dort wird eine plastische Deformation $D' = 0,13$ in Bezug auf den Ruhezustand verzeichnet (fett gedruckt in der Grafik). Dieser Wert ist im Vergleich zu den anderen im homogenen E-Feld untersuchten Systemen am höchsten.

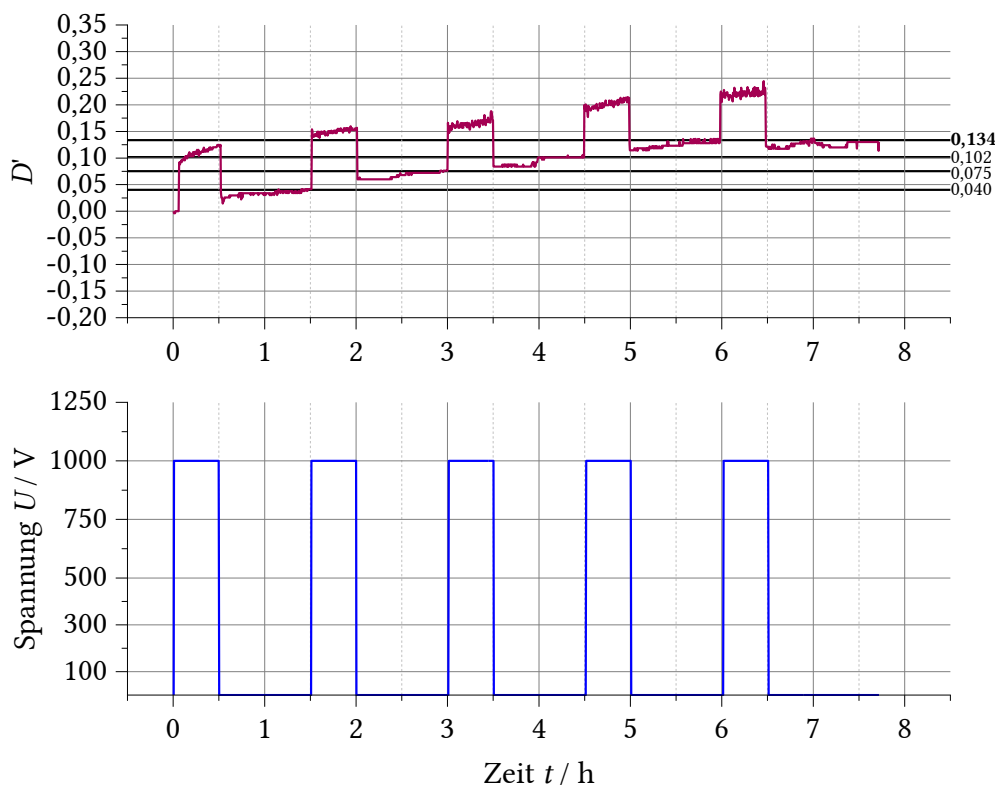


Abbildung 87 Kriechkurve der Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel in einem homogenen elektrischen Feld mit $E = 50000 \text{ V/m}$ (NP1000VVernGr)

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

Es wurden auch Kapseln untersucht, deren Membranbildung ohne den Einsatz von Tensiden erfolgt ist. Der nachfolgend gezeigten Kriechkurve in der Abbildung 88 ist jedoch nicht konkret anzusehen, inwieweit sich das Deformationsverhalten ändert. Der Kurvenverlauf ist dem einer normal konzentrierten PAAm-Kapsel sehr ähnlich. Doch scheint ein anderes Fließverhalten in der Kapselsubstanz vorzuherrschen, den die Auslenkungen in den einzelnen Zyklen wirken anfangs "schwerfälliger" und die Kurve sinkt deutlicher ab als die der normal konzentrierten PAAm-Kapseln.

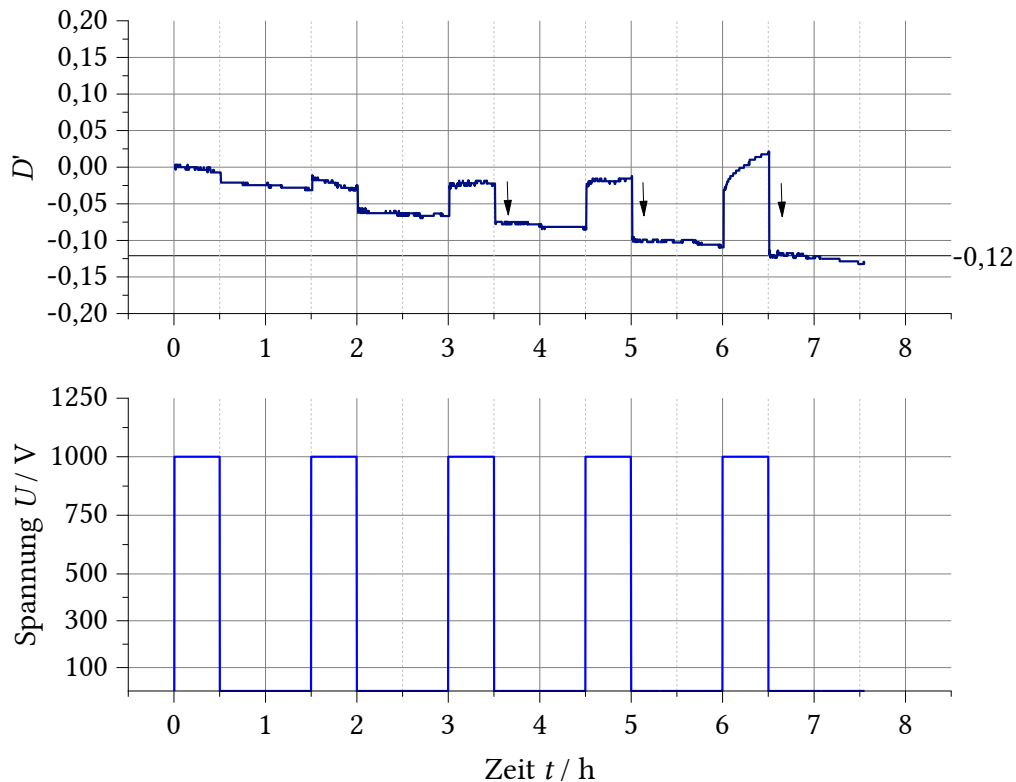


Abbildung 88 Kriechkurve der Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel in einem homogenen elektrischen Feld mit $E = 50000 \text{ V/m}$ (hKoTmV1000V1Gr)

Der besonders intensiven Deformation von $D' = 0,12$ liegt vermutlich ein hoher plastischer Anteil zugrunde, da die Kurve bereits im ersten Auslenkungszyklus absinkt. Zwar ist die elastische Rückdeformation in den einzelnen Zyklen deutlich zu erkennen (Pfeile nach unten in der Grafik), die Relaxation der Deformation und die Restrukturierung des Membrannetzwerks jedoch bleibt aus. Das Deformationsverhalten dieses Membransystems (ohne Tensidzugabe bei der Vernetzungsreaktion) war von allen Systemen am wenigsten reproduzierbar.

Inwiefern das Abknicken mit den vorgestellten Kurvenverläufen korreliert, wird im Fazit dieses Kapitels diskutiert.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

6.10.2 Deformationsverhalten im inhomogenen elektrischen Feld

Da die Deformationsrichtung laut Taylor entlang der Feldlinien verläuft, bedeutet dies für das inhomogene Feld, der Tropfen bzw. die Kapsel wird senkrecht nach unten und nur leicht zur Seite in Richtung der kathodischen Platte (mit Halterung für den Kontakt zur Spannungsquelle) des Kondensators gezogen. Die Taylor'schen Theorien gelten für ungeladene Systeme und sowohl die Tropfen als auch die untersuchten Kapseln sind nach außen hin elektrisch neutral, wie die Potentialverläufe in der Abbildung 80 und Abbildung 81 auf den Seiten 136 und 137 zeigen. Elektrotechnische Gesetze belegen dies, siehe Kapitel 2.5.7 Seite 27.^[74]

Da ein wässriges Tropfen-/Kapselmilieu eine bessere Leitfähigkeit besitzt als das Umgebungsmedium aus *p*-Xylol, wie die Permittivitäten dargelegt haben, entsteht der maximale Wert der Leitfähigkeit an der Tropfenspitze und der minimale Wert an der Tropfenwurzel.

Zunächst wird das Referenzsystem eines Wassertropfens im inhomogenen Feld untersucht. Die folgende Abbildung 89 zeigt einen deutlichen Unterschied im Deformationsverhalten eines Wassertropfens zum homogenen Feld.

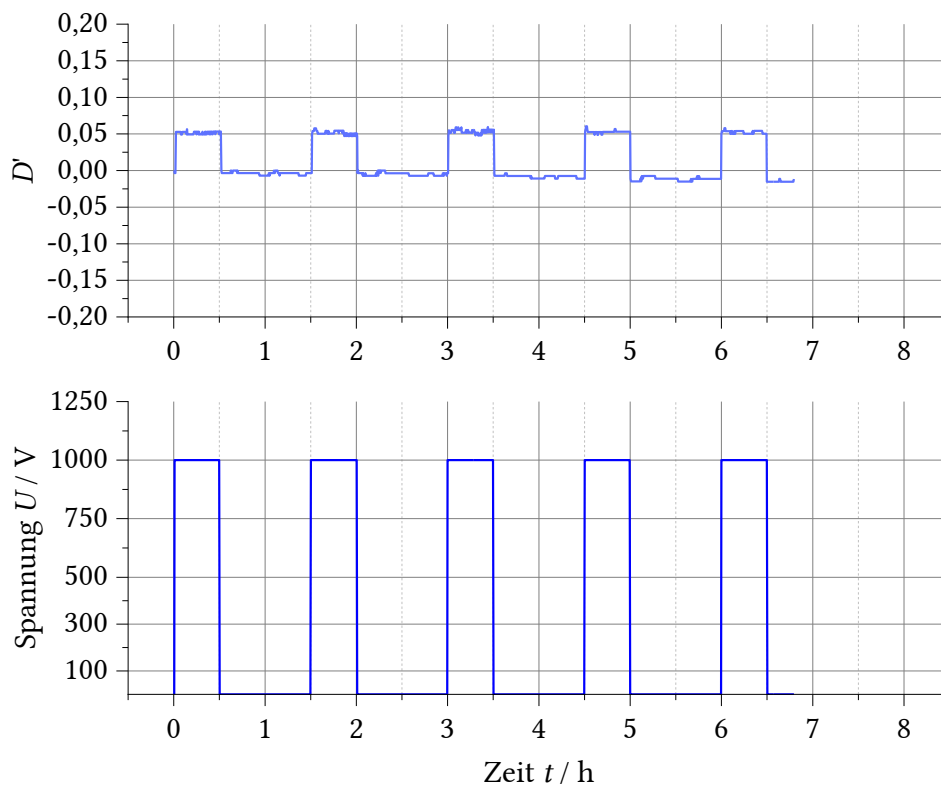


Abbildung 89 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 1000$ V (Wasser1000V3)

Hier, im inhomogenen Feld, ist eine markante Deformation von $D' = 0,05$ des Tropfens zu erkennen, die vollständig elastisch ist, da sie nach jedem Auslenkzyklus auf die Nulllinie von

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

D' relaxiert. Diese vollständig reversible Deformation ist bei anderen Feldstärken ebenfalls vorgekommen, siehe Anhang auf Seite 206.

Besonders gut zu erkennen ist in den Referenzmessungen des reinen Wassers, auch in denen der CTAB-Lösung und der Polymerlösung, dass die Deformation umso größer wird, je höher die angelegte Spannung ist. Im Anhang ab Seite 207 sind die Kriechkurven der Wassertropfen mit Polyacrylamid und mit CTAB vergleichbar. Die Deformation ist in allen drei Referenzsystemen rein elastisch.

Werden hingegen die immobilisierten Polyacrylamidkapseln im inhomogenen elektrischen Feld deformiert, entstehen Kriechkurven wie in der folgenden Abbildung 90.

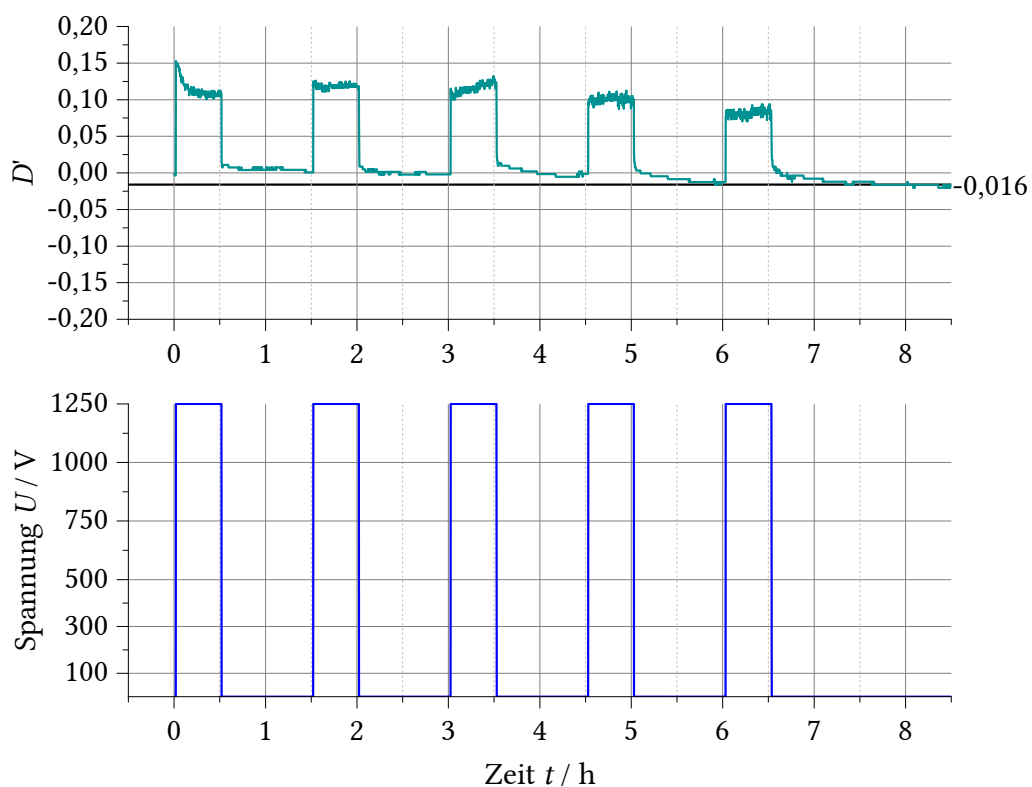


Abbildung 90 Deformation einer PAAm-Kapsel bei $U = 1250$ V im inhomogenen E-Feld (AB1250VGraph)

In der oben stehenden Abbildung scheint die Auslenkbarkeit bzw. das Deformationsvermögen der PAAm-Kapsel abzunehmen, sich ansonsten aber nahezu rein elastisch zu verhalten. Die Abnahme der Maxima in den Zykluspeaks könnte bedeuten, dass Risse oder überdehnte Bereiche in der Membran entstanden sind, die sich nicht weiter deformieren lassen und kein weiteres Antwortsignal auf die elektrischen Reize geben können. Solche Dehnungsstreifen sind tatsächlich elektronenmikroskopisch nachgewiesen worden und in Kapitel 6.5 ab Seite 127 abgebildet.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

Die Reproduzierbarkeit dieser Kurvenverläufe war jedoch sehr problematisch, wie weitere Abbildungen im Anhang auf der Seite 222 zeigen.

Die Kriechkurven der Polyacrylamidkapseln mit einer 10%-igen PAAm-Konzentration zeigte im Gegensatz zu den normalkonzentrierten PAAm-Kapseln deutlich bessere Antwortsignale auf das angelegte elektrische Feld. Die maximale Auslenkung im fünften Zyklus liegt bei $D' = 0,25$. Diese Deformation rein elastisch und weist keine irreversiblen Deformationen an der Membran nach, siehe Abbildung 91:

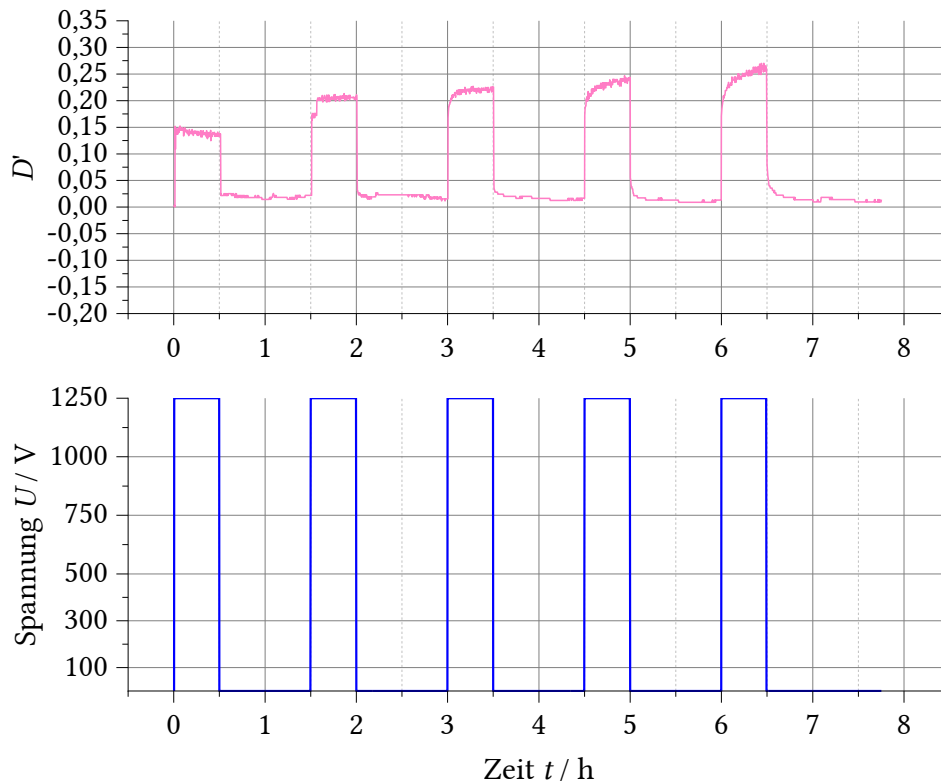


Abbildung 91 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1250 \text{ V}$ (Ze1250V2Gr)

Dieses auffällige Deformationsverhalten war besonders bei höheren Spannungen über $U = 750 \text{ V}$ reproduzierbar. Bei geringeren Spannungen zeigte sich auch geringeres bis gar kein Deformationsverhalten mit der niedrigen Polymerkonzentration, siehe Anhang auf Seite 210.

Befinden sich nanopartikelhaltige PAAm-Kapseln im inhomogenen elektrischen Feld sind ähnlich starke Deformationen wie in dem konzentrationreduzierten Polymersystem auszumachen. Der Verlauf der Kriechkurve aus der Abbildung 92 f. ist dem in der vorigen Abbildung 91 relativ ähnlich, allerdings ist der Einfluss der Magnetitnanopartikel so groß, dass es in der fünften Spannungsperiode zu einer Maximaldeformation von $D' = 0,33$ kommt und erreicht damit das Maximum aller gemessenen Systeme. Die Deformationen in sind in jedem Zyklus vollständig reversibel und damit rein elastisch.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

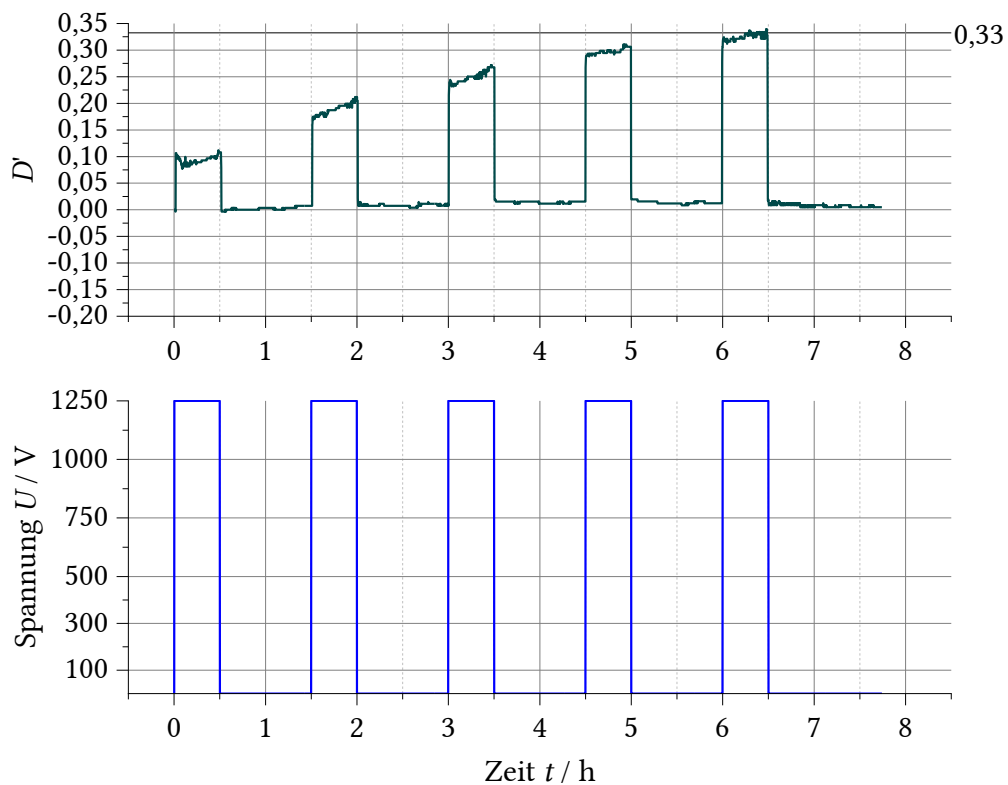


Abbildung 92 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1250$ V (NP1250VGr)

Als letztes wird das System der Polyacrylamidkapseln betrachtet, das ohne Tensid in der Grenzflächensynthese der Kapselmembran hergestellt wurde. Die Kriechkurve in der nachfolgenden Abbildung 93 zeigt als einzige der hier diskutierten Kurvenverläufe einen zu erwartenden Verlauf mit plastischem Deformationsanteil. Im letzten Auslenkungszyklus bei einer Spannung von $U = 1000$ V erfährt die Kapsel keine vollständig elastische Deformation mehr. Die Relaxation der Kurve ist in wenigen Minuten nach Abschalten des elektrischen Feldes erfolgt und erreicht das Plateau bei einer plastischen Deformation von $D' = 0,04$. Der elastische Anteil der Deformation beträgt $D' = 0,14 - 0,04 = 0,10$.

Nur die Abbildung 229 und die Abbildung 230 im Anhang auf der Seite 212 zeigen ebenfalls ein solches Verhalten. Die Deformation bei $U = 500$ V auf der Abbildung 229 zeigt eine elastische Deformation von $D' = 0,11 - 0,06 = 0,05$ und damit bleibt ein plastisch deformierter Anteil von $D' = 0,05 - 0,01 = 0,04$ zurück.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

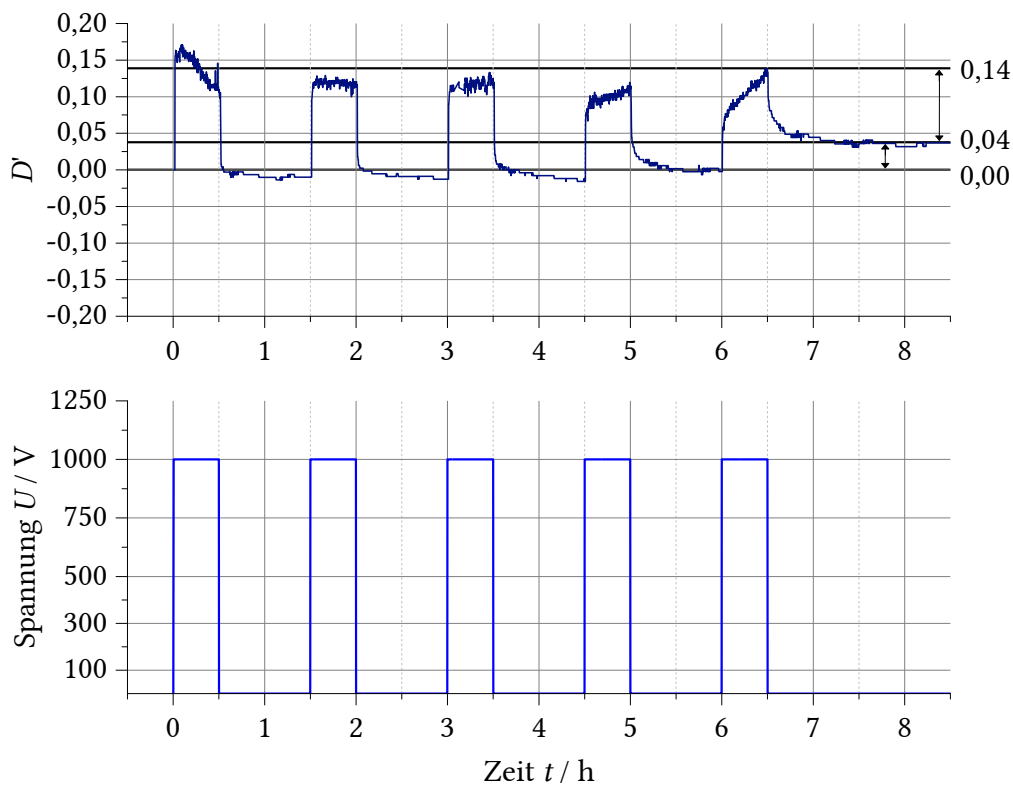


Abbildung 93 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1000 \text{ V}$ ($\sigma_{\text{TmV}1000\text{VnormGr}}$)

6.10.3 Fazit zur Kapseldeformation in elektrischen Feldern

Bereits in den Deformationsmessungen von reinen Wassertropfen im elektrischen Feld verlaufen die Kurven nicht immer gleichartig. Im homogenen Kondensator sind die Feldstärken zu schwach für eine Auslenkung. Eventuell liegt die Erklärung in der nicht mehr sphärischen Tropfenform des Wassertropfens nach mehrmaligem Einschalten des E-Feldes. Das geänderte Längen- zu Durchmesser-Verhältnis ist nach der Auslenkung nicht mehr wie zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ min}$. Eine andere Möglichkeit könnte die eher unwahrscheinliche Volumenvergrößerung des Tropfens aus der Bulkphase der Spritze sein, falls die Deformationskraft so groß ist, dass die Bulkphase aus dem Spritzenvolumen nachgezogen wird. Besonders bei einer angelegten Spannung im Nadelkondensator wirken höhere Feldstärken mit einem Abstand zwischen Kanülenspitze und Bodenplatte von $d = 14 \text{ mm}$ als im Plattenkondensator mit $d = 20 \text{ mm}$. Durch besonders sorgfältiges Abdichten der Hamilton-Spritze ist dies eher auszuschließen.

Die Kapseln als membranumschlossenen Wasserphasen sind ebenfalls von ansteigenden oder absinkenden Kurvenverläufen in beiden E-Feldern betroffen. Es ist schwierig, diese Kriechkurven stets darauf auszuwerten, dass es sich dabei stets um plastische Deformationsanteile handelt. Vielmehr bestätigt sich die Annahme, dass die messbedingt ist, da es einerseits im Plattenkondensator zu einem Abknicken der Kapsel während der Messung

6 Ergebnisse und Diskussion

6.10 Elektrische Deformation von Polyacrylamidkapseln

im elektrischen Feld kommt. Das leichte Absinken (oder auch Ansteigen) der Kriechkurven aus dem Nadelkondensator ist auf die Deformationsablenkung in Richtung der Kontakthalterung, die mit der Bodenplatte des Kondensators verbunden und ebenfalls unter Spannung steht zurückführbar. Auch das inhomogene elektrische Feld zeigt eine klare Tendenz zu horizontal verlaufenden Feldlinien in Richtung des Spannungsanschlusses, denn die Bodenplatte ist an eine Halterung aus demselben Material angebracht, die ebenfalls unter elektrischer Spannung steht, wenn das E-Feld angelegt wird. Der Verlauf der Feldlinien (und damit die Deformationsrichtung der Kapseln) kann auf den Abbildungen der COMSOL-Berechnungen in Kapitel 6.7 ab Seite 136 nachvollzogen werden.

Eindeutig zu verzeichnen ist die intensivierende Wirkung der Magnetitnanopartikel auf die Deformation der Kapseln in beiden elektrischen Feldern. Der durch die Magnetitnanopartikel entstehende Effekt wurde auch in den Bewegungsprofilen der freien, also der nicht immobilisierten Kapseln, in Kapitel 6.11 ab Seite 154 beschrieben und ist daher klar auf die Nanopartikel zurückführbar. Im elektrischen Feld werden bei magnetischen Substanzen, wie dem hier verkapselten Ferrofluid aus Magnetitnanopartikeln in Lösung, elektrische Felder induziert. Andersherum stimulieren die für die vorliegenden Untersuchungen des Deformationsverhaltens eingesetzten elektrischen Felder den Magnetismus der Nanopartikel und diese verstärken daher die wirkenden Kräfte auf die Mikrokapseln. Durch Ausrichtung der Nanopartikel entlang der Feldlinien wird die wirkende Kraft der elektrischen Felder und damit die Deformation der Mikrokapseln verstärkt.^[160,161] Genauere Details zum Nanomagnetismus von Ferrofluiden würden den Umfang dieser Arbeit überschreiten.

Fehlt der Tensidanteil in der Kapselmembran führt dies zu einer dünneren, ggf. inhomogener gebildeten Membran und damit zu weniger Stabilität bzw. stärkeres Fließ-/Dehnverhalten. Die Kapseln zeigten daher sehr starke Deformierbarkeit mit entweder vollelastischer oder stark absinkendem Kurvenverlauf, das einem Fließverhalten ähnelt. Doch dies ist hier nicht genau erfassbar und sollte zukünftig genauer untersucht werden.

Auch wenn die Reproduzierbarkeit des Deformationsverhaltens der hängenden Polyacrylamidkapseln sehr schwierig einzuschätzen ist, so reagieren alle Systeme erwartungsgemäß: Die Deformation ist umso größer, je höher die angelegte elektrische Spannung und umso höher die wirkende elektrische Feldstärke ist. Die Quantifizierung der elastischen und plastischen Deformationsanteile ist möglich, aber nur eingeschränkt auswertbar.

Es wurden elastische Deformationen bis zu $D' = 0,33$ und plastische Deformationen zwischen $D' = 0,04$ und $D' = 0,07$ bestimmt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

In diesem Kapitel werden das elektrophoretische Bewegungsverhalten sowie die mittleren und maximalen Geschwindigkeiten der freien Mikrokapseln aus Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid-Acrylamid bei verschiedenen Spannungen im homogenen und inhomogenen elektrischen Feld vorgestellt und verglichen.

Es wurden Kapseln hergestellt, deren Membranbildung mithilfe des Amphiphils CTAB erfolgt ist, entweder mit oder ohne immobilisierte Magnetitnanopartikel im flüssigen Kern, und auch Kapseln, die nur mit 10% der PAAm-Konzentration mithilfe von CTAB eine Membran ausgebildet haben.

Die Entstehung der Membran der freien PAAm-Kapseln wurde für 60 min abgewartet und die Kapseln danach aus der Vernetzlerlösung entnommen, um in den Dichtegradienten in die Messzelle überführt zu werden. Auf diese Weise wird die Membranbildungsreaktion abgebrochen und eine Nachpolymerisation verhindert.

Für Referenzmessungen wurden Wassertropfen eingesetzt und auch solche, die CTAB enthalten, um den Einfluss des Tensids angeben zu können.

Um das Bewegungsverhalten mit einem anderen System zu vergleichen, sind Alginatkapseln unter denselben Bedingungen im homogenen elektrischen Feld untersucht worden. Diese wurden für 5 min in Calciumchloridlösung mit $w_{\text{CaCl}_2} = 1,5\%$ erzeugt und dann entnommen.

6.11.1 Elektrophoretische Strecken- und Geschwindigkeitsanalyse

In der Messzelle befindet sich entweder der Platten- oder der Nadelkondensator, durch den das elektrische Feld erzeugt wird. Dies geschieht bei Spannungen von 100 V, 300 V, 500 V, 750 V, 1000 V und 1250 V.

Auf der Seite der y-Achse der Grafik befindet sich die Position des Pluspols (links) im homogenen E-Feld des Plattenkondensators, der Minuspol befindet sich auf der Seite der Legende der Grafiken (rechts).

Die Abbildungen der Bewegungsprofile im inhomogenen elektrischen Feld werden aus der Perspektive der Nadel gezeigt, siehe Abbildung 45 auf Seite 88.

Aufgrund der differentiellen Konstruktion beider Zellen war die Positionierung der Kameraperspektive nicht einheitlich möglich.

Der Start der Kapselbewegung ist in den Diagrammen mit einem Stern gekennzeichnet. Die y-Achse wird dabei invers angezeigt, um das Bewegungsverhalten der Objekte wirklichkeitstreu wiederzugeben.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

6.11.1.1 Vergleich der Bewegungsprofile von Wassertropfen in beiden elektrischen Feldern

Im Folgenden wird das Referenzverhalten der Wassertropfen in den unterschiedlichen Kondensatoren verglichen. Dabei werden der Einfluss des homogenen elektrischen Feldes im jeweils links stehenden Bild und die Wirkung des inhomogenen elektrischen Feldes in der rechts stehenden Grafik gezeigt.

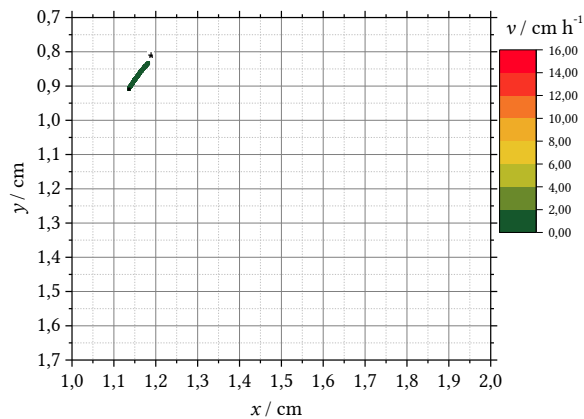


Abbildung 94 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O100V1)

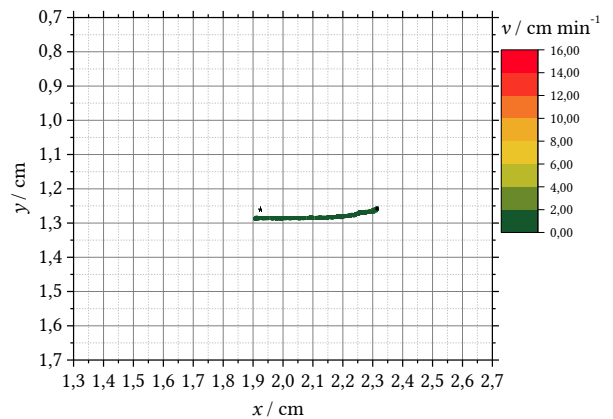


Abbildung 95 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 100 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphH2O100V1)

Bereits bei der geringsten Spannung von $U = 100 \text{ V}$ sind Unterschiede in der Streckenbewegung zwischen den verschiedenen elektrischen Feldern erkennbar. Zum einen bewegen sich die Wassertropfen im homogenen elektrischen Feld in nur eine Richtung, vom negativen Pol zum Pluspol bzw. vom Plus- zum Minuspol, siehe Abbildung 233 auf Seite 213.

Im inhomogenen elektrischen Feld bewegen sich die einzelnen Tropfen vom Plus- zum Minuspol, womit dem Verlauf der modellhaften Feldlinien folgen und legen dabei längere Strecken als im homogenen Feld zurück.

Zum anderen ist ein deutlicher Unterschied in den Geschwindigkeiten der Wassertropfen auszumachen. Im homogenen E-Feld beträgt die mittlere Geschwindigkeit bei der geringsten Spannung $0,17 \text{ cm/min}$ und im inhomogenen E-Feld $0,43 \text{ cm/min}$.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

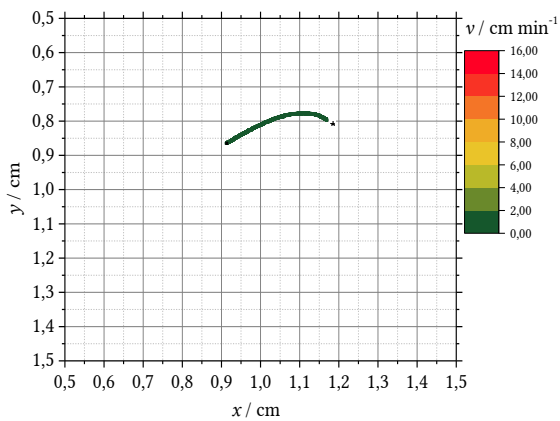


Abbildung 96 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O300V2)

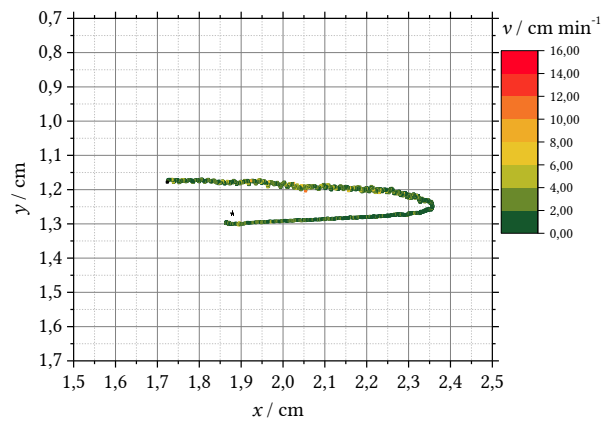


Abbildung 97 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphH2O300V3)

Bei $U = 300$ Volt verhalten sich die Wassertropfen in den beiden Messzellen ähnlich wie bei $U = 100$ V. Hier ergeben sich Geschwindigkeitsunterschiede um den Faktor 5.

Im homogenen elektrischen Feld ist die Bewegungsrichtung willkürlich, aber stets vergleichsweise geradlinig quer durch den Verlauf der Feldlinien der Modellvorstellung, siehe auch Abbildung 234 auf der Seite 213. Im inhomogenen Feld bewegen sich die Wassertropfen entlang der Feldlinien von der Nadel zur Platte, also vom Plus- zum Minuspol. Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls reproduzierbar, s. Abbildung 277 auf Seite 220.

Die mittleren Geschwindigkeiten des reinen Wassers in *p*-Xylol betragen hierbei im homogenen E-Feld 0,18 cm/min und im inhomogenen E-Feld 0,92 cm/min. Damit sind die durchschnittlichen Geschwindigkeiten im Plattenkondensator um 6,7% und im Nadelkondensator um 113% gestiegen.

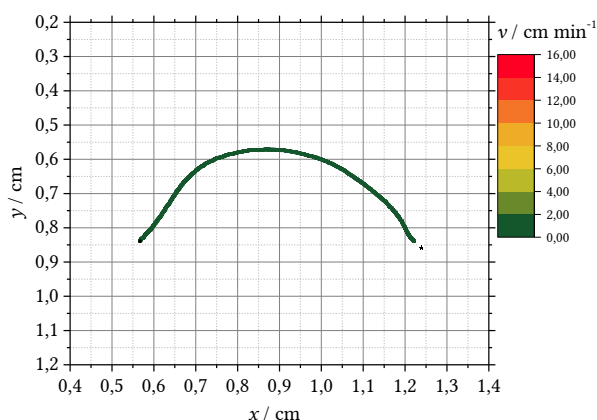


Abbildung 98 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O500V2)

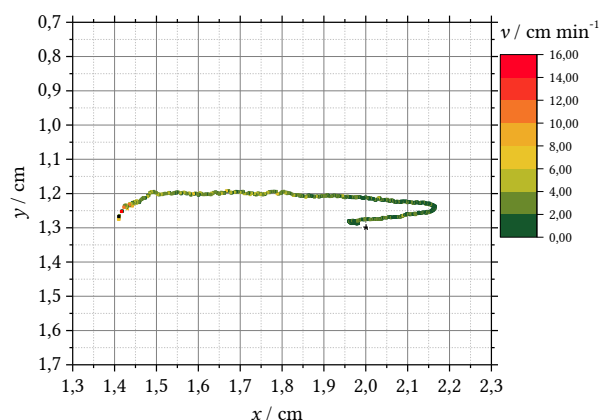


Abbildung 99 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphH2O500V3)

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

Ab einer Spannung von $U = 500 \text{ V}$ verlaufen die Spuren von Wasser in den elektrischen Feldern in deutlichen Kurven durch den planaren Bereich des Dichtegradienten in der Küvette. Die Vorzugsrichtung verläuft tendenziell zunächst von der Anode zur Kathode im Plattenkondensator, siehe auch Abbildung 235 auf Seite 213. Das Bewegungsprofil im inhomogenen E-Feld wirkt zudem unruhiger, da der Zucker des Dichtebetts zu erkennbaren Schwingungen angeregt wird und diese bereits bei dieser Spannung auf den Wassertropfen überträgt. Die Richtung der Spur ist jeweils willkürlich, was durch die Abbildung 99 oben sowie Abbildung 279 und Abbildung 280 auf Seite 220 nachvollziehbar wird.

Die mittleren Geschwindigkeiten sind aufgrund der höheren Spannung erwartungsgemäß gestiegen und betragen im homogenen elektrischen Feld $0,24 \text{ cm/min}$ und im inhomogenen $1,437 \text{ cm/min}$. Im Plattenkondensator ist die Geschwindigkeit damit durchschnittlich um $43,6\%$ im Vergleich zur geringsten angelegten Spannung gestiegen und im Nadelkondensator ebenfalls um 233% erhöht.

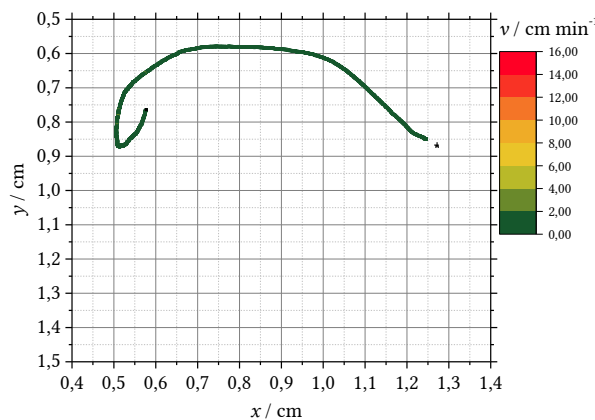


Abbildung 100 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O750V2)

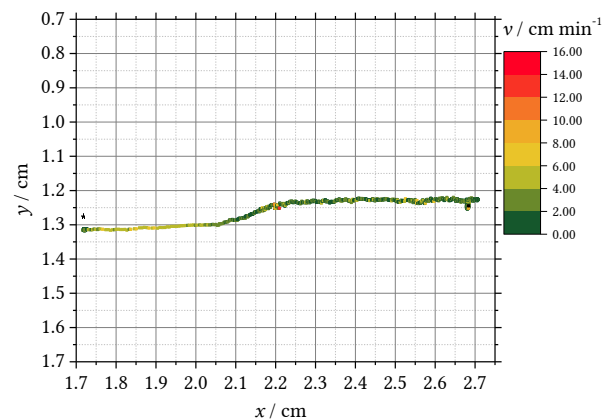


Abbildung 101 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphH2O750V1)

Eine weitere Erhöhung der angelegten Spannung bewirkt einen erwartungsgemäßen Anstieg der durchschnittlichen Bewegungsgeschwindigkeit und damit eine Verlängerung der Spur der Tropfen durch die Küvette. Die Form der Schwimmstrecke bleibt mit den vorangegangenen Beschreibungen vergleichbar, obwohl erwähnt werden muss, dass mit der Erhöhung der Schwimmgeschwindigkeit auch die Häufigkeit verstärkt wird, dass ein Tropfen aus dem Aufzeichnungsbereich der Kamera verschwindet und die Spuranalyse dadurch vorzeitig abgebrochen wird. Das Wiedereintreten der Tropfen (und in den nachfolgenden Kapiteln auch das der Mikrokapseln) kann zur Trackinganalyse technisch nicht genutzt werden. Die Bewegungsrichtungen der Wassertropfen verlaufen in beiden elektrischen Feldern ähnlich: stets quer (in einem abgeschätzten 45° Winkel) zu den Feldlinien.

Im Plattenkondensator bewegen sich die Wassertropfen bei $U = 750 \text{ V}$ mit einer mittleren Geschwindigkeit von $0,432 \text{ cm/min}$ voran und sind damit um 159% schneller als bei $U = 100 \text{ V}$. Im Nadelkondensator ergeben sich Geschwindigkeiten bei derselben Spannung von

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

durchschnittlich 1,306 cm/min und diese sind im Vergleich mit einer Spannung von $U = 100$ V um 203% schneller.

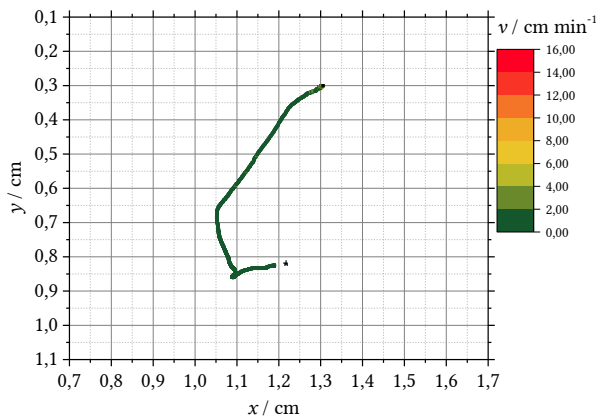


Abbildung 102 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O1000V1)

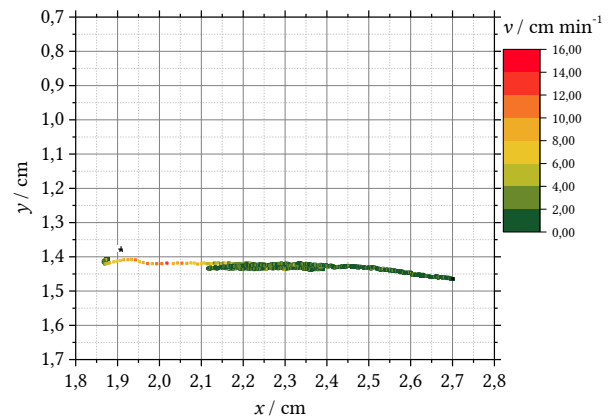


Abbildung 103 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphH2O1000V2)

Im erhöhten Mittelspannungsbereich von $U = 1000$ V werden abrupte Richtungswechsel im Verlauf der Spur der Wassertropfen deutlich. Im inhomogenen elektrischen Feld kommt es zudem zu schleifenförmigen Wegstrecken innerhalb der Ebene. Aufgrund der erhöhten Geschwindigkeiten werden die Spuren länger und zeigen mithilfe der Skalierung an, dass die Tropfen im homogenen E-Feld zunächst langsam starten und beschleunigen, wobei die Tropfen im inhomogenen E-Feld langsam starten, kurz darauf beschleunigen und dann wieder langsamer werden. Die Bewegungsrichtung verläuft dabei deutlich von der positiv geladenen Nadelspitze weg und dann wieder quer zum gebogenen Verlauf der Feldlinien gerichtet.

In den Abbildungen oben sind mittlere Geschwindigkeiten zu entnehmen, die bei einer Spannung von $U = 1000$ V im Plattenkondensator $v = 0,452$ cm/min betragen und im Nadelkondensator bei $v = 2,236$ cm/min liegen. Im homogenen E-Feld hat sich die Geschwindigkeit damit mehr als verdoppelt und zeigt eine Zunahme von 171% im Vergleich zur Bezugsgeschwindigkeit bei $U = 100$ V. Im inhomogenen Feld des Nadelkondensators hat sich die mittlere Geschwindigkeit im Vergleich mit der geringsten Spannung um 419% erhöht.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

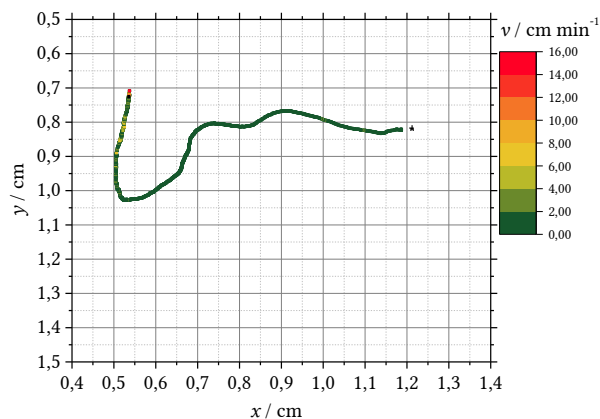


Abbildung 104 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O1250V2)

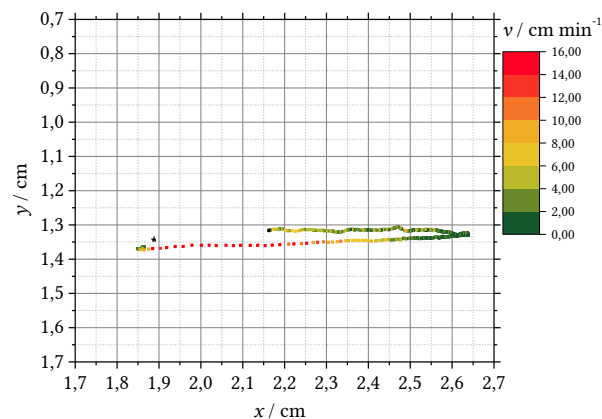


Abbildung 105 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphH2O1250V3)

Die Abbildung 104 und Abbildung 105 zeigen das Verhalten von Wassertropfen in *p*-Xylol bei der höchsten und letzten Stufe der angelegten elektrischen Spannung von $U = 1250$ V. Das Bewegungsprofil der Spur in beiden elektrischen Feldern ist nun besonders verschiedenartig. Zwar schwimmen die Tropfen in beiden Kondensatoren längere Wegstrecken als bei geringeren Spannungen in derselben Zeit, aber die Schleifen und relativ abrupten Richtungswechsel in der Spur sind nur bei Tropfen im Nadelkondensator zu beobachten. Die Bewegungsrichtungen sind im inhomogenen Feld wie bei den anderen Spannungen beschrieben und im homogenen E-Feld relativ willkürlich, beginnen jedoch am Minus- und bewegen sich zunächst zum Pluspol, siehe auch Abbildung 238 auf Seite 213.

Die mittleren Geschwindigkeiten sind bei dieser höchsten Voltstufe auch am schnellsten im Vergleich zu den anderen Spannungswerten. Im homogenen elektrischen Feld beträgt die durchschnittliche Geschwindigkeit der Wassertropfen $v = 0,59$ cm/min und ist damit 252% schneller als bei einer Spannung von $U = 100$ V. Die Wassertropfen im inhomogenen Feld haben eine um 701% erhöhte mittlere Geschwindigkeit von $v = 3,45$ cm/min gegenüber der geringsten Spannungsstufe.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

6.11.1.2 Mikrokapseln im homogenen elektrischen Feld

Im Folgenden werden Vergleiche zwischen ungefüllten und magnetitnanopartikelhaltigen PAAm-Mikrokapseln gezogen, die im homogenen elektrischen Feld zur Schwimmbewegung angeregt worden sind. Dabei stehen die Ergebnisse der nur mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapseln links in den Grafiken und die mit Magnetitnanopartikeln im flüssigen Kern auf der rechten Seite.

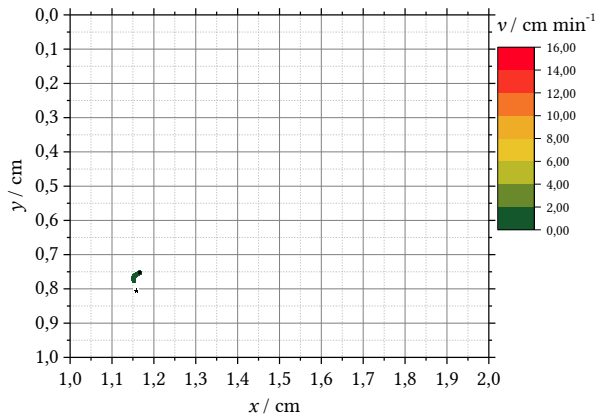


Abbildung 106 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB100V3)

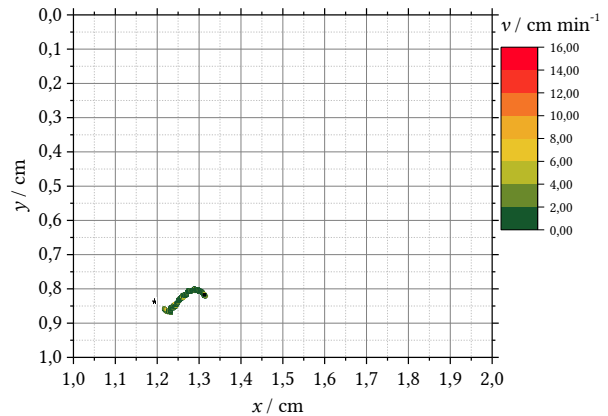


Abbildung 107 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP100V10)

Die beiden oben stehenden Abbildungen zeigen das Verhalten der Mikrokapseln bei $U = 100$ V im Plattenkondensator. Die Bewegungsrichtung startet infolge dieser Abbildungen jeweils an der kathodischen Platte und verläuft mit einer leichten Kurvenbewegung in Richtung der anodischen Platte. Die Mikrokapseln mit den Nanopartikeln zeigen dieses Verhalten reproduzierbar, während die PAAm-Kapseln ohne Nanopartikel willkürliche Bewegungen zeigen, siehe auch Abbildung 239 und Abbildung 240 auf Seite 214. Im direkten Vergleich wirken die beiden oben gezeigten Spuren sehr ähnlich, nur zeigen sie unterschiedlich schnelle Geschwindigkeiten. Die mittlere Geschwindigkeit der nur mit wässriger Lösung gefüllten PAAm-Kapsel beträgt $v = 0,118$ cm/min und ist damit um 29,3% langsamer als die Wassertropfen in derselben elektrischen und chemischen Umgebung, siehe Abbildung 94 auf Seite 155. Die Kapseln mit den Magnetitnanopartikeln im flüssigen Kern zeigen eine dem gegenüber ca. vier- bzw. fünffache mittlere Geschwindigkeit von $v = 0,656$ cm/min und sind damit 293% schneller als die reinen Wassertropfen sowie 456% schneller als die Kapseln ohne immobilisierte Nanopartikel.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

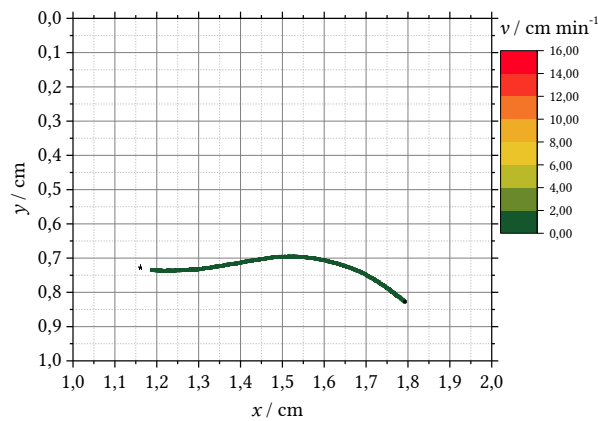


Abbildung 108 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB300V3)

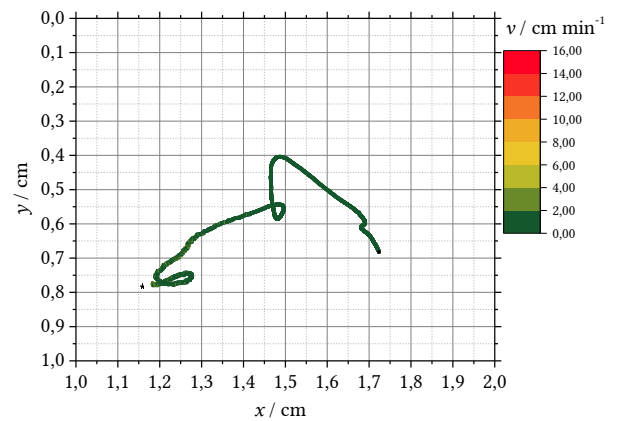


Abbildung 109 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP300V4)

Bereits einer angelegten Spannung von $U = 300 \text{ V}$ fällt sofort auf, dass die Nanopartikelhaltigen PAAm-Kapseln sehr kurvige Wegstrecken mit Schleifen schwimmen können, was zuvor in diesem E-Feld noch nicht beobachtet werden konnte. In den meisten Fällen beginnt die Bewegungsrichtung auch von der positiv geladenen Kondensatorplatte weg und richtet sich hin zur negativen Ladungsverteilung auf der anderen Kondensatorseite, doch es gibt auch Ausnahmen und Richtungswechsel innerhalb dieser Untersuchungen, s. Abbildung 255 bis Abbildung 258 ab Seite 216. Auch wird bei dieser noch relativ geringen Voltstufe eine Geschwindigkeitsabnahme im Laufe der Spur deutlich, vgl. insbesondere die Abbildung 256. Die mittlere Geschwindigkeit der Nanopartikelkapseln beträgt $v = 0,987 \text{ cm/min}$. Diese Kapseln schwimmen jedoch mit einer um 428% erhöhten Geschwindigkeit im Vergleich zu den Mikrokapseln ohne Nanopartikel und mit einer um 454% erhöhten Geschwindigkeit im Vergleich zu den Wassertropfen in denselben Umgebungsbedingungen. Ursache hierfür sind Spitzen von Maximalgeschwindigkeiten von bis zu $v = 4,339 \text{ cm/min}$ im Anfangsbereich der Spur der Kapseln.

Die zur besseren Trackinganalyse mit Anilinblau angefärbten PAAm-Kapseln sind deutlich langsamer mit einer gleichbleibenden mittleren Geschwindigkeit von $v = 0,187 \text{ cm/min}$, da sie nur 5% schneller als die reinen Wassertropfen in dieser Umgebung sind, siehe auch die Abbildung 241, Abbildung 242 und die Abbildung 243 auf Seite 214.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

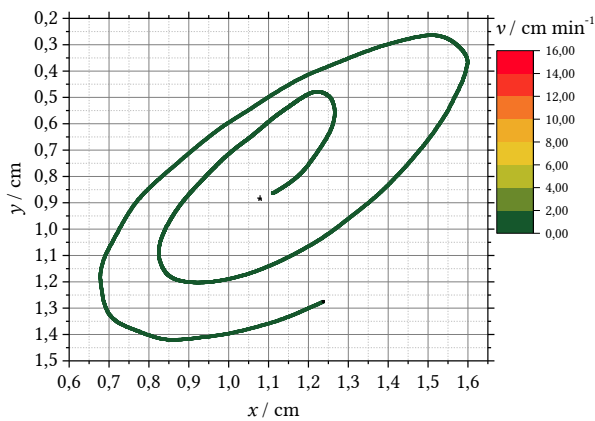


Abbildung 110 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB500V1)

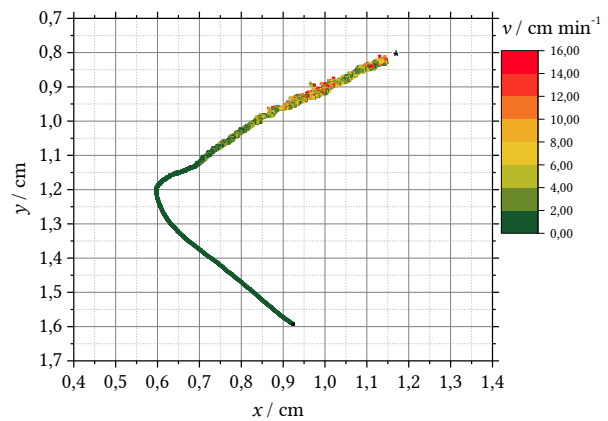


Abbildung 111 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP500V2)

Wie zu erwarten erhöhen sich die mittleren Geschwindigkeiten mit der Erhöhung der angelegten elektrischen Spannung und dem damit stärkeren elektrischen Feld. Die gefärbten PAAm-Kapseln zeigen eine sehr kurvenreiche Bewegungsrichtung, die jeweils vom Plus- zum Minuspol beginnt, dann aber die Richtung ändert, siehe Abbildung 110 hier sowie Abbildung 244 auf Seite 214. Diese Kapseln haben bei $U = 500 \text{ V}$ eine mittlere Geschwindigkeit von $v = 0,349 \text{ cm/min}$ und sind damit doppelt so schnell wie die Wassertropfen, denn sie weisen eine Geschwindigkeitszunahme um 45,7% auf, welche aber in der Bewegung nicht konstant bleibt, sondern periodisch schwankt zwischen Werten von $v = 0,0 \text{ cm/min}$ und $v = 0,661 \text{ cm/min}$. Die bevorzugte Bewegungsrichtung der PAAm-Kapseln verläuft in Bögen gegen den Uhrzeigersinn beginnend vom Minus- zum Pluspol.

Die nanopartikelhaltigen Kapseln sind zu Beginn der Bewegung schneller als die anderen Kapseln und erreichen Werte bis zu $v = 7,66 \text{ cm/min}$ und wird im Verlauf der Spur langsamer. Die mittlere Geschwindigkeit ist mit $v = 1,27 \text{ cm/min}$ fast 6-mal so hoch wie die der Referenzwassertropfen (+549%) und damit mehr als dreimal so schnell wie die gefärbten PAAm-Kapseln aufgrund einer Geschwindigkeitsdifferenz von +264%, siehe Abbildung 111 hier und Abbildung 259 bis Abbildung 264 ab Seite 217. Das Richtungsverhalten ist dabei willkürlich; die Hälfte der Kapseln bewegt sich zunächst vom Plus- zum Minuspol und die andere Hälfte genau entgegengesetzt. Gemeinsam haben die Spuren jedoch den schrägen Verlauf (von geschätzten 45°) durch die imaginären Feldlinien.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

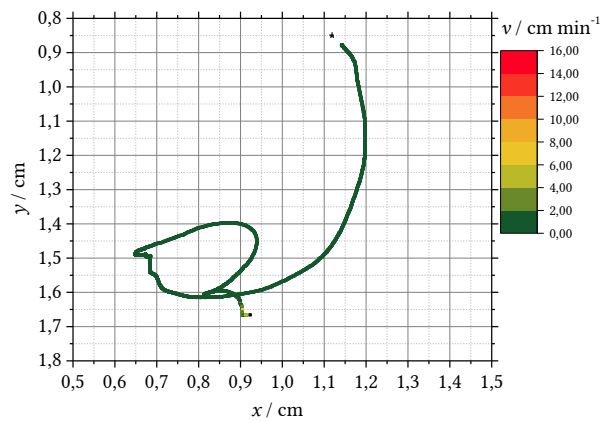


Abbildung 112 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB750V2)

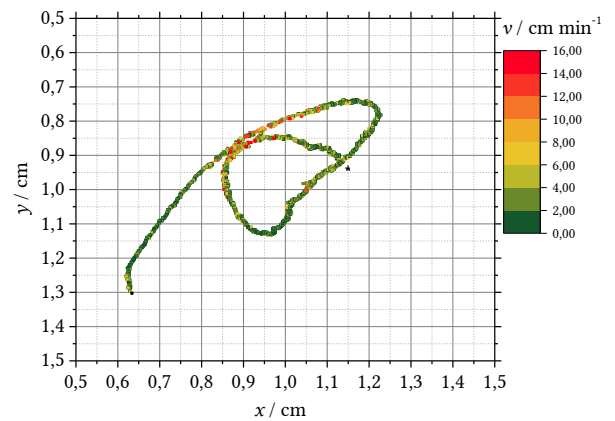


Abbildung 113 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP750V7)

Im Mittelspannungsbereich bei $U = 750 \text{ V}$ ist bei beiden Kapselarten eine deutliche Zunahme der Geschwindigkeit erkennbar. Der mittlere Durchschnitt liegt bei den gefärbten PAAm-Kapseln bei $v = 0,586 \text{ cm/min}$, die damit 35,5% über der mittleren Geschwindigkeit der Wassertropfen liegen. Die mit Nanopartikel befüllten PAAm-Kapseln zeigen mittlere Werte von $v = 1,372 \text{ cm/min}$ und liegen damit 217% höher, also im 3-fachen Bereich der mittleren Geschwindigkeit der Wassertropfen unter denselben Umgebungsbedingungen. Insgesamt sind die Nanopartikel-Kapseln bei dieser Voltstufe um einen Faktor von 2,3 mehr als doppelt so schnell wie die ungefüllten PAAm-Kapseln.

Auch das Bewegungsprofil weist höherer Spannung eine stärkere Tendenz zu Kurven und längeren Wegstrecken auf. Das ist auf die stärkere Anregung der Mikrokapseln in ihrem Umgebungsmilieu zurückzuführen. Die Bewegungsrichtung variiert besonders stark bei den Kapseln in Abbildung 112 oben sowie Abbildung 246 auf Seite 215 der blau gefärbten PAAm-Kapseln und in Abbildung 113 oben und auch Abbildung 266 auf Seite 218 für die nanopartikelhaltigen PAAm-Kapseln. Dem gegenüber stehen kurze, geradlinige Wegstreckenprofile der nanopartikelhaltigen Mikrokapseln, die teilweise aufgrund des raschen Verlassens des Kamerafensters nicht weiter in Bezug auf ihr Bewegungsprofil analysiert werden konnten, jedoch geeignet waren, um die mittleren Geschwindigkeiten auszurechnen. Erstmals treten hier nun zwei Phasen deutlich höherer Geschwindigkeiten im Spurverlauf auf, wobei die nanopartikelhaltigen Mikrokapseln im Maximalbereich Höchstgeschwindigkeiten von $v = 4,34 \text{ cm/min}$ erreichen.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikro kapseln in elektrischen Feldern

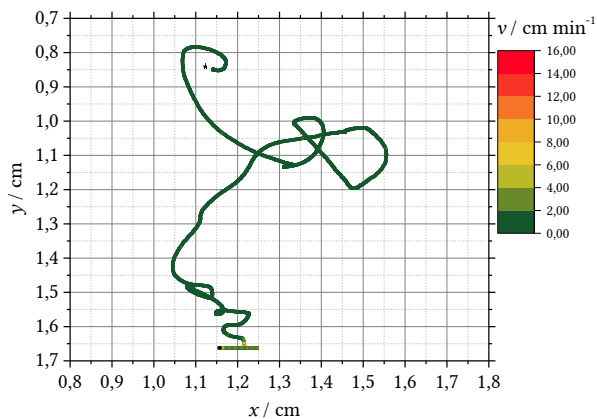


Abbildung 114 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmAB1000V2)

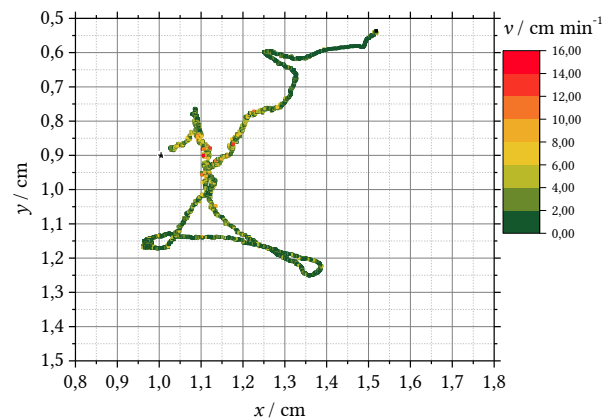


Abbildung 115 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmNP1000V7)

Das kurvenreichere und streckenlängere Bewegungsverhalten wird auch bei einer angelegten Spannung von $U = 1000 \text{ V}$ fortgeführt. Die beiden oben stehenden Grafiken zeigen dies deutlich und werden von Abbildung 247 und Abbildung 248 auf Seite 215 sowie Abbildung 269 und Abbildung 272 auf Seite 219 im Anhang bestätigt. Die Vorzugsrichtungen der beiden Kapselarten sind damit schwer vorherzusagen, beginnen aber bei den Kapseln ohne Magnetitkern vom Plus- zum Minuspol.

Im Vergleich zu den Referenzmessungen mit Wassertropfen zeigen die PAAm-Kapseln mit einer mittleren Geschwindigkeit von $v = 0,772 \text{ cm/min}$ eine Erhöhung um 70,9%. Die Kapseln mit Magnetitnanopartikeln sind doppelt so schnell mit einer mittleren Geschwindigkeit von $v = 1,52 \text{ cm/min}$ auf den 3,4-fachen Wert, der 237% über dem der Referenzmessung liegt. Es werden Maximalgeschwindigkeiten bis zu 4,72 cm/min erreicht.

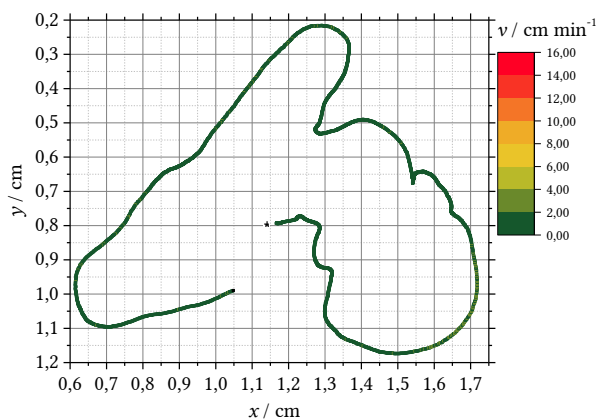


Abbildung 116 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmAB1250V3)

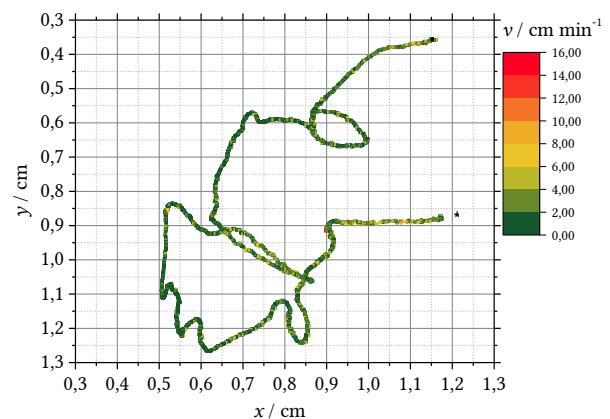


Abbildung 117 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmNP1250V7)

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

Erwartungsgemäß treten bei der höchsten Spannung von $U = 1250 \text{ V}$ auch die höchsten mittleren Geschwindigkeiten in diesem Untersuchungsbereich auf. Die PAAm-Kapseln bewegen sich mit $v = 0,896 \text{ cm/min}$ durch die Messzelle und die Nanopartikelhaltigen Kapseln mit $v = 1,24 \text{ cm/min}$. Damit sind die Geschwindigkeiten im Vergleich zu den Referenzmessungen mit Wasser bei dem PAAm-Kapseln um 52,4% höher und bei den Nanopartikel-Kapseln um 111% erhöht, also auf mehr als das doppelte der mittleren Geschwindigkeiten der Wassertropfen gestiegen.

Das Bewegungsverhalten selbst setzt sich auch erwartungsgemäß in längeren und kurvenreichen Wegstrecken durch den Dichtegradienten im Lösungsmittel fort. Auch zeigen nicht mehr nur die nanopartikelhaltigen Kapseln differente Geschwindigkeitsphasen innerhalb der Spur, sondern auch die Mikrokapseln ohne immobilisiertes Magnetit, vgl. Abbildung 116 hier mit der Abbildung 250 auf Seite 215. Höchstgeschwindigkeiten sind wieder bei den nanopartikelhaltigen Kapseln zu finden, die bei $v = 3,65 \text{ cm/min}$ liegen können.

6.11.1.3 Mikrokapseln im inhomogenen elektrischen Feld

Nachfolgend werden die ungefüllten und die mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Mikrokapseln verglichen, die im inhomogenen elektrischen Feld zur Schwimmbewegung angeregt worden sind. Dabei werden die Ergebnisse der mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapseln links in den Grafiken und die mit Magnetitnanopartikeln im flüssigen Kern rechts stehend gezeigt. Alle Geschwindigkeitswerte sind in der Tabelle 16, Seite 176, und der Tabelle 17, Seite 177, zusammengefasst.

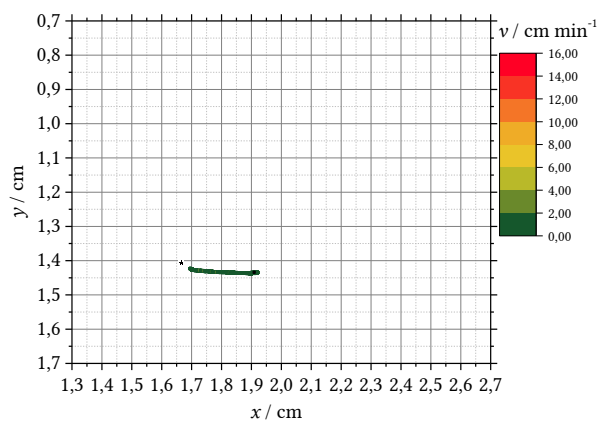


Abbildung 118 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAm-Kapsel bei 100 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInAB100V4)

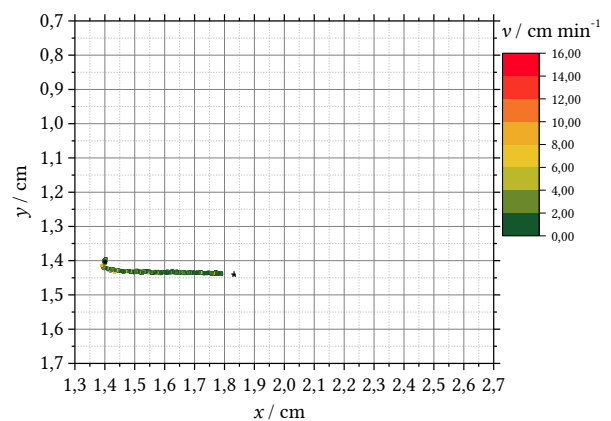


Abbildung 119 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 100 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInNP100V1)

Die geringste Spannung von $U = 100 \text{ V}$ hat im inhomogenen elektrischen Feld auch die geringste Auswirkung auf die Mikrokapseln. Diese werden zu Bewegungen angeregt, die nahezu geradlinig verlaufen, wobei sich die PAAm-Kapseln von der Kathode zur Anode und

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

die Nanopartikelhaltigen Kapseln genau andersherum bewegen. Dieses Verhalten wurde für die PAAm-Kapseln reproduzierbar festgestellt, aber die Kapseln mit den Nanopartikeln im Kern können auch genau entgegengesetzt schwimmen. Die geradlinige Spur ist jedoch bei allen Kapseln reproduzierbar, siehe Abbildung 287 und Abbildung 288 auf Seite 222 sowie Abbildung 304 auf Seite 225 im Anhang.

Die mittlere Geschwindigkeit für die Kapseln ohne Nanopartikel beträgt $v = 0,99$ cm/min und beträgt damit 230% der Referenzmessung des Wassertropfens im inhomogenen elektrischen Feld, der mit $v = 0,431$ cm/min fortbewegt wird, siehe Seite 155. Die PAAm-Kapseln mit den Nanopartikeln in der Kernlösung sind langsamer als die NP-Kapseln, mit $v = 0,802$ cm/min sind dies 186% der Wasserreferenzgeschwindigkeit. Eine mögliche Ursache können Massenunterschiede zwischen Kapseln und reinen Wassertropfen sein, da es zu stärkeren Reibungseffekten in der Saccharosebenzoatlösung kommt, die den Dichtegradienten aufbaut.

Daraus ergibt sich, dass die PAAm-Kapseln 23,4% schneller sind als die Nanopartikelkapseln.

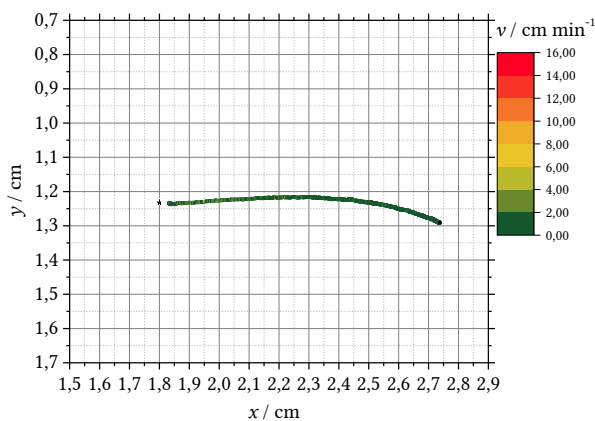


Abbildung 120 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAm-Kapsel bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInAB300V3)

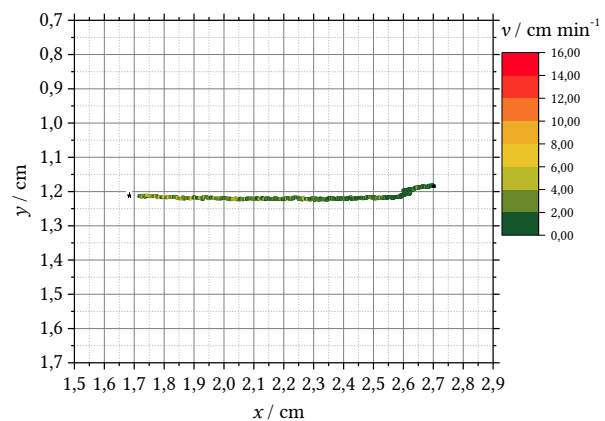


Abbildung 121 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInNP300V2)

Die Abbildung 120 und die Abbildung 121 hier zeigen deutlich, dass sich alle Kapseln bei einer Spannung von $U = 300$ V in gebogenen Bahnen fortbewegen, was auch die Abbildung 289 bis Abbildung 291 auf Seite 222 sowie Abbildung 305 auf Seite 225 bestätigen.

Die PAAm-Kapseln haben zu Beginn der Bewegung im inhomogenen Kondensator die reproduzierbare Vorzugsrichtung von der positiv geladenen Nadel zur negativen Platte, ändern auf dem Weg dahin aber quer verlaufend ihre Richtung. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt dabei $v = 0,658$ cm/min und sind noch immer um ein Drittel langsamer (-28,5%) als die Wasserreferenztropfen.

Ein ähnliches Bewegungsprofil ist bei den PAAm-Nanopartikel-Kapseln zu sehen, diese bewegen sich ebenfalls zu Beginn der Bewegung vom Plus- zum Minuspol und werden in wellenförmigen Bahnen getrieben. Sie haben dabei eine konstante mittlere Geschwindigkeit von $v = 0,895$ cm/min, die 97,3% der Geschwindigkeit des reinen Wassers bei diesen

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

Bedingungen ausmacht. Mit Nanopartikeln erhöhen die Kapseln ihre Geschwindigkeit um 36% gegenüber den Kapseln ohne Magnetit im flüssigen Kern.

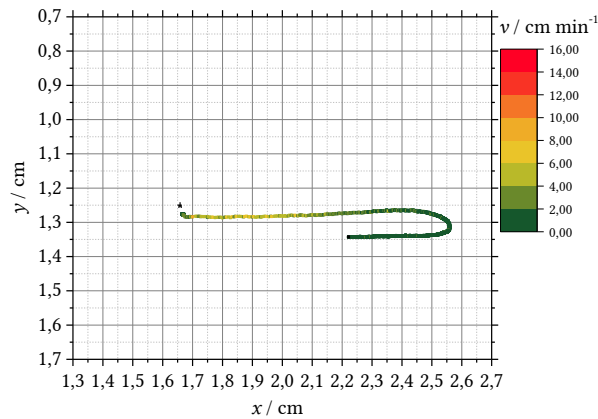


Abbildung 122 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAm-Kapsel bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInAB500V3)

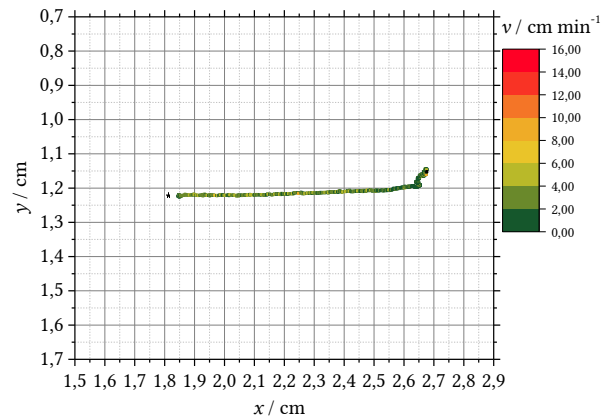


Abbildung 123 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInNP500V2)

Mit steigender Spannung von $U = 500$ V wird die mittlere Geschwindigkeit beider Kapseln schneller. So zeigen die PAAm-Kapseln durchschnittliche Werte von $v = 1,39$ cm/min und sind damit nach wie vor langsamer (-3,2%) als die Wasserreferenz im inhomogenen elektrischen Feld. Auch die nanopartikelgefüllten Mikrokapseln zeigen mit einer mittleren Geschwindigkeit von $v = 1,75$ cm/min ein deutlich gewandteres Bewegungsprofil und sind erstmalig um 21,8% schneller als die reinen Wassertropfen bei denselben Umgebungsbedingungen. Sie sind insgesamt 25,9% schneller als die PAAm-Kapseln ohne Magnetit.

Die Spurprofile auf dieser Seite zeigen zudem genau, dass die PAAm-Kapseln zu Beginn der Bewegung zunächst eine schnellere Geschwindigkeit aufweisen als im weiteren Verlauf bis zum Verlassen des Kamerabildes. Diese Phase tritt zumeist dann auf, sobald sich die Kapseln ein Stück von der Nadel, also dem Pluspol, weg bewegt haben, siehe Abbildung 122 oben sowie Abbildung 292 auf Seite 222 und Abbildung 294 auf Seite 223. Nach dieser Absentbewegung geht der weitere Spurverlauf zunächst auch stets nach außen und entspricht damit einem Entlanggleiten an den imaginären Feldlinien im inhomogenen E-Feld.

Die Spuren der nanopartikelhaltigen PAAm-Kapseln beginnen ebenfalls mit einer deutlichen Absentbewegung von der Nadel in Richtung negativ geladene Platte des inhomogenen Kondensators. Die Bewegungsrichtungen wirken auf den ersten Blick untereinander entgegengesetzt orientiert, verlaufen aber reproduzierbar in der Ebene quer zu den Feldlinien in Wellenbewegungen bei relativ konstanter Geschwindigkeit, vgl. Abbildung 123 oben mit Abbildung 306 und Abbildung 307 auf Seite 225.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

Die Spuren dieser und aller noch folgenden Kapseln verlaufen ab $U = 500 \text{ V}$ insgesamt in größeren Bögen durch die Gradientenebene in der Messzelle. Diese kurvenreichen Spuren mit einer beginnenden Absentbewegung von der positiv geladenen Nadelspitze im inhomogenen Kondensator finden sich exakt wie eben beschrieben auch bei höheren Spannungen wieder und werden nachfolgend nicht mehr im Detail erläutert. Auf die mittleren Geschwindigkeiten und die beschleunigten Phasen im Verlauf der Spur wird jedoch weiterhin für die höheren Voltstufen ausführlich eingegangen.

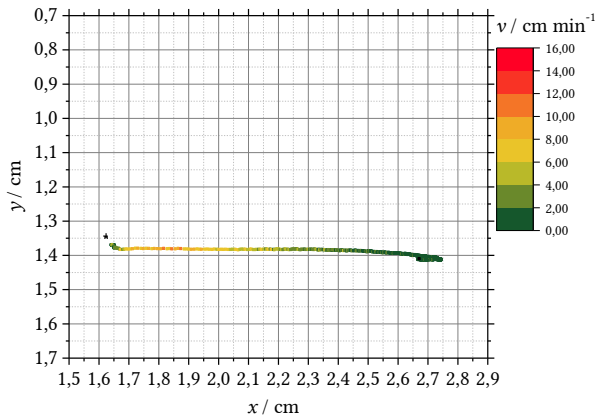


Abbildung 124 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAm-Kapsel bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInAB750V4)

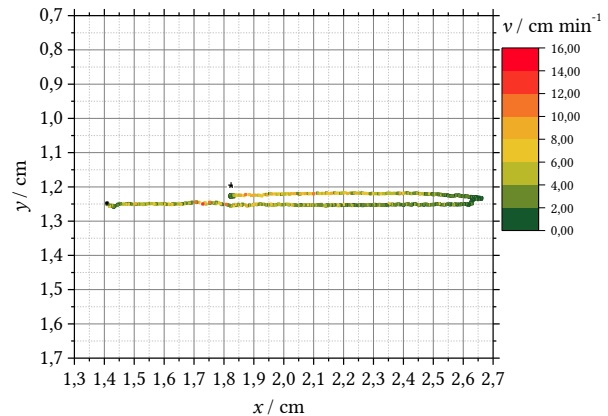


Abbildung 125 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInNP750V2)

Bei Spannungen von $U = 750 \text{ V}$ beträgt die mittlere Geschwindigkeit der freien Polyacrylamidkapseln $v = 1,483 \text{ cm/min}$ und liegt 13,5% über der Geschwindigkeit der Wassertropfen der Referenzmessungen. Der besondere Unterschied ist jedoch, dass zu Beginn der Bewegung (nach dem Verlassen der Nähe zur Nadelspitze im Kondensator) deutlich höhere Geschwindigkeiten der Kapseln erzielt werden, bis zu $3,95 \text{ cm/min}$, die im Verlauf der Spur wieder abnehmen. Die Darstellungen Abbildung 124 oben sowie Abbildung 295-Abbildung 297 auf Seite 223 zeigen die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse.

Bei den Kapseln mit Magnetitnanopartikeln im Inneren beträgt die mittlere Geschwindigkeit $v = 1,74 \text{ cm/min}$, doch auch hier wird dieses Ergebnis dadurch beeinflusst, dass es nach dem Verlassen der Nähe des Pluspols zu einer deutlichen Beschleunigung in der Spur der Kapseln kommt. Es werden Werte bis zu $v = 5,9 \text{ cm/min}$ erreicht. Die mittlere Geschwindigkeit ist 33,3% höher als die der entsprechenden Wasserreferenztropfen und ist damit 17,3% schneller als die Kapseln ohne immobilisierte Nanopartikel. Die Abbildung 125 zeigt zwei Phasen im Verlauf der Spur, in denen sich die Kapsel schneller fortbewegt als in der mittleren, langsamen Phase. Die vergleichbaren Abbildung 308 und Abbildung 309 auf Seite 225 zeigen dieselben Phasen.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

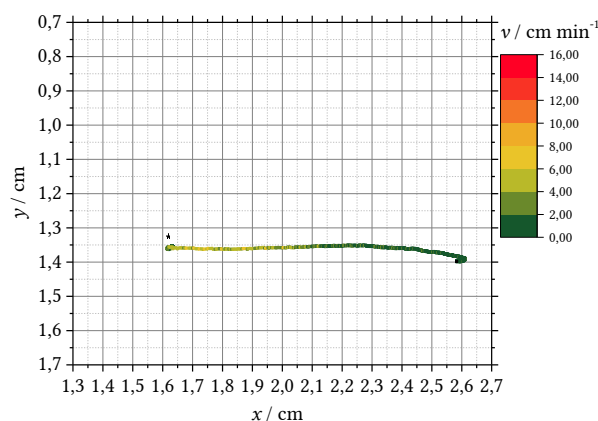


Abbildung 126 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAm-Kapsel bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInAB1000V4)

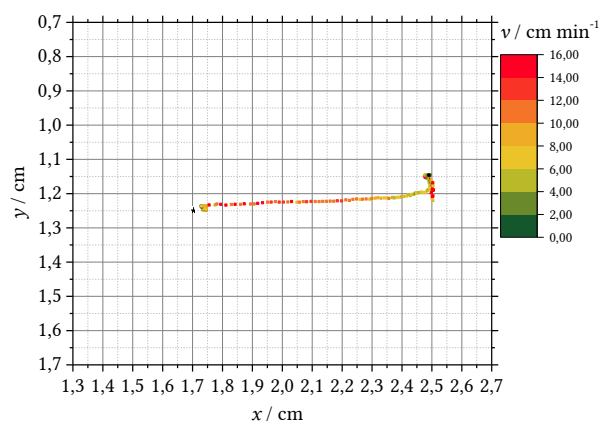


Abbildung 127 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInNP1000V3)

Bei $U = 1000 \text{ V}$ zeigen die Abbildung 298 und Abbildung 300 auf Seite 224 die gleichen Geschwindigkeitsphasen im Verlauf der Spur der freien PAAm-Kapseln, nur auf der oben stehenden Abbildung 126 ist nur die erste der beiden Phasen aufgetreten. Maximale Geschwindigkeiten liegen bei $v = 5,4 \text{ cm/min}$. Die mittleren Geschwindigkeiten dieser Kapselsorte beträgt $v = 2,10 \text{ cm/min}$ und liegt $-6,1\%$ unter der Wasserreferenzmessungen.

In der Abbildung 127 hier der Magnetitreservoirkapseln sind die wechselnden Geschwindigkeitsphasen schwächer ausgeprägt als in den zu vergleichenden Abbildungen Abbildung 310 und Abbildung 311 auf Seite 226 des Anhangs. In den Phasen werden gemittelte Höchstwerte von $v = 10,25 \text{ cm/min}$ erreicht. Die mittleren Geschwindigkeiten der gesamten Spur der nanopartikelhaltigen PAAm-Kapseln beträgt $v = 3,98 \text{ cm/min}$ und übertrifft die mittlere Geschwindigkeit von Wasser unter denselben Bedingungen um $78,0\%$. Damit sind diese Kapseln um $89,5\%$ schneller als die Kapseln ohne Magnetitkern.

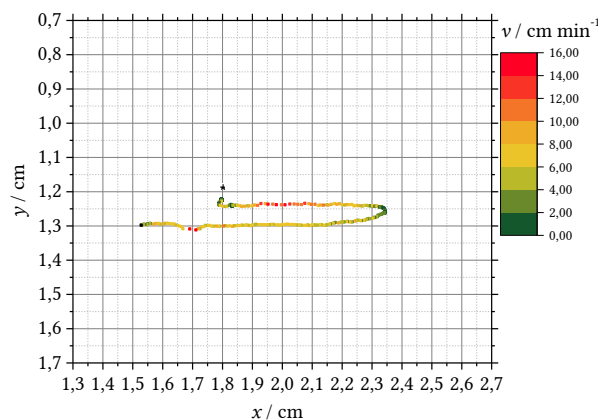


Abbildung 128 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAm-Kapsel bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInAB1250V1)

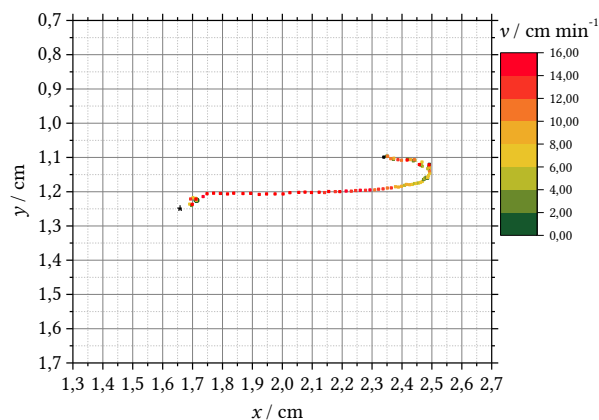


Abbildung 129 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAmInNP1250V2)

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

Zuletzt wurden die beiden Kapselsorten bei der höchsten elektrischen Spannung von $U = 1250 \text{ V}$ untersucht, woraus die höchsten mittleren Geschwindigkeiten aller Kapseln in dieser Arbeit resultieren. Im inhomogenen E-Feld verlaufen die Spuren der Kapseln dennoch ähnlich zu den der vorangegangenen Beschreibungen. Diese sind aufgrund der erhöhten Geschwindigkeit immer länger zu erkennen und zeigen mehr Wendungen auf. Besonders die Kapseln ohne Nanopartikel zeigen sehr lange und kurvenreiche Spuren mit verschiedenen Geschwindigkeitsphasen. Die Abbildung 128 und Abbildung 302 sowie Abbildung 303 auf Seite 224 veranschaulichen dies. Jedoch sind die verschiedenen Phasen wechselnder Tempi nicht mehr bei allen Kapseln klar herauszustellen. Etwa die Hälfte der untersuchten Mikrokapseln zeigt nur die typische Phase erhöhter Geschwindigkeit nach dem Abstandsuchen zur positiv geladenen Kanüle. In dieser Phase werden Maximalgeschwindigkeiten bis zu $v = 8,47 \text{ cm/min}$ erreicht. Die mittlere Geschwindigkeit der PAAm-Kapseln bei 1250 V beträgt $v = 3,19 \text{ cm/min}$. Damit wird die mittlere Geschwindigkeit der Wassertropfen um $-7,6\%$ unterschritten, die Kapseln sind demnach langsamer als reines Wasser bei denselben Bedingungen.

Auch die nanopartikelgefüllten PAAm-Kapseln zeigen besonders schnelle Geschwindigkeiten im Bereich der Maximaphasen von bis zu $v = 12,7 \text{ cm/min}$, wie in der Abbildung 129 oben sowie Abbildung 312 und Abbildung 313 auf Seite 226 an den roten Wertepunkten der Spur zu erkennen ist. Bei dieser höchsten Voltstufe im inhomogenen Kondensator erreichen die nanopartikelhaltigen PAAm-Kapseln mittlere Geschwindigkeiten von $v = 4,83 \text{ cm/min}$, die damit $39,8\%$ schneller sind als reine Wassertropfen in diesem Milieu.

6.11.2 Fazit aus dem Geschwindigkeitsvergleich

Die vorangegangene Erörterung der Kapseln in Bezug auf ihre Referenztropfen gewährt den Einblick in das genaue elektrophoretische Bewegungsverhalten in den beiden untersuchten elektrischen Feldern.

Das nachfolgende Diagramm gibt einen Überblick über die mittleren Geschwindigkeiten aller Kapselsorten und den dazugehörigen Referenzmessungen. So ist ein Vergleich der verschiedenen Systeme unter den jeweiligen Umgebungsbedingungen möglich und die erörterten Bewegungsprofile können zusammenfassend diskutiert werden. Da im vorigen Kapitel auch die quantitativen Zusammenhänge dargelegt worden sind, finden sich hier am Ende des Kapitels entsprechende Tabellen wieder, die die Geschwindigkeiten der Systeme zusammenfassen und alle Systeme, auch die bisher nicht genannten, zur besseren Vergleichbarkeit gegenüberstellen.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

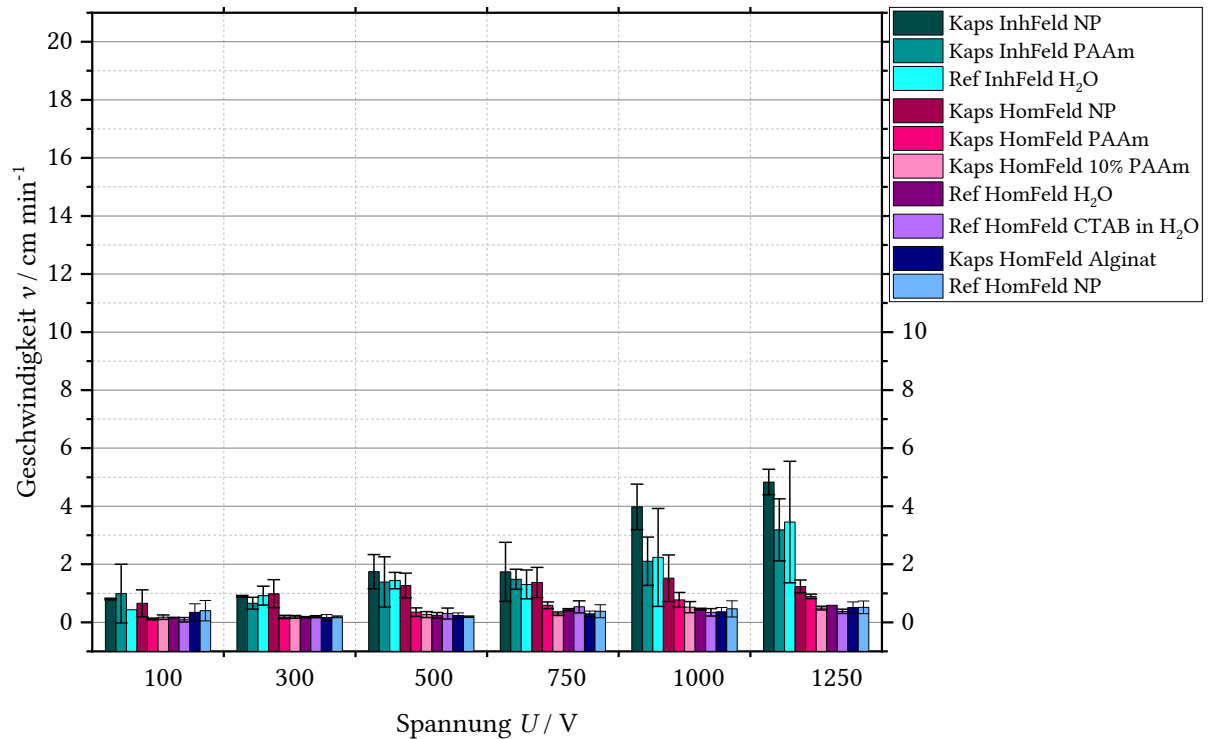


Abbildung 130 Mittlere Geschwindigkeiten v mit Standardabweichungen in cm/min aller Kapselsorten und der Referenzmessungen im elektrischen Feld

Wie zu erwarten war, erhöht sich die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der einzelnen Systeme linear mit steigender angelegter Spannung in den beiden Kondensatoren.

Auch die Maximalgeschwindigkeiten sind einander gegenübergestellt und in der nächsten Grafik zu vergleichen.

Die mit Nanopartikeln gefüllten Mikrokapseln haben sowohl im homogenen als auch im inhomogenen elektrischen Feld stets die höchsten mittleren und maximalen Geschwindigkeiten gegenüber den anderen hier untersuchten Systemen. Eine genauere Auflistung der einflussreichen Eigenschaften folgt im nächsten Abschnitt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

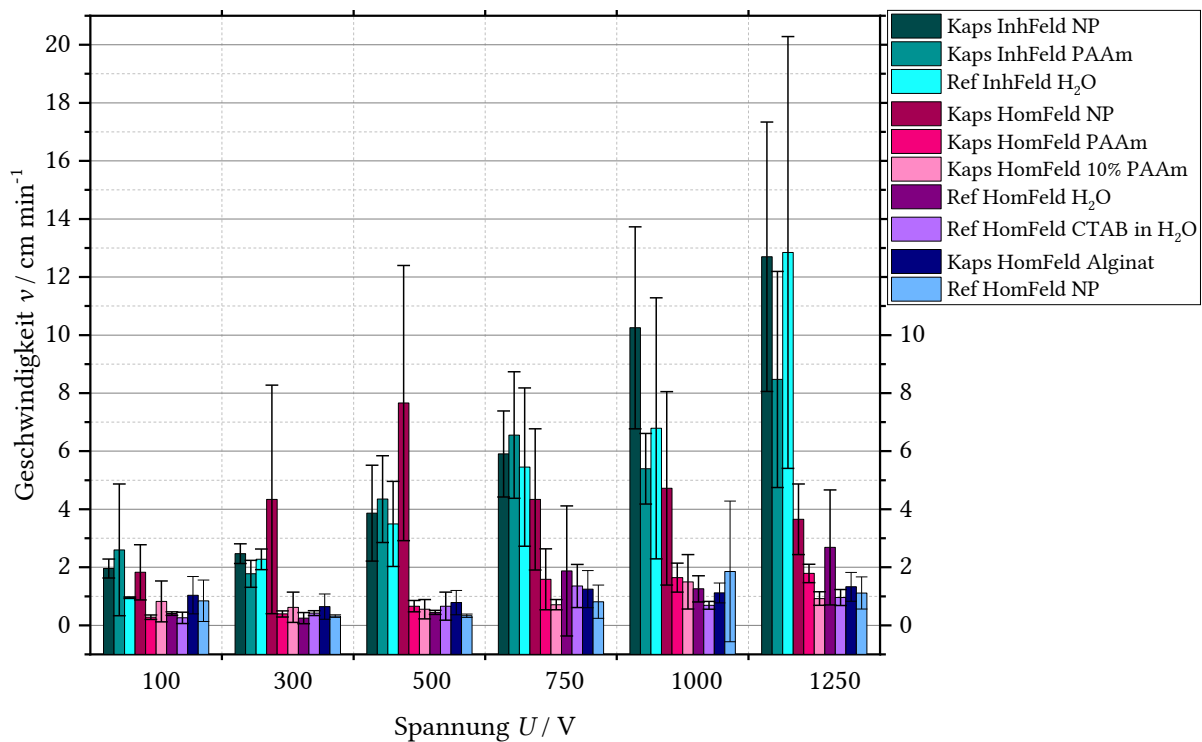


Abbildung 131 Maximale Geschwindigkeiten v mit Standardabweichungen in cm/min aller Kapselsorten und der Referenzmessungen im elektrischen Feld

6.11.2.1 Homogenes und inhomogenes elektrisches Feld im Vergleich

Zweifels ohne bewegen sich die PAAm-Mikrokapseln und die Wasserreferenztropfen im inhomogenen elektrischen Feld am schnellsten, verglichen mit den Systemen, die unter denselben Bedingungen im homogenen elektrischen Feld untersucht worden sind. Die quantitativen Unterschiede sind in den vorangegangenen Abschnitten ausführlich erläutert worden und die Daten sind übersichtlich in Tabellen zusammengefasst und am Ende dieses Fazits zu finden. Darin stehen die mittleren Geschwindigkeiten im homogenen elektrischen Feld in der Tabelle 15, Seite 176, die mittleren Geschwindigkeiten im inhomogenen E-Feld in der Tabelle 16, Seite 176, und die maximalen Spitzengeschwindigkeiten in der Tabelle 17 für beide elektrischen Felder auf der Seite 177.

Beim Vergleich der elektrisch indizierten Bewegungsprofile der verschiedenen Kapseln und Referenztropfen in den verschiedenen elektrischen Feldern sind Unterschiede in der Bewegungsrichtung und auch in den Geschwindigkeiten zu erkennen.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

6.11.2.2 PAAm-Wandmaterial

Der Einfluss der Polyacrylamidmembran wird im homogenen E-Feld erst bei höheren Spannungen deutlich, da im niedrigen Mittelspannungsbereich, besonders bei $U = 300 \text{ V}$, keine signifikanten Unterschiede im Reaktionsverhalten auf die von außen einwirkende Kraft zu erkennen ist. Zudem fällt sofort auf, dass die Reservoirkapseln in demselben niedrigen Geschwindigkeitsbereich liegen wie die Referenzsysteme, z. B. die reinen Wassertropfen.

Bei den höheren Mittelspannungen von $U = 750 \text{ V}$ bis $U = 1250 \text{ V}$ hingegen differenzieren sich die Systeme untereinander. Wie zu erwarten sind die Kapseln mit der $w_{\text{PAAm}} = 0,1\%$ Membran schneller als die Kapseln mit einer Membran mit nur 10% dieser PAAm-Konzentration und auch schneller die Wassertropfen oder andere Referenzsysteme

6.11.2.3 CTAB

Da die Hohlkapseln mit einer Membrankonzentration von $w_{\text{PAAm}} = 0,01\%$ auch die äquivalente Menge an Tensidmolekülen zum Transport an die Phasengrenze bei der Netzwerkbildung enthalten, kann auch der Einfluss zwischen den verschiedenen PAAm-Konzentrationen betrachtet werden. Auch hier wird deutlich, dass die Geschwindigkeiten der Kapseln und die CTAB-Wassertropfen zwar mit steigender angelegter Spannung zunehmen, aber dies nur in geringfügigem Ausmaß. Bei den meisten Spannungsstufen im homogenen elektrischen Feld sind die Referenztropfen mit CTAB das langsamste System von allen, nur bei $U = 750 \text{ V}$ ist eine nicht zu erwartender Geschwindigkeitserhöhung zu verzeichnen, die vermutlich einer Unzulänglichkeit in der Tropfenherstellung zugrunde liegt. Denn die im nachfolgenden Kapitel 6.11.2.4 beschriebene Problematik der polydispersen Tropfengröße gibt Aufschluss über Schwankungen in den Messdaten und den daraus resultierenden Ergebnissen der Geschwindigkeitsprofile.

6.11.2.4 Anilinblau

Die PAAm-Kapseln sind zur besseren Trackinganalyse mit Anilinblau (engl.: *Solvent Blue 43*) gefärbt worden. Die wasserlösliche Form dieses sauren Triphenylmethanfarbstoffs ist ein Gemisch aus Wasserblau und Methylblau und in unbestimmt hoher Konzentration eingesetzt worden. Dennoch handelt es sich um ungeladene Farbmoleküle, die keine weiteren Effekte im elektrischen Feld zeigen, was vergleichende Untersuchungen zwischen angefärbten und nicht gefärbten Wassertropfen ergeben haben. Daraufhin werden die Geschwindigkeitsunterschiede nicht darauf zurückgeführt, sondern es wird auf Messartefakte verwiesen. Denn die hergestellten Kapseln und Wassertropfen sind manuell mit einer Spritze (bei einem Kanüleninnendurchmesser von 0,6 mm) erzeugt worden und daher nicht monodispers, sondern weisen einflussreiche Größenunterschiede auf. Auch die unbestimmte Konzentrationshöhe des Farbstoffs vermag dadurch Massendifferenzen zwischen den

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

unterschiedlichen großen Kapseln bzw. Wassertropfen verursachen. Das folgende Foto ist am *KEYENCE Digital Microscope System* (Seriennummer AD210071) entstanden und legt die Polydispersität der anilinblaugefärbten PAAm-Kapsel offen.

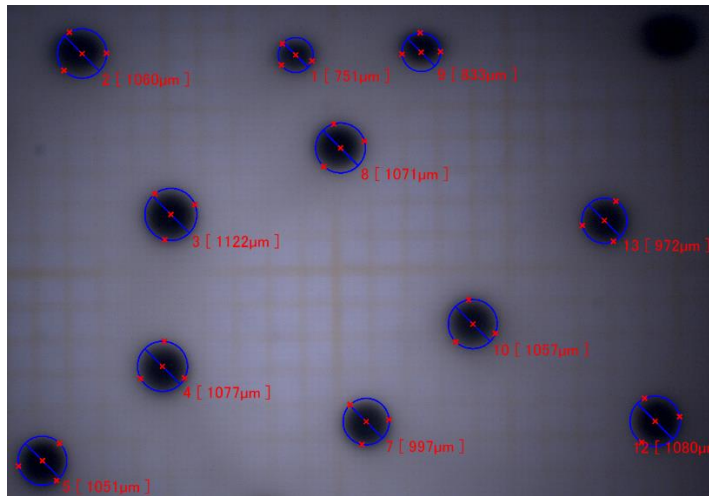


Abbildung 132 Ausschnitt einer Mikroskopieaufnahme der mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapseln zur Ermittlung der Kapselgrößen

6.11.2.5 Nanopartikel

Der o. g. Massenunterschied kommt natürlich auch durch die anteiligen Nanopartikel zustande, die in derselben Konzentration wie das PAAm eingesetzt worden sind, wodurch es ebenfalls zu Trägheitseffekten gekommen sein kann. Doch bedeutet insbesondere die Zugabe von Magnetitnanopartikeln einen enormen Anstieg der mittleren Geschwindigkeiten.

In beiden elektrischen Feldern wird die Beschleunigung der Kapselbewegung durch Nanopartikel deutlich. Dieser Einfluss erstaunt, denn bei Betrachtung der reinen Wassertropfen mit Nanopartikeln sind diese im homogenen elektrischen Feld nicht schneller als die anderen Referenzsysteme. Trotzdem sind die PAAm-Kapseln mit Nanopartikeln deutlich schneller als die nicht gefüllten PAAm-Kapseln und die dazugehörigen Referenzsysteme. Warum der Einfluss der Magnetitpartikel in Form einer Reservoirkapsel signifikanter ist als im Wasserreferenzsystem bleibt eine offene Frage.

Der ferrofluide Charakter der verkapselten Nanopartikellösungen wird im elektrischen Feld induziert, denn zu jedem magnetischen System verläuft auch ein elektrisches Feld um 90° versetzt, hierbei gilt die sogenannte „rechte-Hand-Regel“. Die sich entlang der E-Feldlinien ausrichtenden Magnetitpartikel verstärken die wirkende Kraft des elektrischen Feldes und deformiert nicht nur die immobilisierten Kapseln stärker (siehe Kapitel 6.10 ab Seite 142), sondern führt auch zu schnelleren Bewegungen der freien Kapseln im Umgebungsmilieu.^[160,161] Eine detaillierte Erläuterung der Verhaltensweisen von Nanopartikeln im elektrischen Feld würde den Umfang dieser Arbeit überschreiten.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

6.11.2.6 Alginat

Die zum Vergleich der PAAm-Systeme und der dazu gehörigen Referenzmessungen herangezogenen Alginatkapseln sollen nur beispielhaft erwähnt werden, da hier aufgrund einiger systeminhärenten Differenzen keine genauen Evaluierungen möglich sind. Deswegen muss direkt zu Beginn der Einschätzung erwähnt werden, dass die Alginatkapseln doppelt so groß wie die PAAm-Kapseln sind und ebenfalls manuell hergestellt wurden. Zudem handelt es sich um Beads und nicht um Hohlkapseln, was einen weiteren Unterschied ausmacht. Dennoch wurde dieses Polymer zurate gezogen, um ein weiteres Polyelektrolyt im elektrischen Feld zu beobachten und die Grundlage der erzeugten Bewegung herauszufinden.

Dieses nur qualitativ untersuchte System bleibt über den gesamten untersuchten Mittelspannungsbereich in einem Geschwindigkeitsbereich von $v = 0,2-0,5$ cm/min, womit sie mit allen Referenzsystemen gleichauf liegen. Somit sind die $w_{PAAm} = 0,01\%$ Kapseln und die Wasserreferenzsysteme mit entweder nur reinem Wasser oder den zugesetzten Substanzen CTAB oder der Nanopartikel trotz geringerer, doch relativ einheitlicher durchschnittlicher Durchmesser genauso schnell im homogenen elektrischen Feld wie die doppelt so großen Alginatmatrixkapseln.

Somit steht fest, dass sich die verschiedenen Systeme in den elektrischen Feldern zu einer Bewegung anregen lassen, besonders different sind diese jedoch nicht, da es weder größere Einflüsse hat, ob die Systeme größer oder kleiner, fest, teilweise fest oder ganz flüssig sind oder aus welchen der in dieser Arbeit untersuchten Materialien sie bestehen.

Einzig die Zugabe von Magnetitnanopartikeln in die flüssigkeitsgefüllten PAAm-Hohlkapseln zeigt den Effekt der Geschwindigkeitsbeschleunigung und dies in beiden elektrischen Umgebungen. Die PAAm-Kapseln mit Nanopartikeln im Reservoir sind deutlich schneller als die PAAm-Kapseln, die nur Wasser im Inneren einschließen. So ergibt sich eine Aufstellung der Geschwindigkeitsreihe im homogenen elektrischen Feld wie folgt:

NP > PAAm > Wasser = CTAB = 10% PAAm = Alginat = NP Ref

Und für das inhomogene elektrische Feld gilt der folgende Zusammenhang:

NP > PAAm = Wasser

6 Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

Tabelle 15 Mittlere Geschwindigkeiten v mit Standardabweichungen in cm/min aller Kapselsorten und der Referenzmessungen im homogenen elektrischen Feld

v in cm/min	U=100 V	U=300 V	U=500 V	U=750 V	U=1000 V	U=1250 V
PAAm-Kapseln	0,12 ±0,03	0,19 ±0,06	0,35 ±0,15	0,59 ±0,1	0,77 ±0,3	0,9 ±0,08
PAAm-Kapseln mit Nanopartikeln	0,66 ±0,5	0,99 ±0,5	1,27 ±0,4	1,37 ±0,5	1,52 ±0,8	1,24 ±0,2
PAAm-Kapseln mit 10% PAAm-Konzentration	0,18±0,08	0,19 ±0,05	0,27 ±0,1	0,3 ±0,06	0,53 ±0,19	0,49 ±0,06
Alginat-Kapseln	0,34 ±0,3	0,16 ±0,1	0,24 ±0,09	0,29±0,1	0,37 ±0,1	0,51 ±0,2
Referenzmessung mit H₂O	0,17 ±0,07	0,18 ±0,02	0,24 ±0,1	0,43 ±0,04	0,45 ±0,03	0,59 ±0
Referenzmessung mit CTAB	0,09 ±0,08	0,2 ±0,03	0,30 ±0,19	0,53 ±0,2	0,34 ±0,3	0,38 ±0,07
Referenzmessung mit NP	0,40 ±0,4	0,19 ±0,04	0,2 ±0,03	0,38 ±0,2	0,46 ±0,3	0,52 ±0,2

Tabelle 16 Mittlere Geschwindigkeiten v mit Standardabweichungen in cm/min aller Kapselsorten und der Referenzmessungen im inhomogenen elektrischen Feld

v in cm/min	U=100 V	U=300 V	U=500 V	U=750 V	U=1000 V	U=1250 V
PAAm-Kapseln	0,99 ±1,0	0,66 ±0,2	1,39 ±0,9	1,48 ±0,4	2,10 ±0,8	3,19 ±1,1
PAAm-Kapseln mit Nanopartikeln	0,80 ±0,03	0,90 ±0,03	1,75 ±0,6	1,74 ±1,0	3,98 ±0,8	4,83 ±0,4
Referenzmessung mit H₂O	0,43 ±0	0,92 ±0,3	1,44 ±0,3	1,31 ±0,5	2,24 ±1,7	3,45 ±2,1

6. Ergebnisse und Diskussion

6.11 Bewegungsverhalten der Mikrokapseln in elektrischen Feldern

Tabelle 17 Vergleich der Höchstgeschwindigkeiten v_{\max} der PAAm-Kapseln mit und ohne Nanopartikeln im Reservoir in beiden elektrischen Feldern (Mittelwert \pm Standardabweichung) in cm/min

v_{\max} in cm/min	U=100 V	U=300 V	U=500 V	U=750 V	U=1000 V	U=1250 V
homogenes elektrisches Feld						
PAAm-Kapseln	0,28 \pm 0,08	0,39 \pm 0,1	0,66 \pm 0,2	1,59 \pm 1,5	1,65 \pm 0,5	1,79 \pm 0,3
PAAm-Kapseln mit Nanopart.	1,83 \pm 1,0	4,34 \pm 3,9	7,66 \pm 4,74	4,34 \pm 2,4	4,7 \pm 3,3	3,65 \pm 1,2
PAAm-Kapseln mit 10% PAAm-Konzentration	0,83 \pm 0,7	0,62 \pm 0,5	0,55 \pm 0,3	0,71 \pm 0,18	1,5 \pm 0,9	0,92 \pm 0,23
Alginat-Kapseln	1,04 \pm 0,6	0,64 \pm 0,4	0,78 \pm 0,4	1,25 \pm 0,6	1,12 \pm 0,3	1,33 \pm 0,5
Referenzmessung mit H₂O	0,41 \pm 0,06	0,25 \pm 0,2	0,45 \pm 0,07	1,87 \pm 2,24	1,26 \pm 0,5	2,69 \pm 2,0
Referenzmessung mit CTAB	0,26 \pm 0,2	0,42 \pm 0,08	0,66 \pm 0,5	1,35 \pm 0,7	0,69 \pm 0,1	0,96 \pm 0,3
Referenzmessung mit NP	0,85 \pm 0,7	0,32 \pm 0,05	0,33 \pm 0,06	0,81 \pm 0,6	1,86 \pm 2,4	1,12 \pm 0,6
inhomogenes elektrisches Feld						
PAAm-Kapseln	2,58 \pm 2,3	1,78 \pm 0,5	4,35 \pm 1,5	6,55 \pm 2,2	5,4 \pm 1,22	8,5 \pm 3,7
PAAm-Kapseln mit Nanopart.	1,96 \pm 0,33	2,47 \pm 0,3	3,86 \pm 1,7	5,9 \pm 1,5	10,3 \pm 3,5	12,7 \pm 4,6
Referenzmessung mit H₂O	0,95 \pm 0,03	2,3 \pm 0,4	3,49 \pm 1,5	5,45 \pm 2,7	6,79 \pm 4,5	12,8 \pm 7,4

7 Zusammenfassung/ Abstract

Für die Herstellung der Membranen der hier verwendeten Mikrokapselsysteme, erfolgte die Synthese des funktionalisierten Polyacrylamids (PAAm) aus den Monomeren Acrylamid und *N*-(3-Aminopropyl)-methacrylamid (NAPMAAm) durch Polykondensation. Die Synthesereaktion dieses Polyelektrolyts wurde spektrometrisch untersucht und das Polymer eingehend charakterisiert. Die Kapselmembran entstand über Phasengrenzflächenpolymerisation des PAAm mit einem Säuredichlorid-Vernetzer und wurde sowohl rheometrisch als auch tensiometrisch verfolgt. Die Kapselmembran wurde rheologisch und mikroskopisch untersucht.

Die Analyse des Verhaltens der Mikrokapseln im elektrischen Feld wurde in zwei selbst konstruierten Kondensatoren - einem homogenen und einem inhomogenen elektrischen Feld - durchgeführt. Zudem wurde das Bewegungsverhalten der Mikrokapseln mit Stofftransport mikroskopisch verfolgt und über Trackinganalysen ausgewertet. Die Arbeit wurde sowohl experimentell durchgeführt als auch computersimulatorisch unterstützt. Für die Auswertung des Deformationsverhaltens sind eigens zwei Programme für Videoanalysen in MATLAB entwickelt worden. In Kooperation mit anderen Arbeitskreisen der TU Dortmund fanden die simulatorischen Betrachtungen sowohl für die Darstellung der elektrischen Feldlinien und Potentiale als auch die elastometrische Bestimmung der Netzwerkeigenschaften der Polyacrylamidmembranen statt. Es wurden magnetische Magnetitnanopartikel verkapselt, um deren Einfluss auf das Deformationsverhalten der Mikrokapseln zu ermitteln.

Für die Grenzflächenpolymerisation wurden die kationischen Tenside CTAB und DTAB zur Unterstützung des Stofftransports in die Grenzphase eingesetzt. Es wurden kovalente Netzwerke erzeugt und homogene Membranen nachgewiesen.

Im CTAB-System beträgt der berechnete Elastizitätsmodul $E_S = 0,053 \pm 0,022 \text{ Nm}^{-1}$ und liegt damit etwa ein Drittel unterhalb des simulierten Ergebnisses von $E_S = 0,086 \pm 0,066 \text{ Nm}^{-1}$. Die Young-Moduln der DTAB-kontrollierten PAAm-Membran liegen rheologisch berechnet bei $E_S = 0,098 \pm 0,049 \text{ Nm}^{-1}$ und damit ein Fünftel höher als der computersimulierte Wert mit $E_S = 0,077 \pm 0,022 \text{ Nm}^{-1}$. Das heißt, laut der vorliegenden Ermittlung der Speicher- und der Young-Moduln liegen die Elastizitäten der Kapselhüllen mit DTAB und CTAB in derselben Größenordnung.

Wird der E-Modul aus der elektrischen Deformation der Kapselmembran berechnet, ergibt sich ein Wert von $E_S = 0,012 \pm 0,0012 \text{ Nm}^{-1}$ und auch dieses Ergebnis liegt in der zu erwartenden Größenordnung, fällt jedoch im Vergleich mit den rheologischen Werten niedrig aus.

Im Membransystem mit CTAB beträgt der gemittelte Wert der Poissonzahl $\nu = 0,50 \pm 0,13$ und bestätigt daher die Literaturannahme der Poissonzahl $\nu = 0,5$.

7. Zusammenfassung/ Abstract

Die Analysen des Deformationsverhaltens der immobilisierten Mikrokapseln im Pendant-Drop-Tensiometer haben ergeben, dass es sowohl einen reversiblen als auch einen irreversiblen Deformationsanteil in der Membran gibt. Die Deformationen sind umso größer, je höher die angelegte Spannung im Messbereich zwischen $U = 100 \text{ V}$ und $U = 1250 \text{ V}$ war.

Auch wenn die Reproduzierbarkeit des Deformationsverhaltens der immobilisierten Polyacrylamidkapseln sehr schwierig einzuschätzen ist, so reagieren alle Systeme erwartungsgemäß: Die Deformation ist umso größer, je höher die angelegte elektrische Spannung und umso höher die wirkende elektrische Feldstärke ist. Die Quantifizierung der elastischen und plastischen Deformationsanteile ist möglich, aber nur eingeschränkt auswertbar. Es wurden elastische Deformationen bis zu $D' = 0,33$ und plastische Deformationen zwischen $D' = 0,04$ und $D' = 0,07$ bestimmt.

Wie zu erwarten war, erhöht sich die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der verschiedenen Kapselsysteme linear mit steigender angelegter Spannung in den beiden Kondensatoren. Dabei sticht wird herausgestellt, dass die Mikrokapseln mit ferrofluidem Kernmaterial stets die höchsten mittleren und maximalen Geschwindigkeiten im homogenen und inhomogenen elektrischen Feld aufweisen. Sowohl die zum Vergleich eingesetzten Alginatebeads als auch die separaten Referenzsysteme zeigen nur geringes Bewegungsverhalten in den elektrischen Feldern, selbst bei verschiedenen DC-Spannungen zwischen $U = 100 \text{ V}$ und $U = 1250 \text{ V}$. Damit ist nachgewiesen, dass sowohl die Anwesenheit des Polyacrylamids für die Bewegung der Mikrokapseln im elektrischen Feld notwendig ist und nur dann auch die Einflussnahme von Additiven, wie magnetischen Nanopartikeln, ihre Wirkung zur Beschleunigung des Stofftransports entfalten können.

Abstract

For the preparation of the membranes of the microcapsule systems used here, the functionalized polyacrylamide (PAAm) was synthesized with the monomers acrylamide and N-(3-aminopropyl)methacrylamide (NAPMAAm) by polycondensation. The synthesis reaction of this polyelectrolyte was examined spectrometrically and the polymer was characterized in detail. The capsule membrane was developed by interfacial polymerization of PAAm with an acid dichloride crosslinker and has been followed both rheometrically and tensiometrically. The capsule membrane was examined rheologically and microscopically.

The analysis of microcapsule behavior in the electric field was performed in two self-designed capacitors, a homogeneous and an inhomogeneous electric field. In addition, the movement behavior was traced microscopically with mass transfer and evaluated by tracking analysis. The dissertation work was carried out both experimentally and supported by computer-simulations. For the evaluation of the deformation behavior, specifically two programs for video analysis have been written in MATLAB. In cooperation with other working groups of the TU Dortmund the simulatory considerations for both the representation of the electric field lines and potentials as well as the elastometric determination of the network properties of the polyacrylamide membranes took place. Magnetic magnetite nanoparticles were encapsulated to determine their influence on the deformation behavior of the microcapsules.

For interfacial polymerization, cationic surfactants have been used to support mass transfer to the interphase. A covalent network was generated and homogeneous membranes were detected.

In the CTAB system, the calculated modulus of elasticity is $E_S = 0,053 \pm 0,022 \text{ Nm}^{-1}$, which is about one-third less than the simulated result of $E_S = 0,086 \pm 0,066 \text{ Nm}^{-1}$. The Young's moduli of the DTAB-controlled PAAm membrane are rheologically calculated at $E_S = 0,098 \pm 0,049 \text{ Nm}^{-1}$, which is one-fifth higher than the computer-simulated value $E_S = 0,077 \pm 0,022 \text{ Nm}^{-1}$. That means, according to the present determination of storage and Young's moduli, the elasticities of capsule shells with DTAB and CTAB are of the same order of magnitude.

If the Young modulus is calculated from the electrical deformation of the capsule membrane, a value of $E_S = -0,012 \pm 0,001 \text{ Nm}^{-1}$ turns out and this result too is to be expected in the order of magnitude, but is low in comparison with the rheological values.

In the membrane system with CTAB the average value of the Poisson ratio $\nu = 0.50 \pm 0.13$ and therefore confirms the literature assumption of the Poisson ratio $\nu = 0.50$.

The analysis of the deformation behavior of the immobilized microcapsules in the pendant drop tensiometer revealed that there is both a reversible and an irreversible deformation component in the membrane. The deformations are greater, the higher the applied voltage was in the measuring range between $U = 100 \text{ V}$ und $U = 1250 \text{ V}$.

Even if the reproducibility of the deformation behavior of the immobilized polyacrylamide capsules is very difficult to assess, all systems react as expected: the higher the applied electrical

7. Zusammenfassung/ Abstract

voltage and the higher the electric field strength, the greater the deformation. The quantification of the elastic and plastic deformation components is possible, but only to a limited extent. Elastic deformations up to $D' = 0.33$ and plastic deformations between $D' = 0.04$ and $D' = 0.07$ were determined.

As was to be expected, the average speed of movement of the various capsule systems increases linearly with increasing applied voltage in the two capacitors. It turns out that the microcapsules with ferrofluid core material always have the highest average and maximum velocities in the homogeneous and inhomogeneous electric field. Both the alginate beads used for comparison and the separate reference systems show only slight movement behavior in the electric fields, even with different DC voltages between $U = 100\text{ V}$ und $U = 1250\text{ V}$. This proves that on one side the presence of the polyacrylamide for the movement the microcapsules in the electric field is necessary. On the other side only then the influence of additives such as magnetic nanoparticles, their effect to accelerate the transport of material can develop.

8 Anhang

8.1 NMR-Spektren

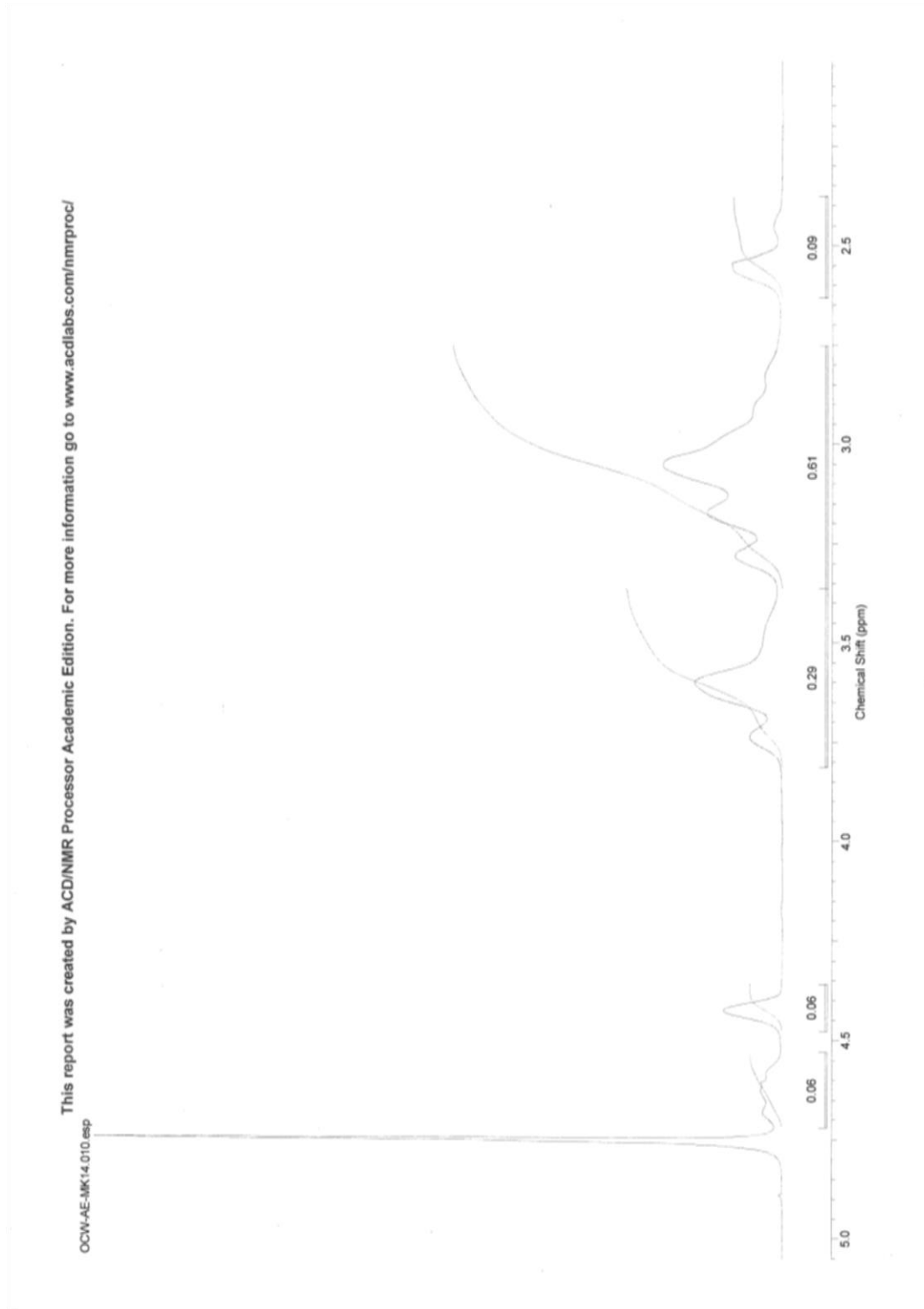


Abbildung 133 NMR-Spektrum des des Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid-Acrylamid

8. Anhang
8.1 NMR-Spektren

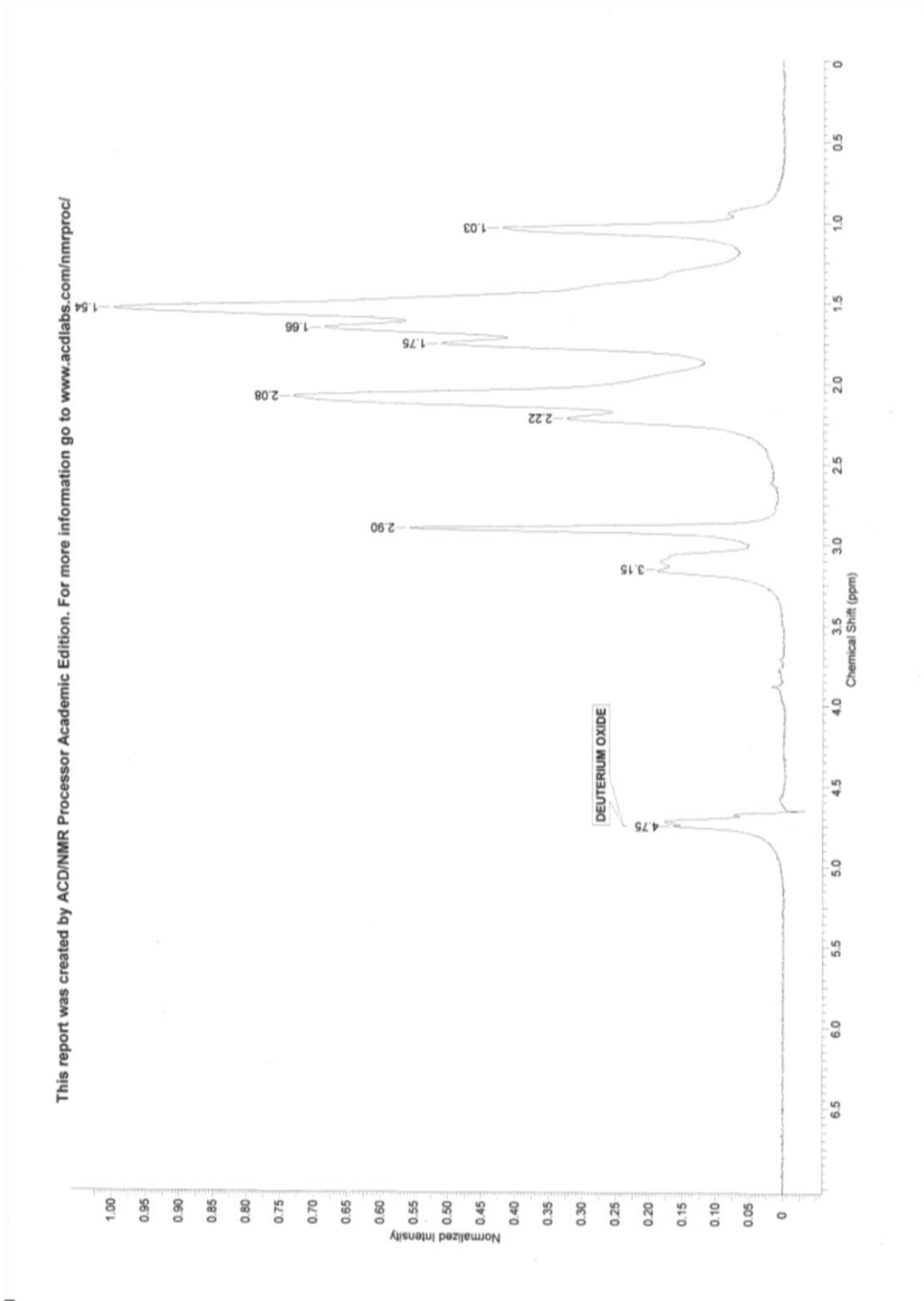


Abbildung 134 NMR-Spektrum des des Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid-Acrylamid

8 Anhang
8.1 NMR-Spektren

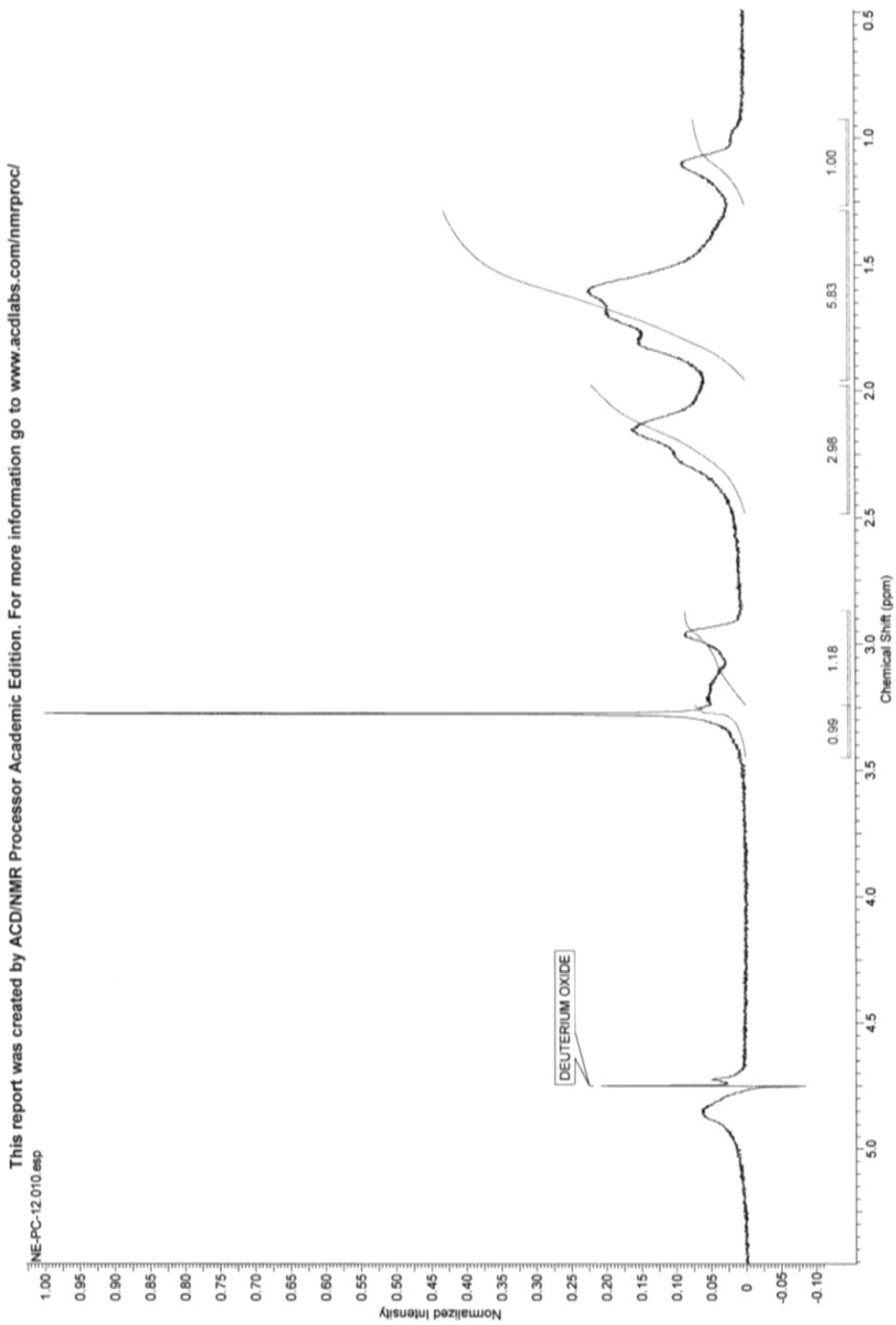


Abbildung 135 NMR-Spektrum des des Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid-Acrylamid

8. Anhang

8.1 NMR-Spektren

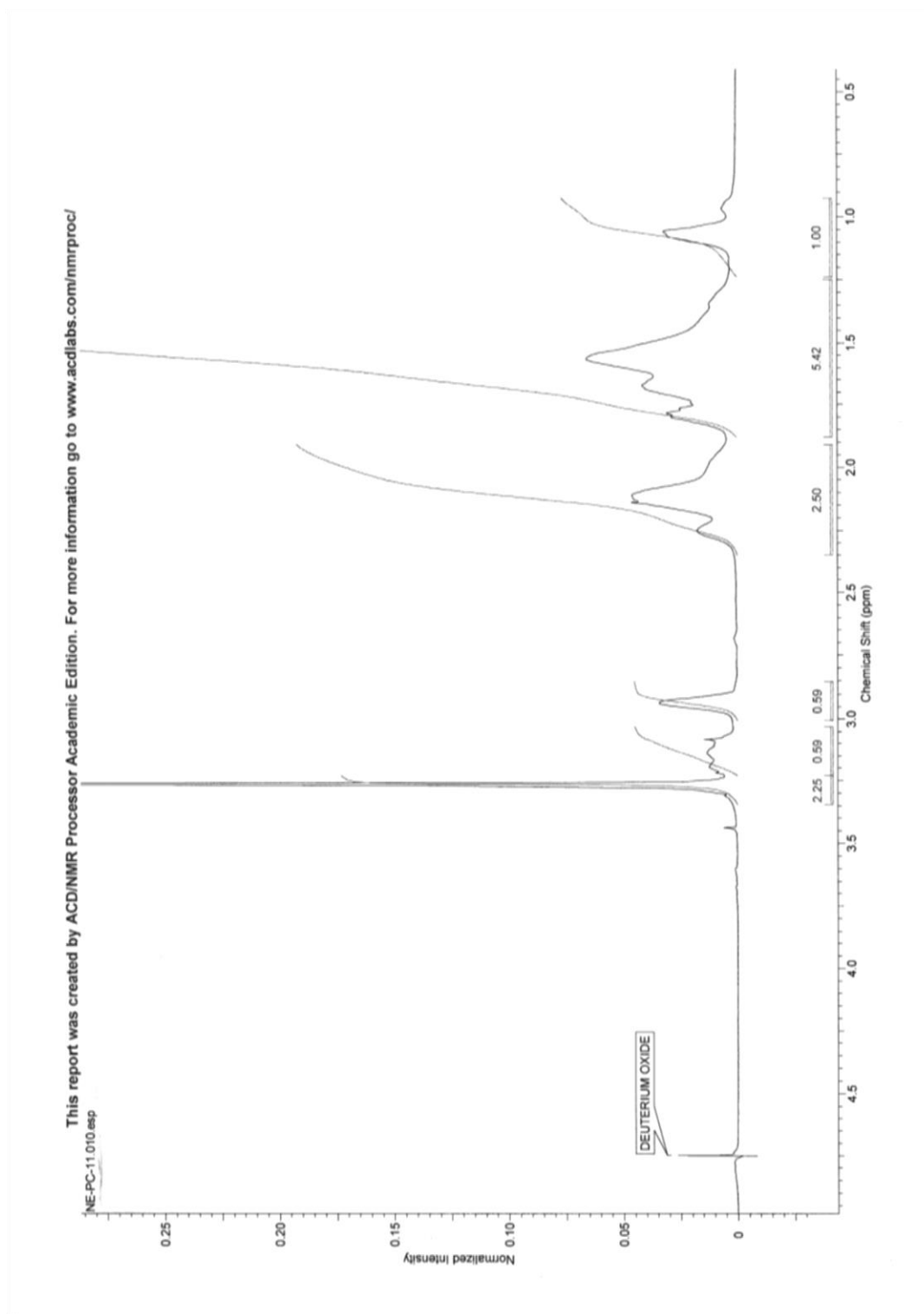


Abbildung 136 NMR-Spektrum des des Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid-Acrylamid

8 Anhang
8.1 NMR-Spektren

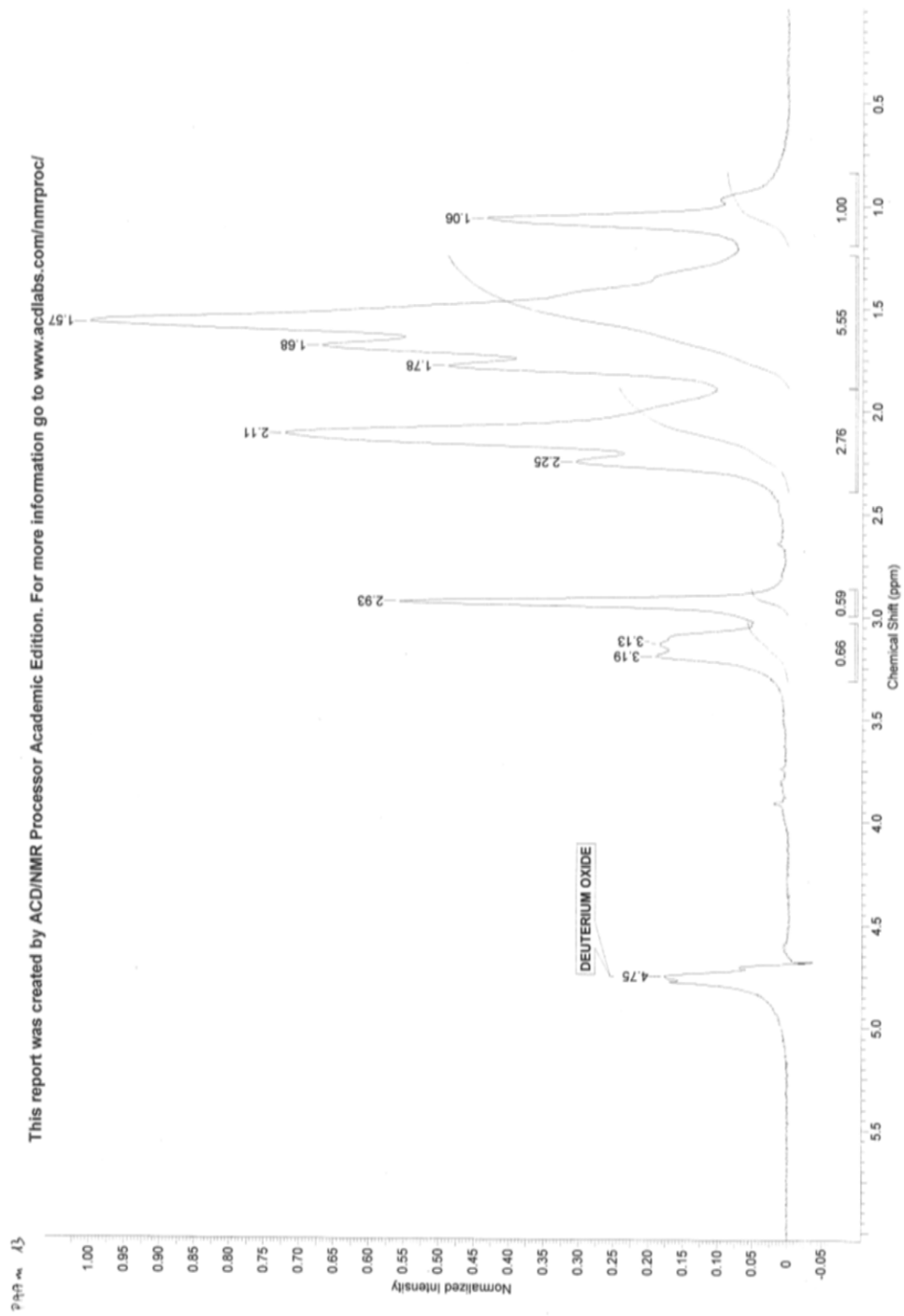


Abbildung 137 NMR-Spektrum des des Poly-N-(3-Aminopropyl)methacrylamid-Acrylamid

8. Anhang

8.2 Elektronenmikroskopie

8.2 Elektronenmikroskopie

8.2.1.1 REM-Aufnahmen – ohne Tensid als Additiv zur Membranbildung aus PAAm

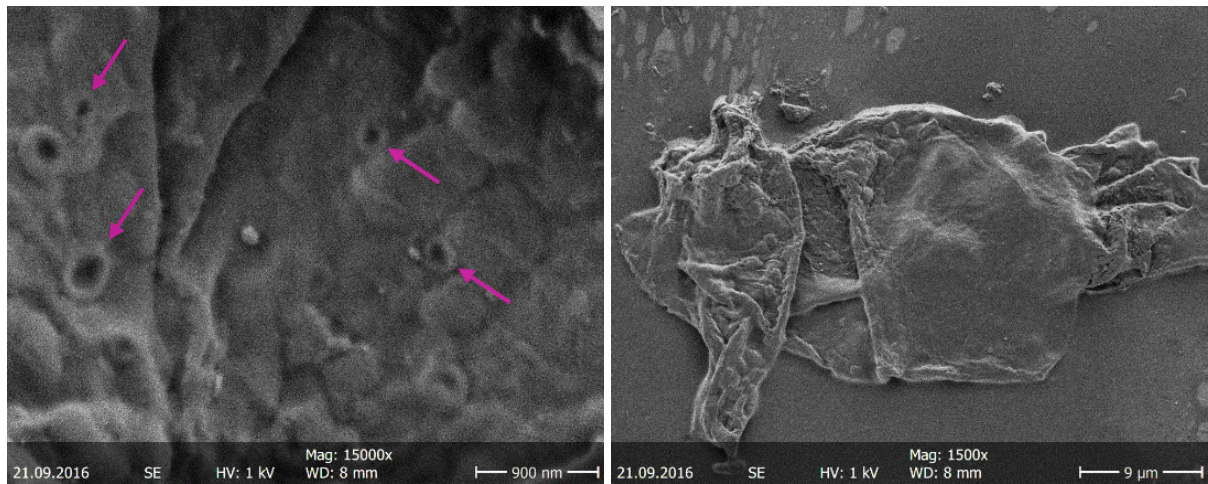


Abbildung 138 Poren in der Membran (links, durch Pfeile markiert, 15.000-fache Vergrößerung)
Membranschichten einer getrockneten Kapsel (rechts, 1.500-fache Vergrößerung)

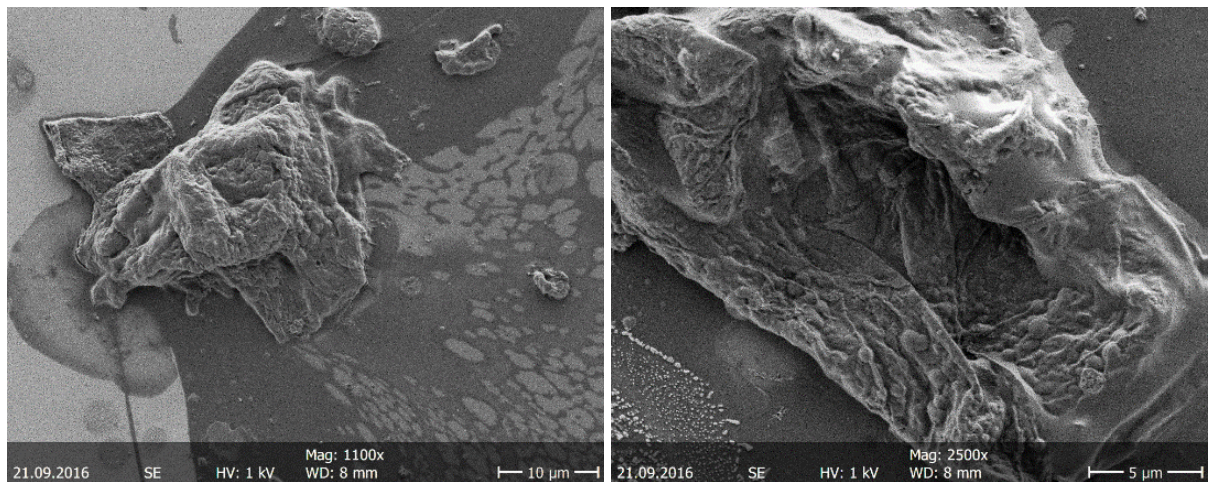


Abbildung 139 gefaltete PAAm-Membran mit Öltropfen und Dehnungsstreifen

8 Anhang

8.2 Elektronenmikroskopie

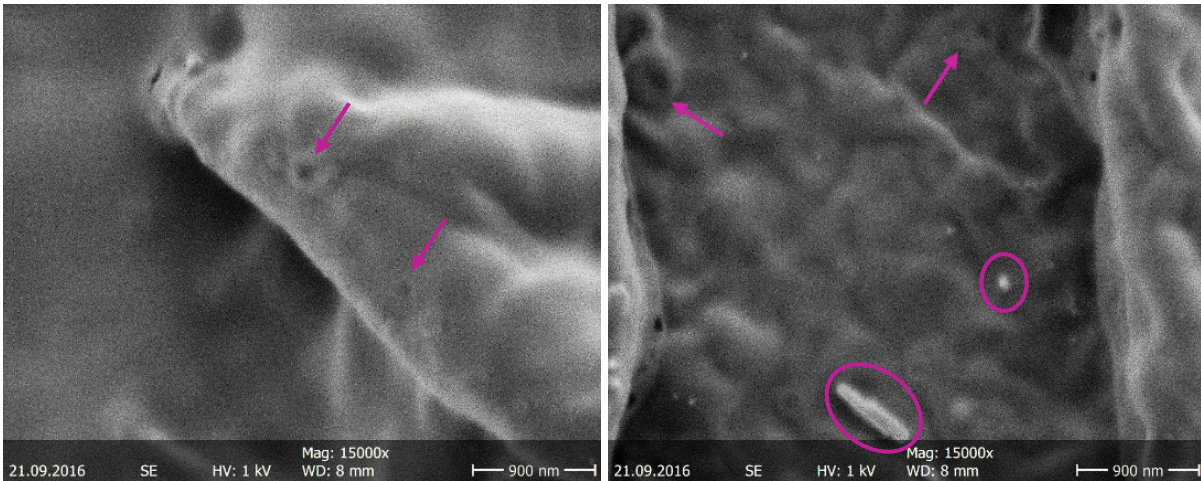


Abbildung 140 Poren in der Membran (durch Pfeile markiert), Sebacinsäuredichlorid ausgefallen zu Sebacinsäure (rechts, eingerahmt)

8.2.1.2 REM-Aufnahmen – mit CTAB als Additiv zur Membranbildung aus PAAM

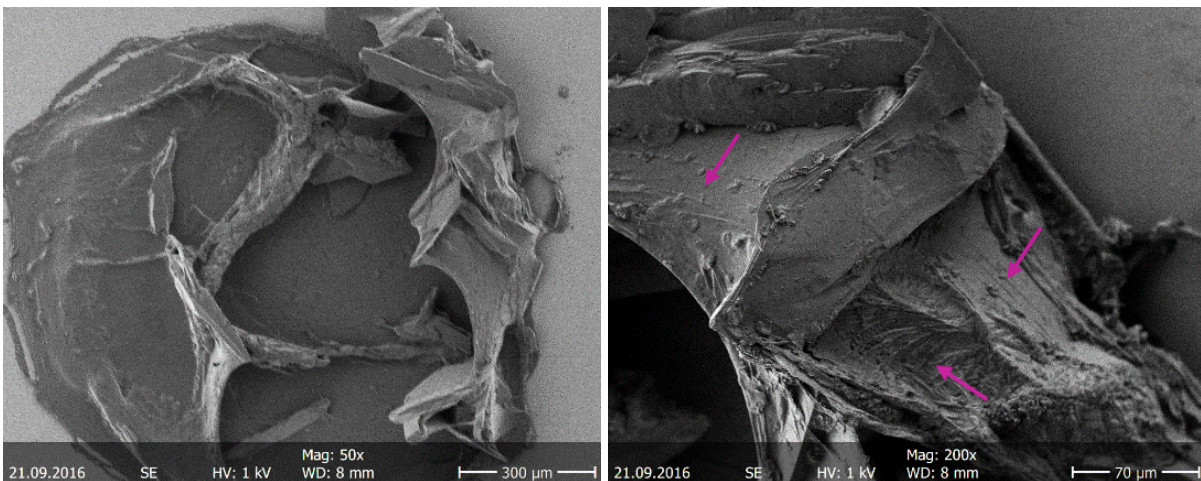


Abbildung 141 Dehnungsstreifen (durch Pfeile markiert) und Membranfalten/-kanten

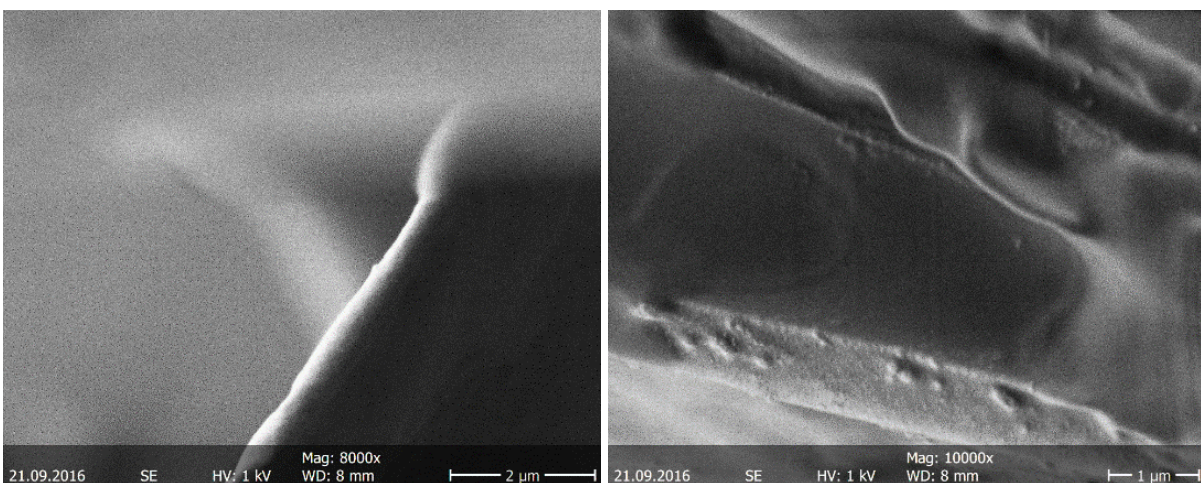


Abbildung 142 Falten und homogene Oberfläche der PAAM-Membran

8. Anhang

8.2 Elektronenmikroskopie

8.2.1.3 REM-Aufnahmen – mit DTAB als Additiv zur Membranbildung aus PAAm

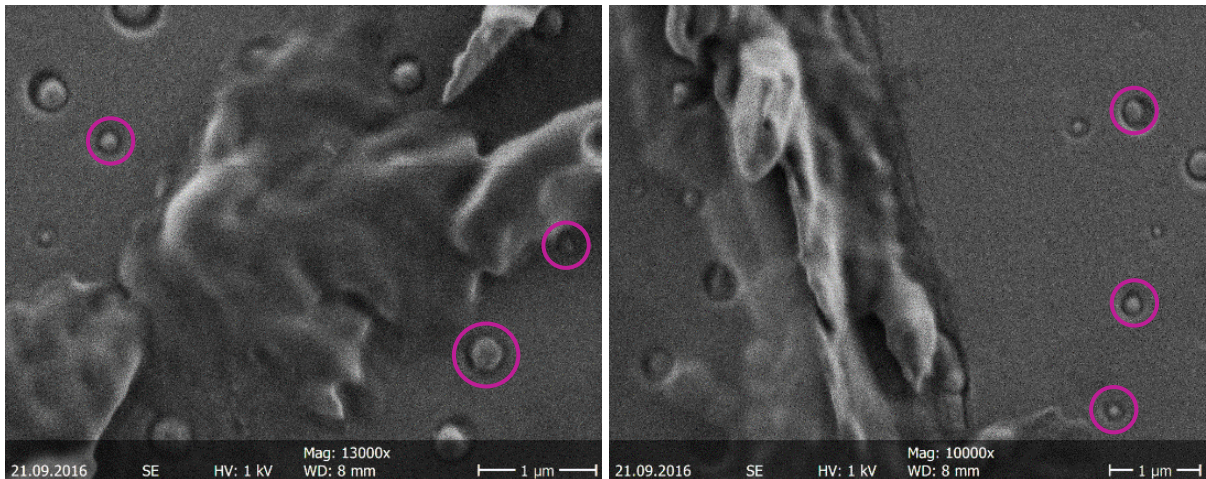


Abbildung 143 inhomogene Membran mit DTAB, verbliebene Öltröpfchen (eingerahmt)

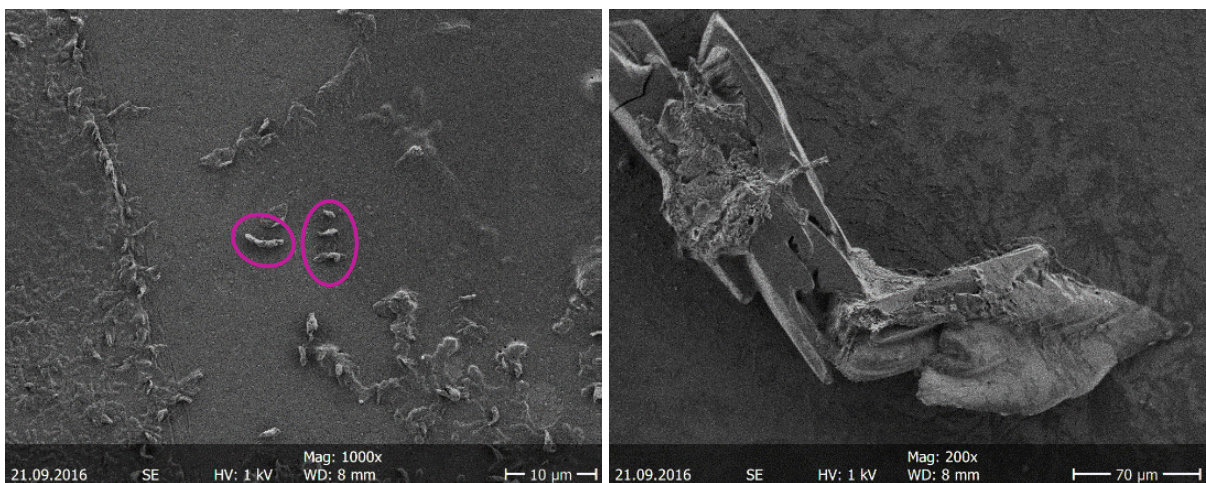


Abbildung 144 Sebacinsäure ausgefallen (eingerahmt, rechts: ein großes Stück)

8.2.1.4 TEM-Aufnahmen – ohne Tensid als Additiv zur Membranbildung aus PAAm

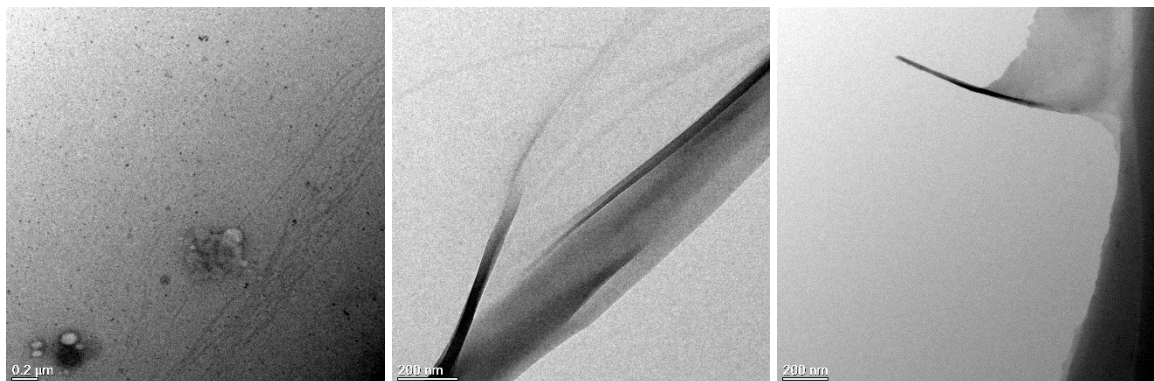


Abbildung 145 PAAm-Membran ohne Tensid als Additiv zur Phasengrenzflächenvernetzung, Skala: 200 nm (bei allen Bildern)

8 Anhang

8.2 Elektronenmikroskopie

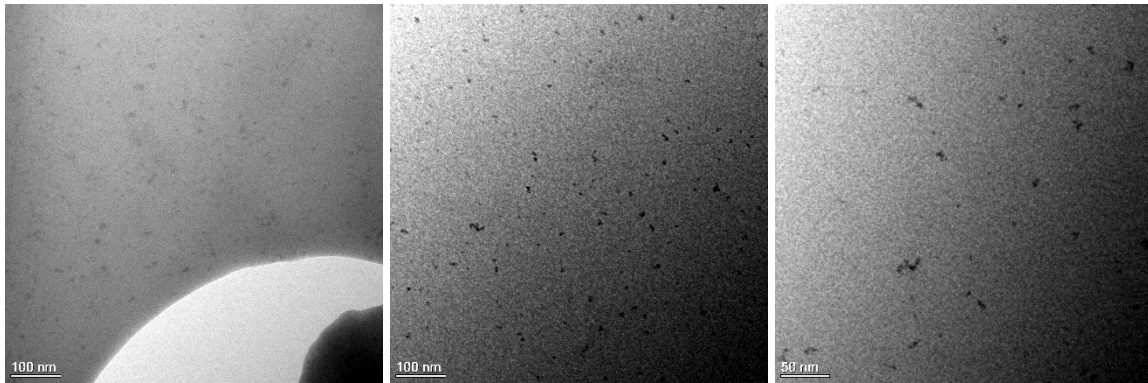


Abbildung 146 PAAM-Membran ohne Tensid als Additiv zur Phasengrenzflächenvernetzung, Skala: 100 nm (links), 100 nm (Mitte), 50 nm (rechts)

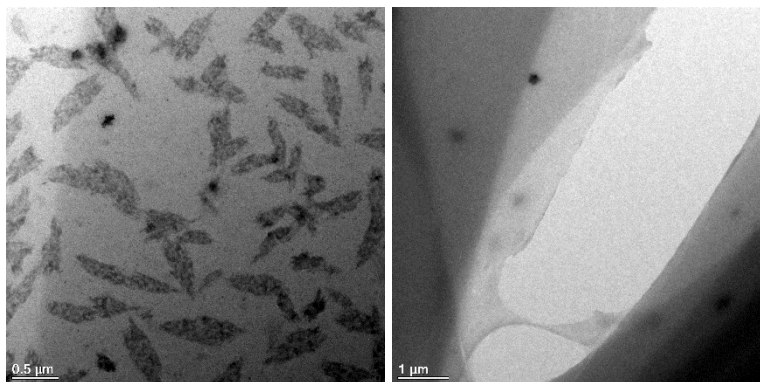


Abbildung 147 PAAM-Membran ohne Tensid als Additiv zur Phasengrenzflächenvernetzung, Skala: 500 nm (links), 1 μm (rechts)

8.2.1.5 TEM-Aufnahmen – mit CTAB als Additiv zur Membranbildung aus PAAM

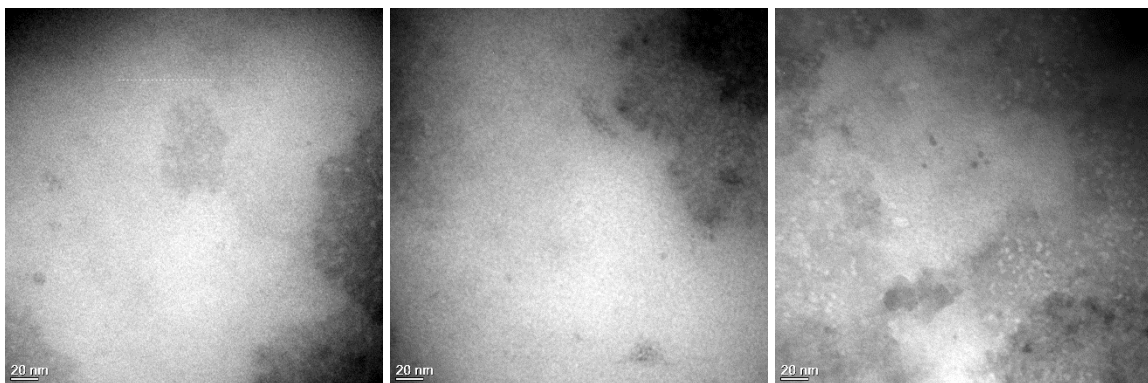


Abbildung 148 PAAM-Membran mit CTAB als Additiv zur Phasengrenzflächenvernetzung, Skala: 20 nm (bei allen Bildern)

8. Anhang

8.2 Elektronenmikroskopie

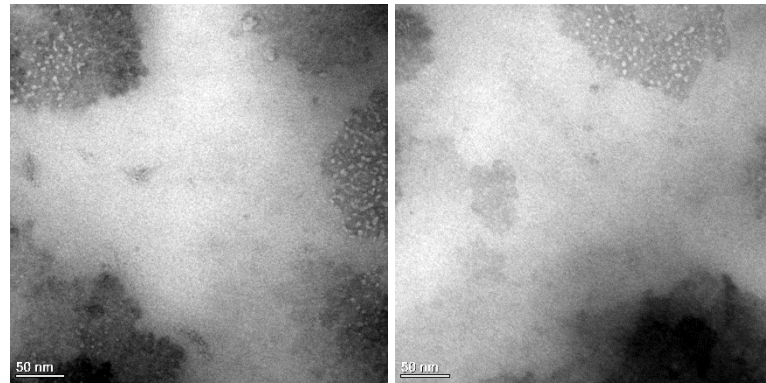


Abbildung 149 PAAM-Membran mit CTAB als Additiv zur Phasengrenzflächenvernetzung, Skala: 50 nm (bei allen Bildern)



Abbildung 150 PAAM-Membran mit CTAB als Additiv zur Phasengrenzflächenvernetzung, Skala: 100 nm (bei allen Bildern)

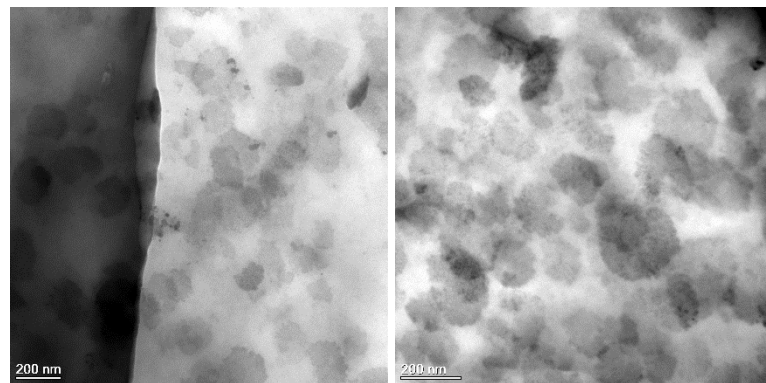


Abbildung 151 PAAM-Membran mit CTAB als Additiv zur Phasengrenzflächenvernetzung, Skala: 200 nm (bei allen Bildern)

8.2.1.6 AFM-Aufnahmen

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: *atomic force microscopy*, *AFM*) funktioniert nach einem ähnlichen Prinzip wie die ihr zugrunde liegende Rastertunnelmikroskopie (engl.: *scanning tunneling microscopy*, *STM*) und bietet die höchste Auflösung aller mikroskopischen Methoden. Gerd Binnig und Heinrich Rohrer haben die STM im Jahr 1981 entwickelt und

8 Anhang

8.2 Elektronenmikroskopie

dabei mit wenig Aufwand die Abbildung des atomaren Aufbaus von Materie ermöglicht.^[162] Sie erhielten 1986 den Nobelpreis für diese Entwicklung.

Das AFM setzt zur Visualisierung von Oberflächenstrukturen eine sehr feine, nur wenige Nanometer große Sensorpitze aus Silizium oder Siliziumnitrid ein, die an einer Blattfeder (engl.: *cantilever*) befestigt ist und die Probe berührt. Die Siliziumnadel fährt entlang einer vorgegebenen Feldgröße die Oberfläche der zu untersuchenden Probe ab und „rastert“ bzw. tastet dabei die Oberflächenstruktur mit ihren Höhen und Vertiefungen auf bis zu 0,1 nm genau ab. Die Siliziumspitze drückt dabei mit einer Kraft im pN- bis nN-Bereich auf die Probenstruktur. Die federnden Auf- und Abbewegungen der Nadel werden mithilfe einer aufgesetzten Tunnelspitze kapazitiv aufgezeichnet. Auf diese Weise entsteht durch das punktweise Aufnehmen der Auslenkungen bzw. Kräfte ein topologisches Oberflächenprofil. Das Kräfteprofil der Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Oberfläche entspricht in erster Näherung dem Lennard-Jones-Potenzial. Die Sensorpitze wird zunächst durch van-der-Waals-Kräfte an die Probe angezogen und durchläuft bei weiterer Annäherung den Gleichgewichtsabstand r_0 . Bei noch weiterer Annäherung befinden sich anziehende und abstoßende Kräfte nicht mehr im Gleichgewicht und es kommt zu elektrostatischen Abstoßungen nach dem PAULI-Verbot.

Der Nachweis der Sensorbewegung kann auch optisch über Laserstrahlvorrichtungen erfolgen. Dazu wird die Reflektion eines Laserstrahls an der sich bewegenden Blattfeder über eine viergeteilte Photodiode detektiert und die Veränderung des Reflektionswinkels ausgewertet, denn es kommt dadurch zu einer Wanderung des Laserlichtflecks auf der Diode.

Die Diodenfelder auf dem Detektor liefern daraufhin verschiedene Signale, deren Abweichung auf zwei Weisen umgerechnet werden kann. Einerseits kann das Differenzsignal direkt in ein Höhensignal umgerechnet werden, wenn die z-Position der Feder konstant bleibt. Andererseits kann ein Rückkopplungsmechanismus zu einer Nachregelung des piezoelektrischen z-Stellelements führen, damit die atomare Auflagekraft und damit der Biegung der Feder konstant bleiben, und daraus die Oberflächeninformation gewonnen werden.

Es resultiert letztlich eine fotografieähnliche optische Darstellung der Oberflächenstruktur in beinahe atomarer Auflösung, die durch den Krümmungsradius der Blattfeder bestimmt wird. Für die Erstellung dieser wurde das Probenmaterial weder mit Substanzen bedampft noch hochenergetischer elektronischer Strahlung ausgesetzt, sodass sie qualitativ unvermindert vorliegt.

8. Anhang

8.3 Entwürfe der Kondensatoren

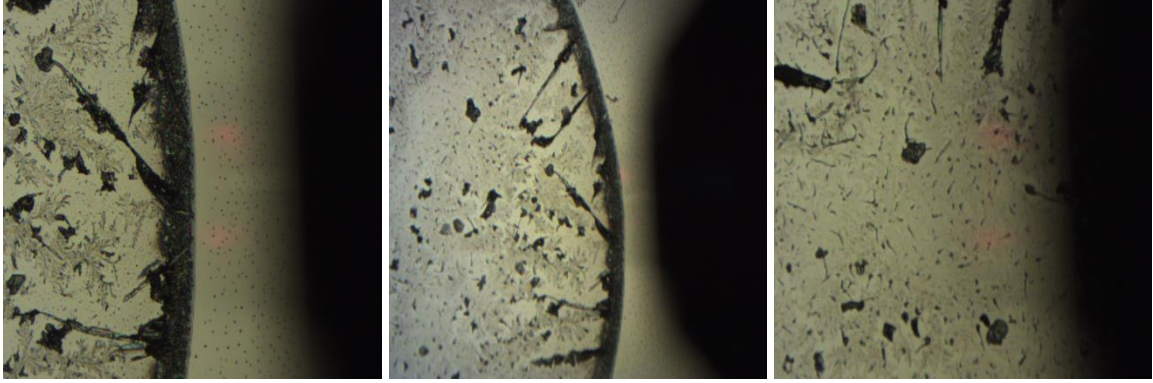


Abbildung 152 links: AFM-Aufnahme vom Kapselrand, $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, Scan-Rate: $\omega = 0,3\ \text{Hz}$,
rechts: AFM-Aufnahme der Kapselmitte, $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, Scan-Rate: $0,5\ \text{Hz}$,
Schichtdicke der Membranprobe auf dem Siliciumwafer: $d = 2,4\ \mu\text{m}$,
Ablagerungen: $h = 80\text{-}130\ \mu\text{m}$, teilweise bis $h = 160\ \mu\text{m}$

8.3 Entwürfe der Kondensatoren

Auf den folgenden Seiten sind die Handskizzen und die technischen Zeichnungen zum Entwurf des Plattenkondensators einsehbar. Die Mechanik- und die Elektronikwerkstätten der Fakultät Chemie der TU Dortmund standen für die detailgetreue Ausarbeitung dieses Kondensators wie auch des Nadelkondensators fortwährend zur Verfügung und sind auf jeden Sonderwunsch eingegangen. Die passgenaue Anfertigung an das *Pendant-Drop-Tensiometer* von dataphysics® und das Bausteinprinzip der Messzellen haben die experimentelle Arbeit sehr erleichtert.

8 Anhang

8.3 Entwürfe der Kondensatoren

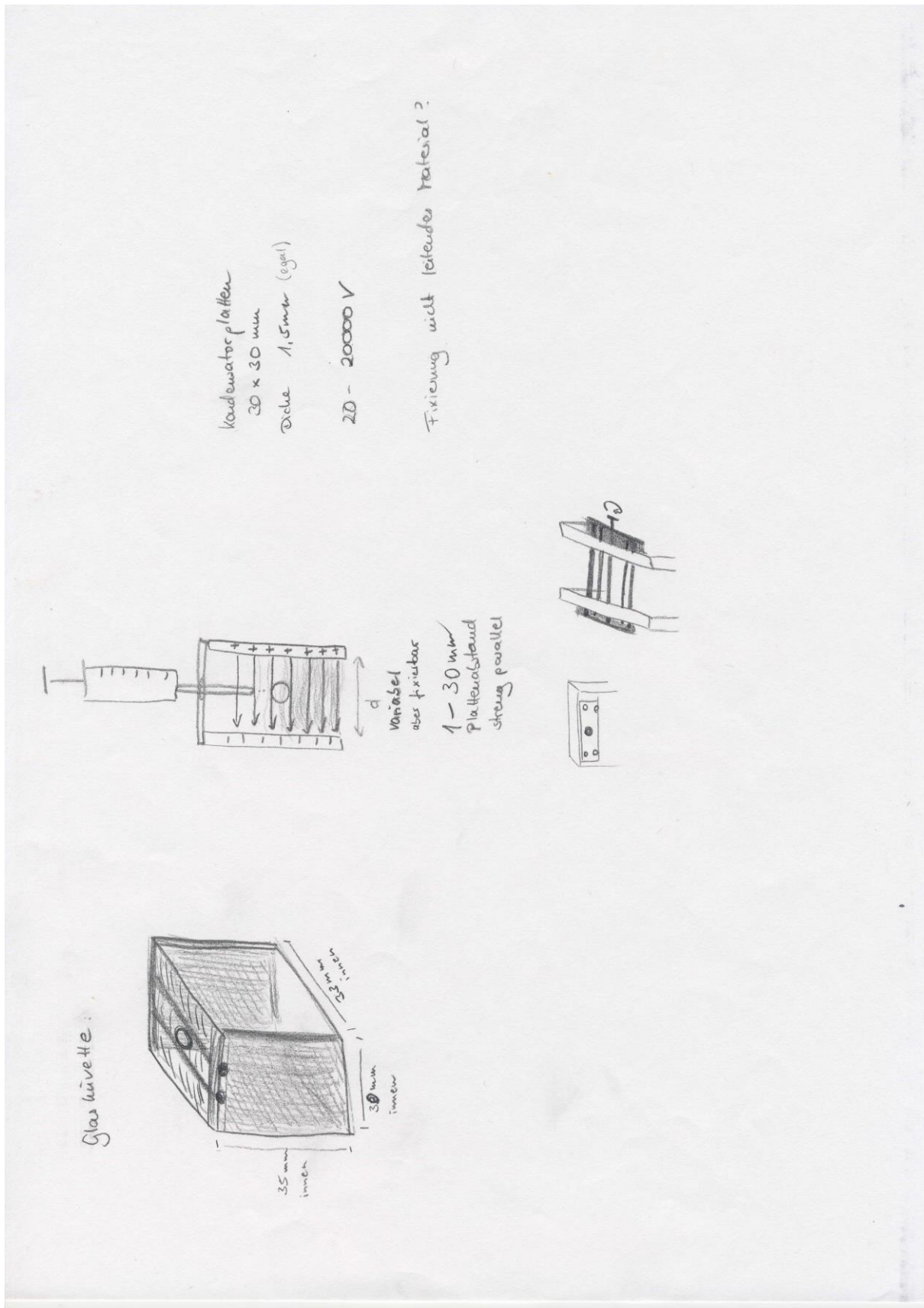


Abbildung 153 erste Handskizzen zur Erstellung des Plattenkondensators für Messungen der hängenden Tropfen/Kapseln in einem homogenen elektrischen Feld

8. Anhang
8.3 Entwürfe der Kondensatoren

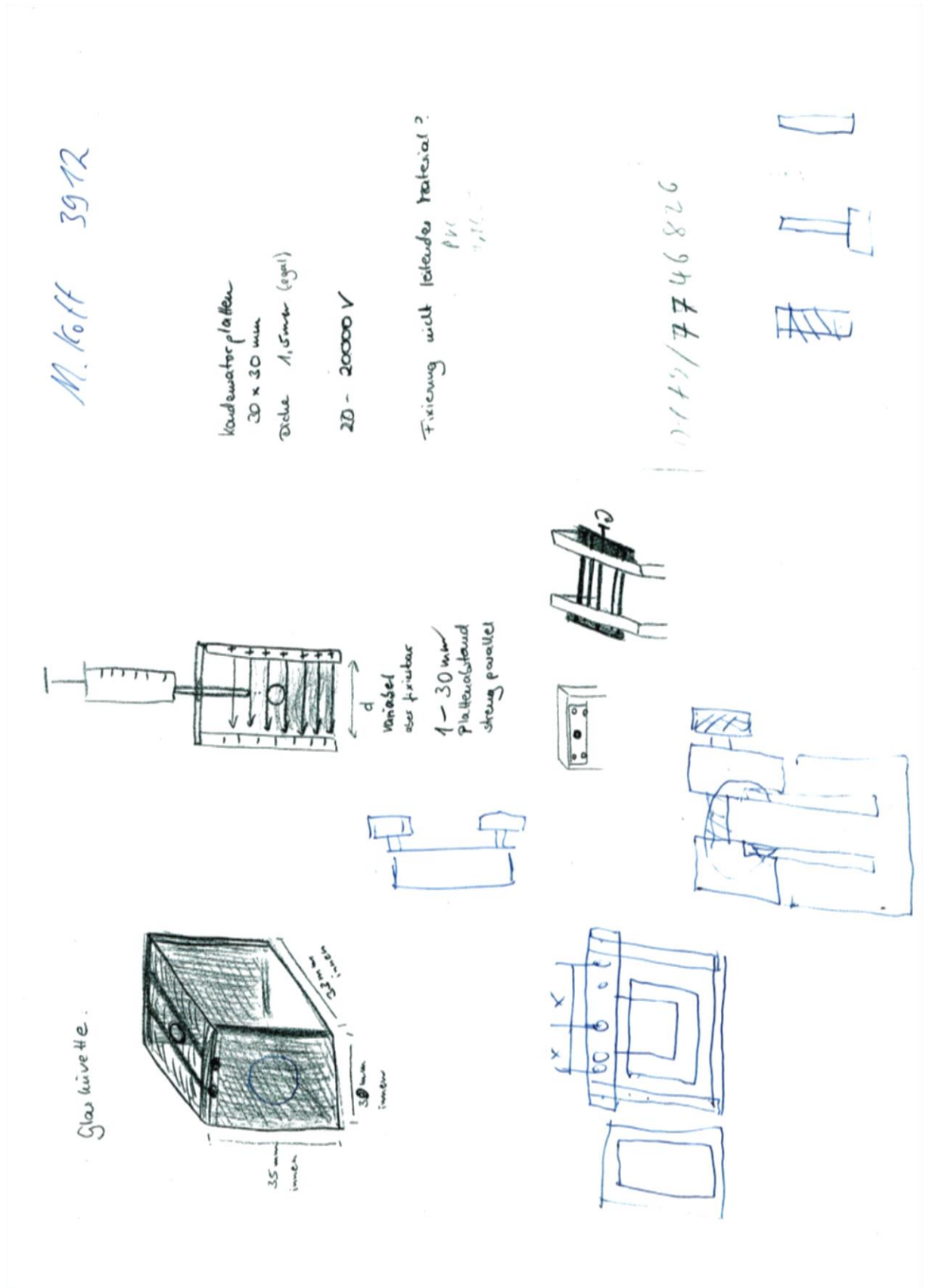


Abbildung 154 ergänzende Handskizzen zur Erstellung des Plattenkondensators

8 Anhang

8.3 Entwürfe der Kondensatoren

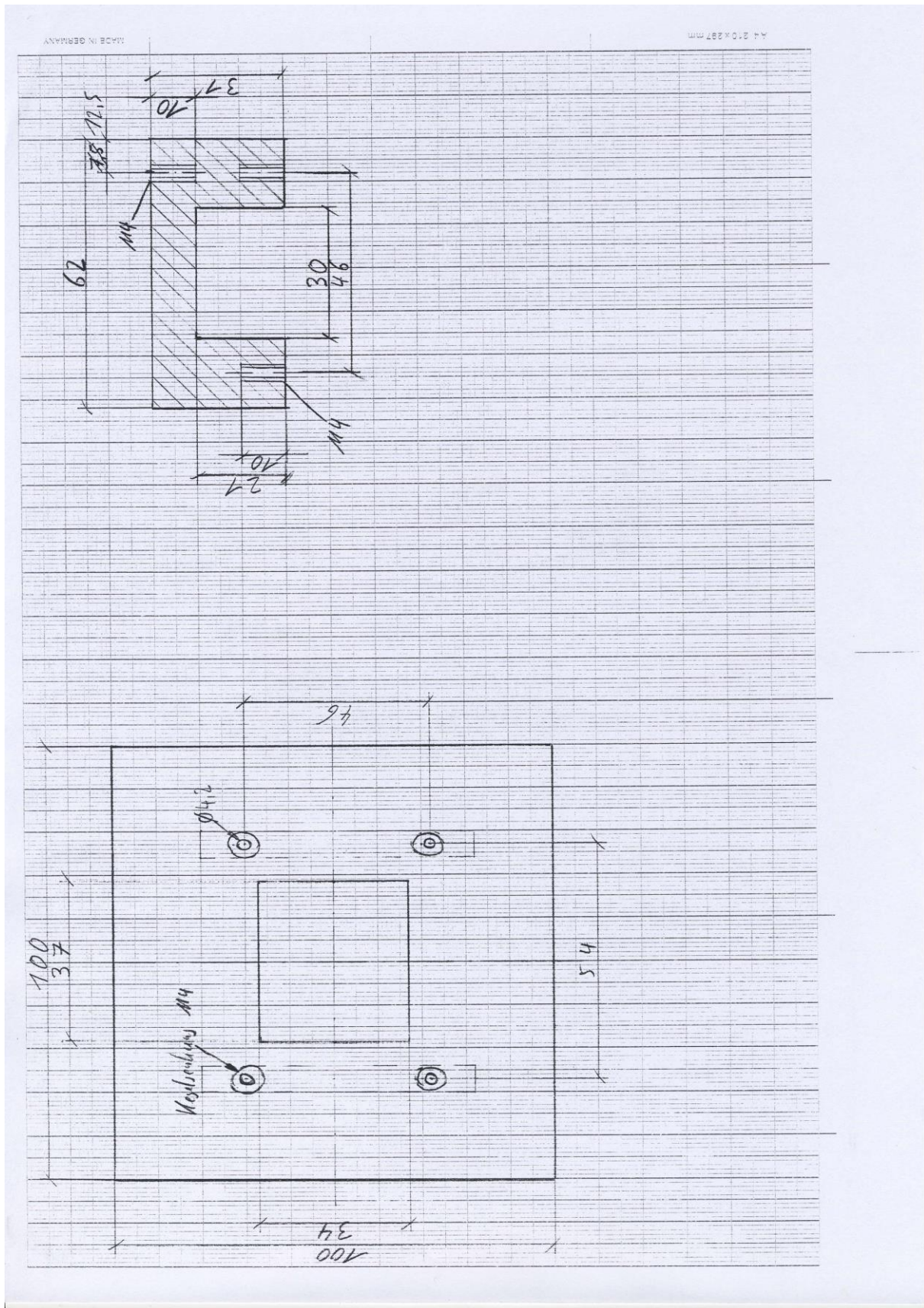


Abbildung 155 Technische Zeichnung der Bodenplatte und der Küvettenausparung des Plattenkondensators auf Grundlage der Handskizzen

8. Anhang

8.3 Entwürfe der Kondensatoren

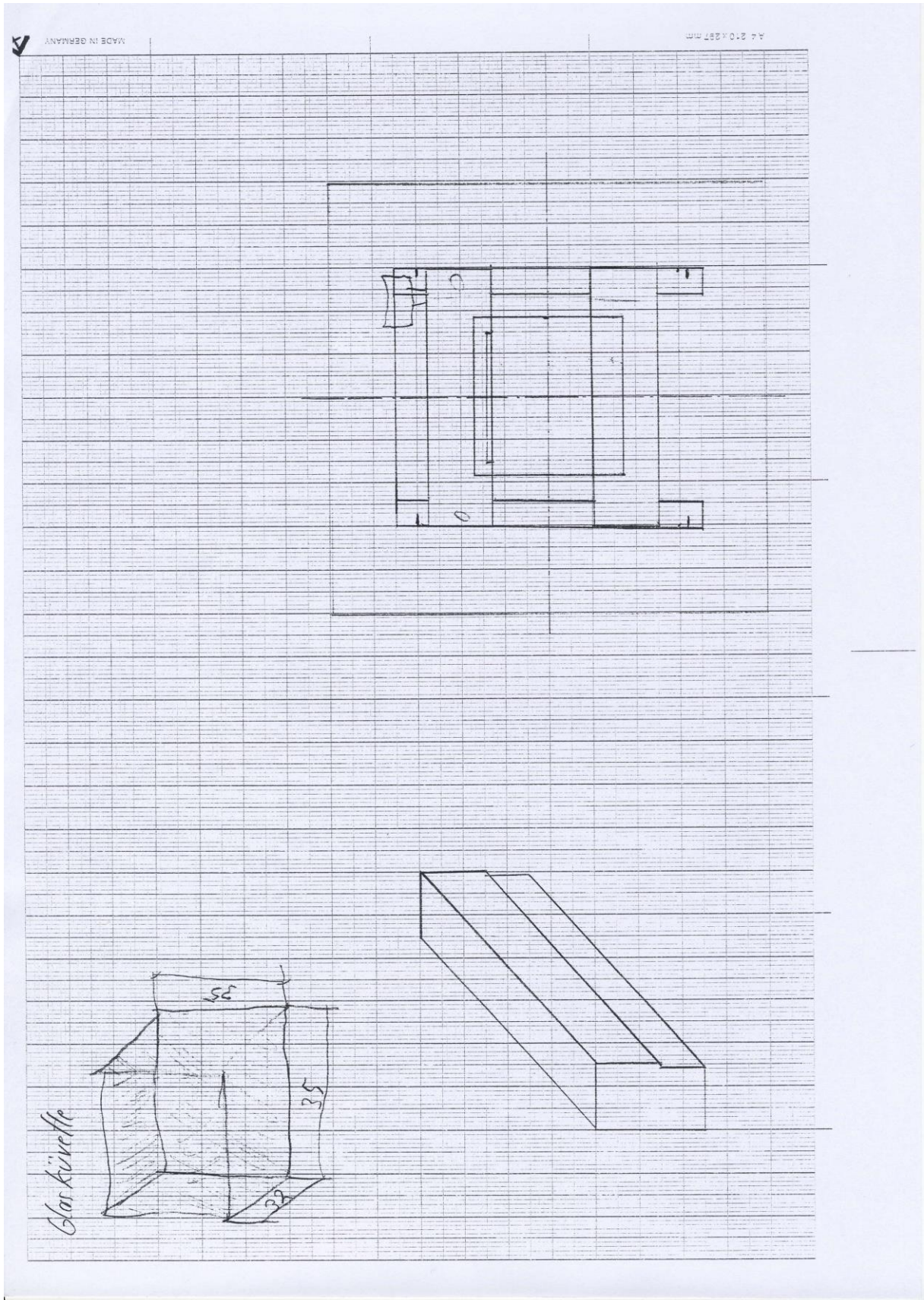


Abbildung 156 Technische Zeichnung der Plattenhalterung und der Küvettenaussparung des Plattenkondensators auf Grundlage der Handskizzen

8 Anhang
8.3 Entwürfe der Kondensatoren

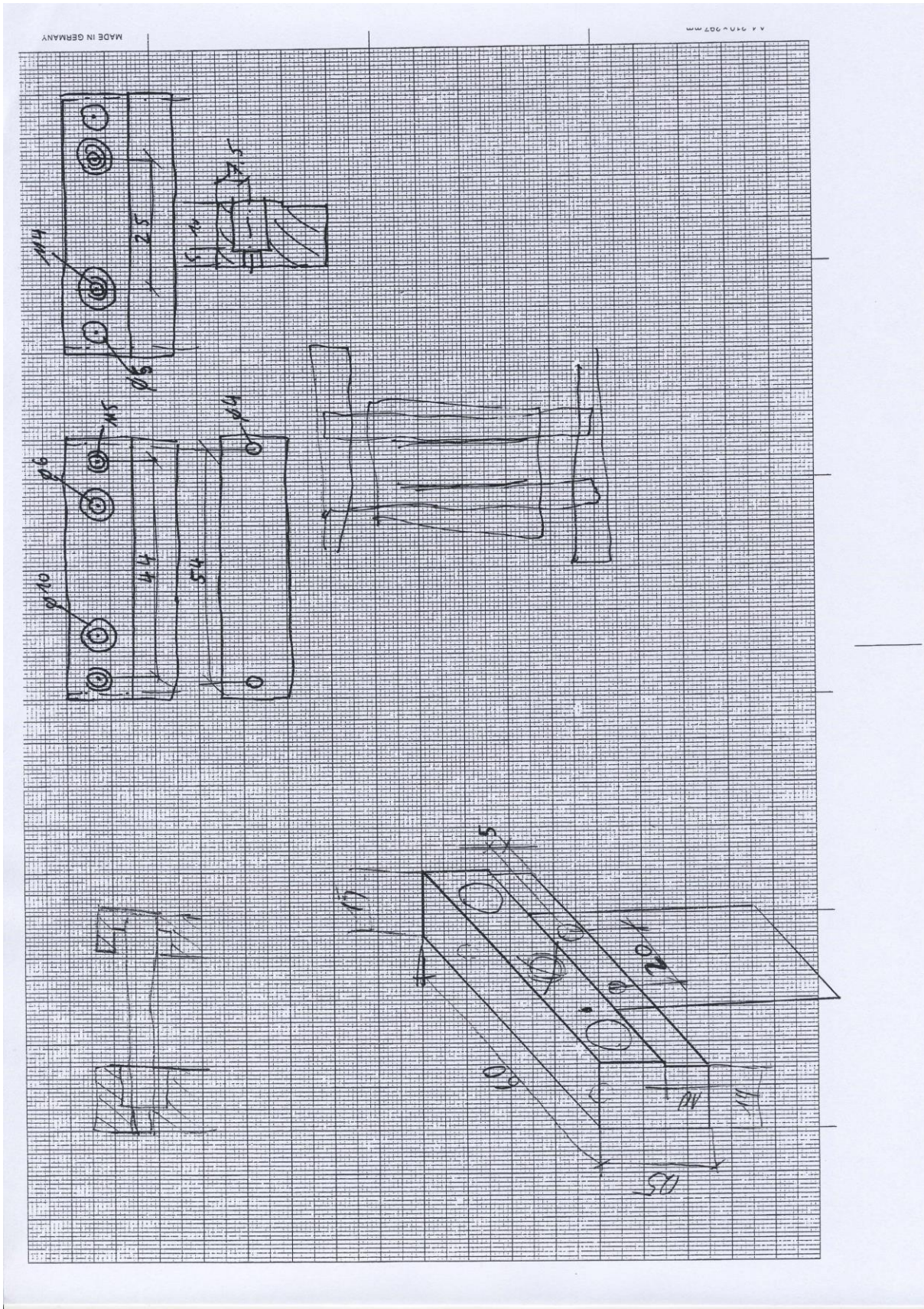


Abbildung 157 Technische Zeichnung einer der zwei Kondensatorplatten des Plattenkondensators mit Stellschraubenvorrichtung auf Grundlage der Handskizzen

8. Anhang

8.3 Entwürfe der Kondensatoren

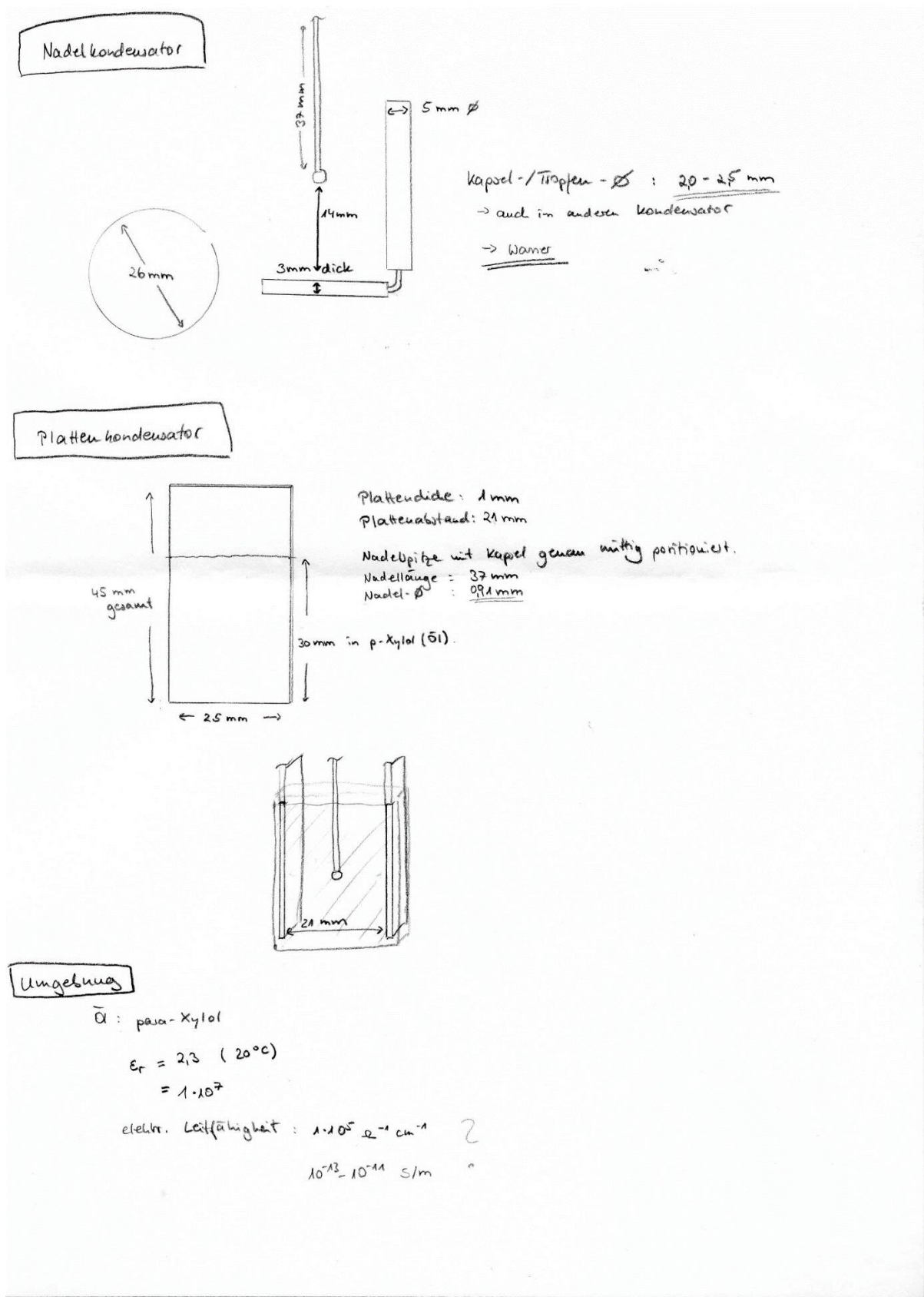


Abbildung 158 Handskizzen beider Kondensatoren zusammengefasst

8 Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4.1.1 Deformation von Wassertropfen im homogenen elektrischen Feld

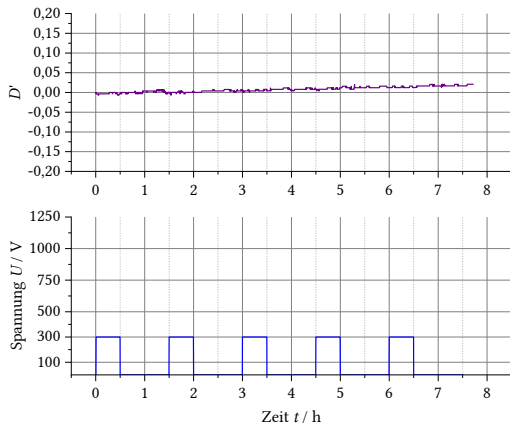


Abbildung 159 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 300 \text{ V}$ (hKWInl300VGr)

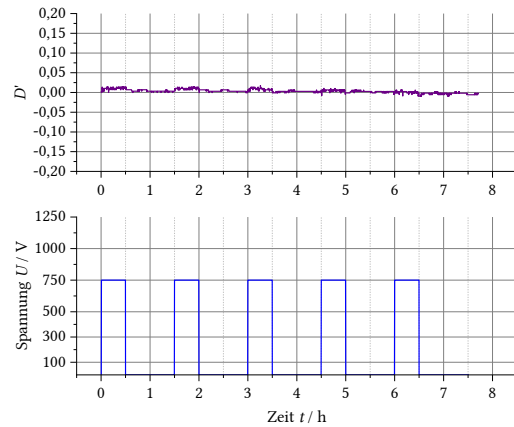


Abbildung 161 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 750 \text{ V}$ (hKWInl750VGr)

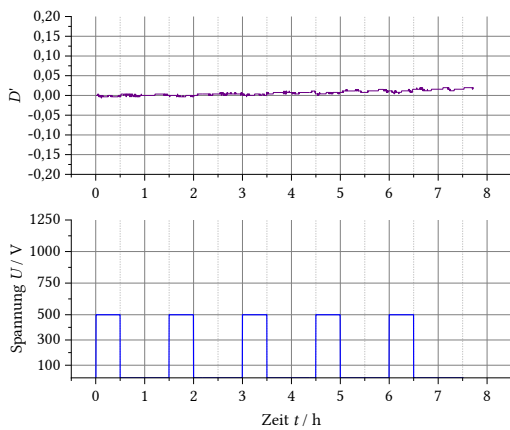


Abbildung 160 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 500 \text{ V}$ (hKWInl500VGr)

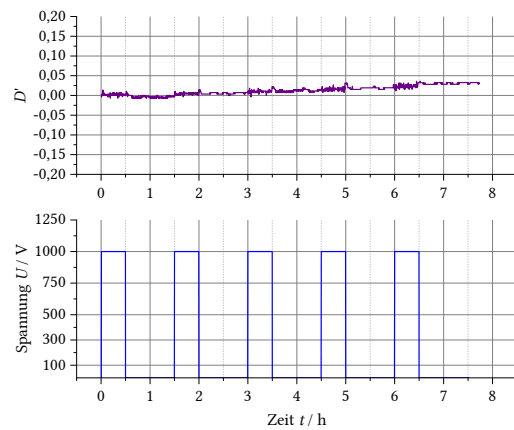


Abbildung 162 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 100 \text{ V}$ (hKWInl1000VGr)

8.4.1.2 Deformation von PAAM-haltigen Wassertropfen im homogenen elektrischen Feld

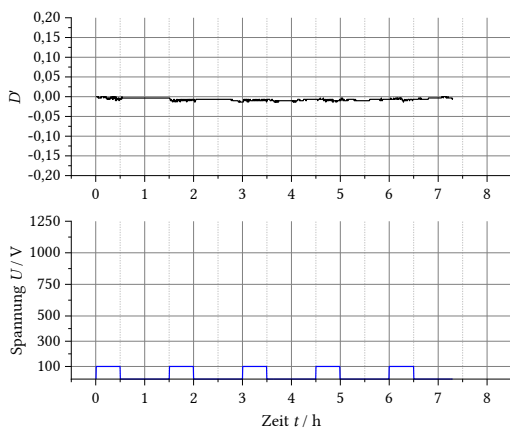


Abbildung 163 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 100 \text{ V}$ (hKoToV100VGr2)

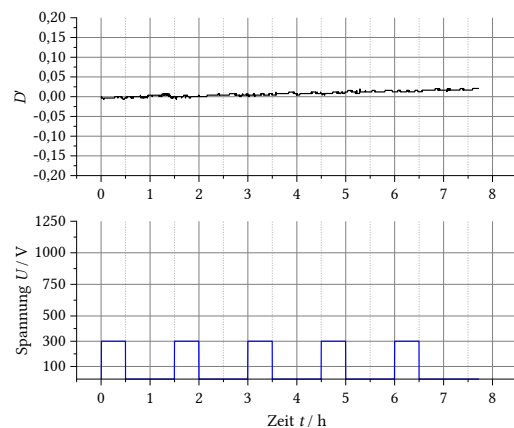


Abbildung 164 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 300 \text{ V}$ (hKoToV300VGr2)

8. Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

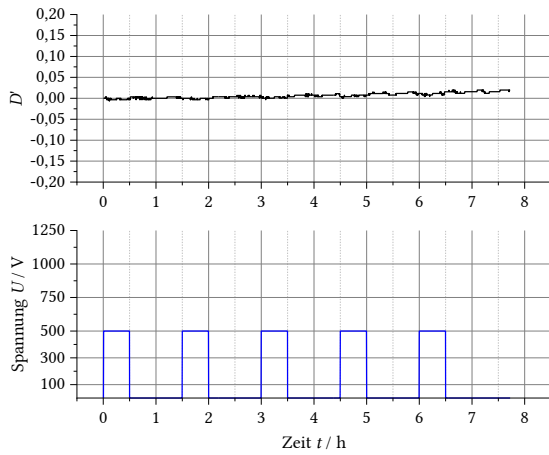


Abbildung 165 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 500$ V (hKoToV500VGr)

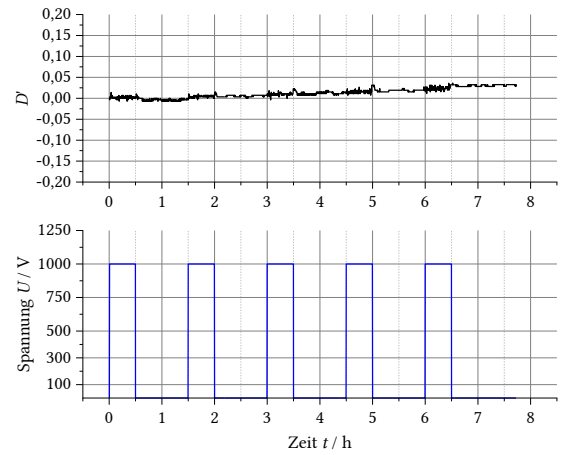


Abbildung 167 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 1000$ V (hKoToV1000VGr)

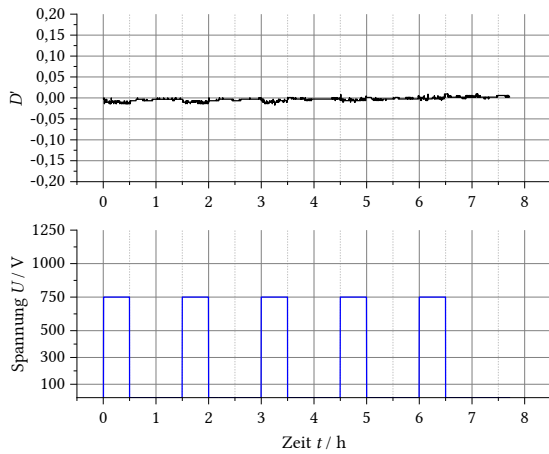


Abbildung 166 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 750$ V (hKoToV750VGr)

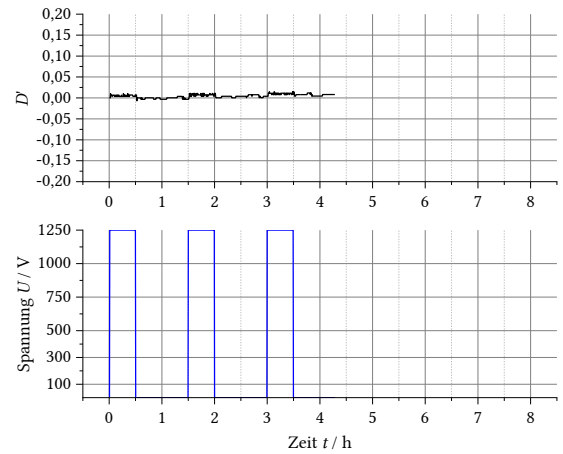


Abbildung 168 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 1250$ V (hKoToV1250VGr)

8.4.1.3 Deformation von CTAB-haltigen Wassertropfen im homogenen elektrischen Feld

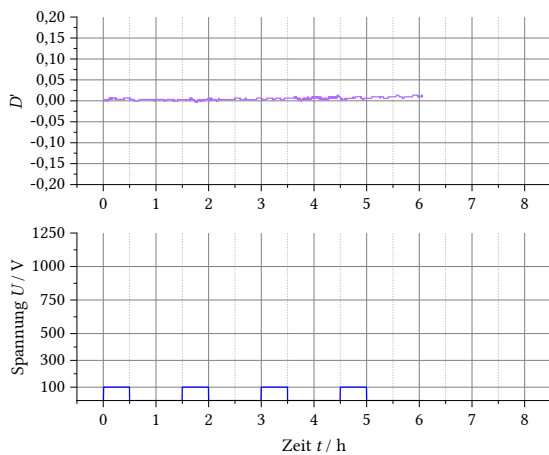


Abbildung 169 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 100$ V (hKmToV100VGr)

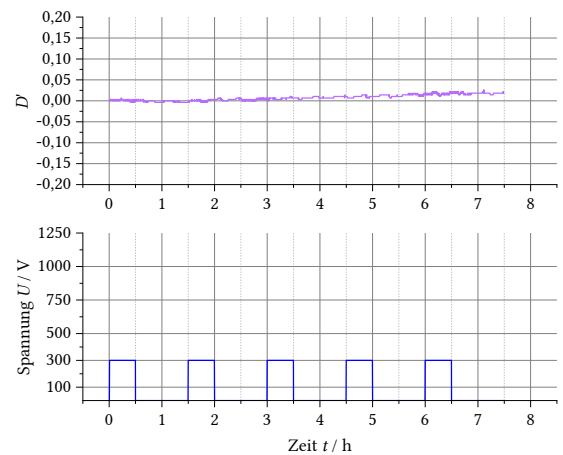


Abbildung 170 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 300$ V (hKmToV300VGr)

8 Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

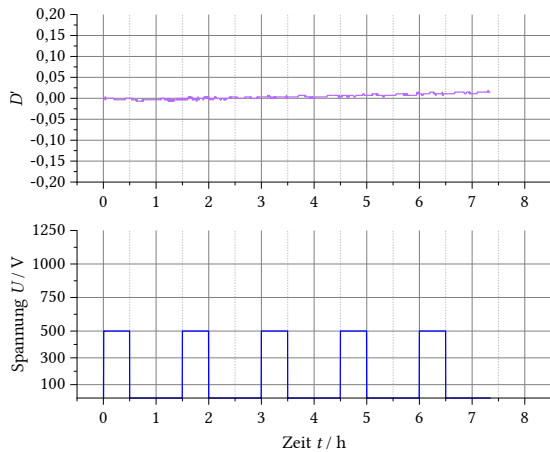


Abbildung 171 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 500$ V (hKmToV500VGr)

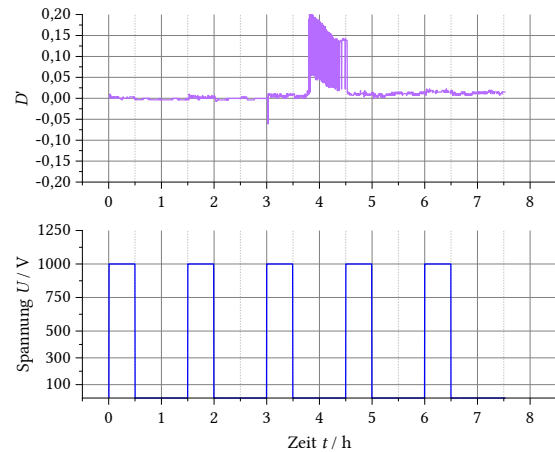


Abbildung 173 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 1000$ V (hKmToV1000VGr)

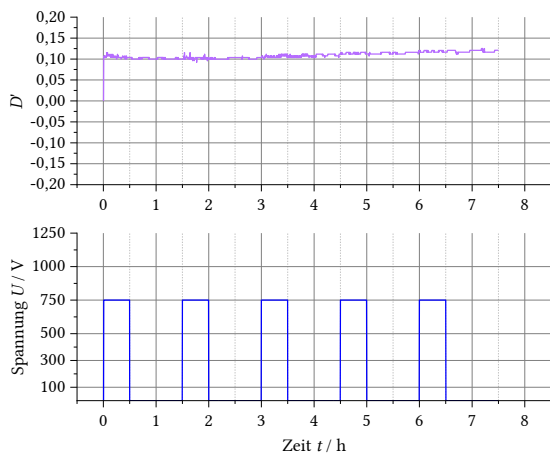


Abbildung 172 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 750$ V (hKmToV750VGr)

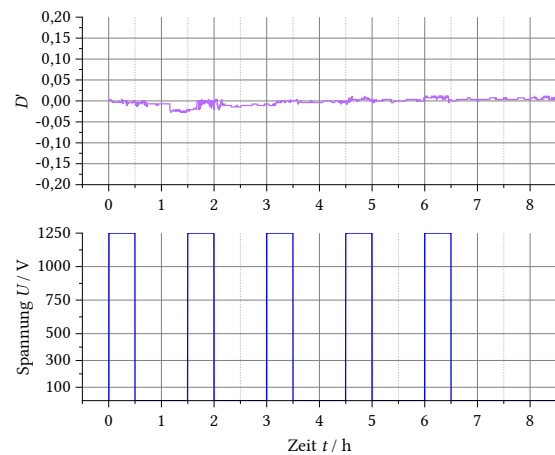


Abbildung 174 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 1250$ V (hKmToV1250VGr)

8.4.1.4 Deformation von PAAm-Kapseln im homogenen elektrischen Feld

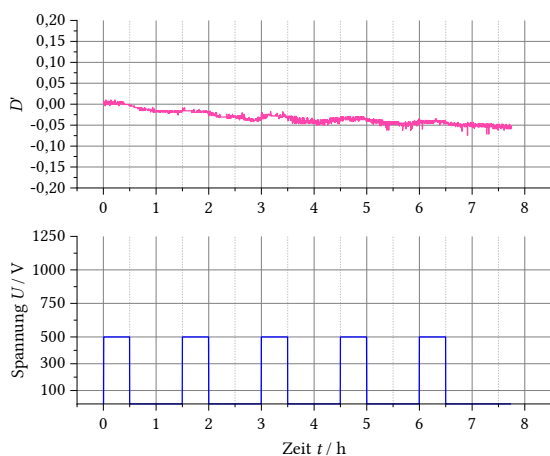


Abbildung 175 Deformation einer PAAm-Kapsel bei $U = 100$ V im homogenen E-Feld (PAAm100V1Gr)

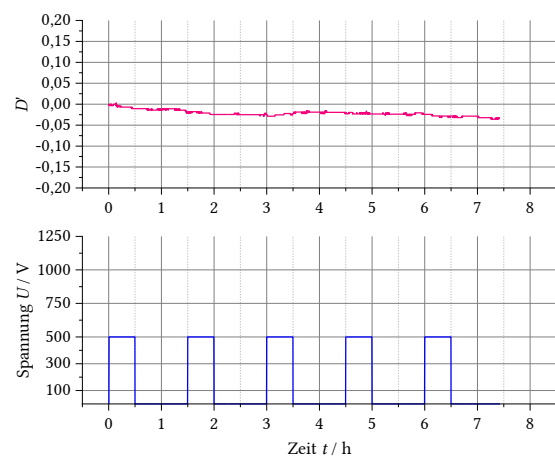


Abbildung 176 Deformation einer PAAm-Kapsel bei $U = 300$ V im homogenen E-Feld (PAAm300V1Gr)

8. Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

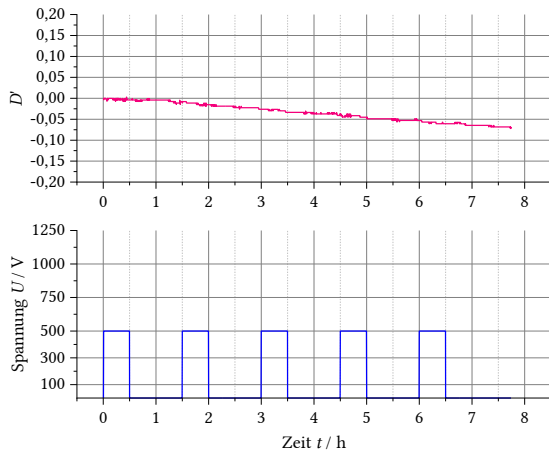


Abbildung 177 Deformation einer PAAm-Kapsel bei $U = 500$ V im homogenen E-Feld (PAAm500V1Gr)

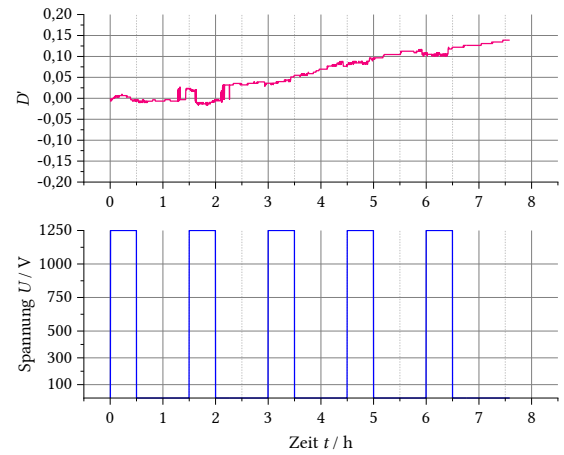


Abbildung 179 Deformation einer PAAm-Kapsel bei $U = 1250$ V im homogenen E-Feld (PAAm1250V2Gr)

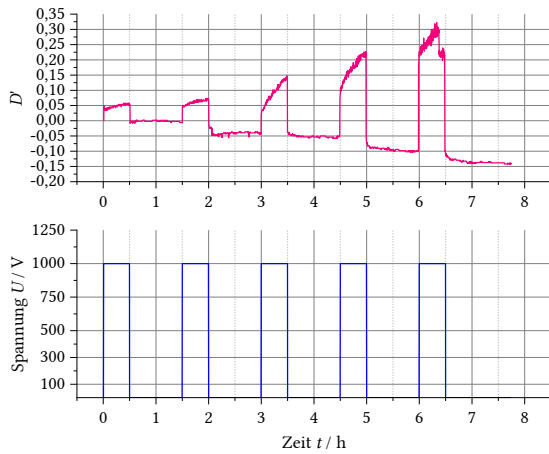


Abbildung 178 Deformation einer PAAm-Kapsel bei $U = 1000$ V im homogenen E-Feld (PAAm1000V1aGr)

8.4.1.5 Deformation von 10%-PAAm-Kapseln im homogenen elektrischen Feld

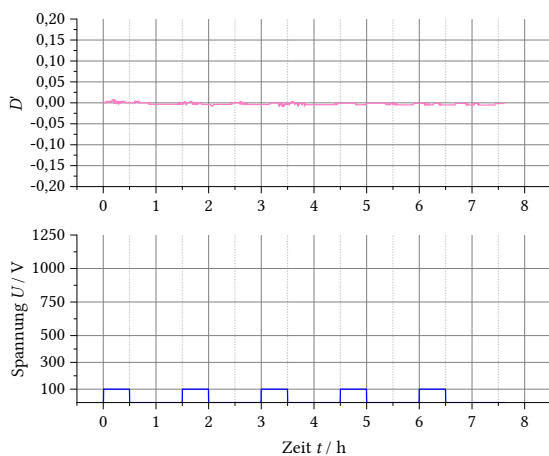


Abbildung 180 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im hom. E-Feld bei $U = 100$ V (Ze100V1Gr)

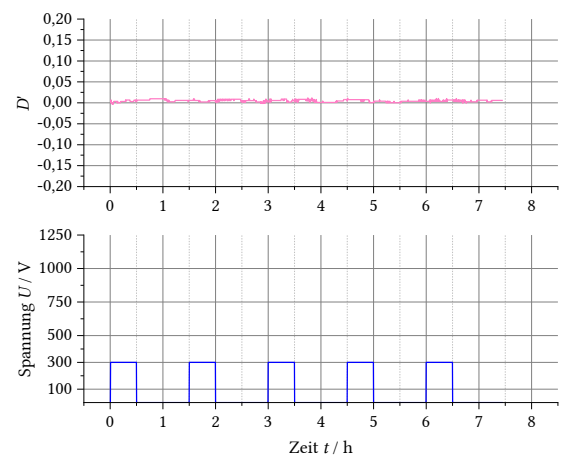


Abbildung 181 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im hom. E-Feld bei $U = 300$ V (Ze300V1Gr)

8 Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

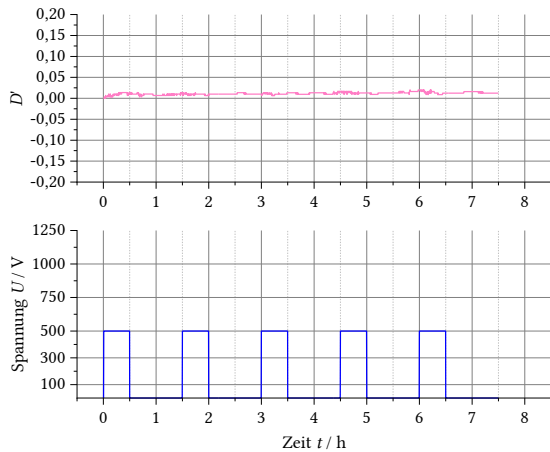


Abbildung 182 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im hom. E-Feld bei $U = 500$ V (Ze500V1Gr)

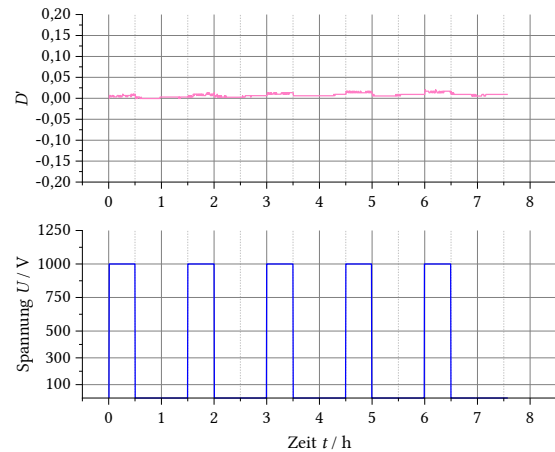


Abbildung 184 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 1000$ V (Ze1000V3Gr)

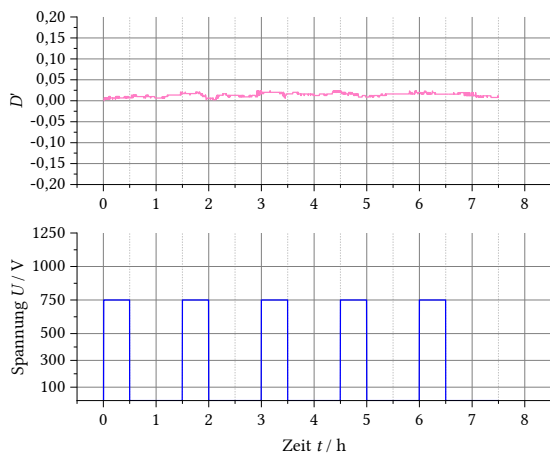


Abbildung 183 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 1000$ V (Ze750V1Gr)

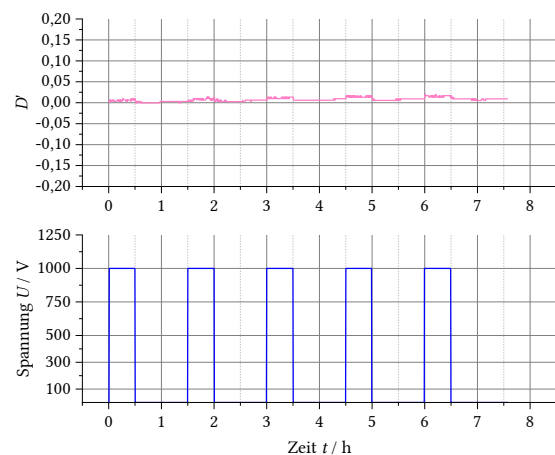


Abbildung 185 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 1000$ V (Ze1000V3Gr)

8.4.1.6 Deformation von nanopartikelhaltigen PAAm-Kapseln im homogenen E-Feld

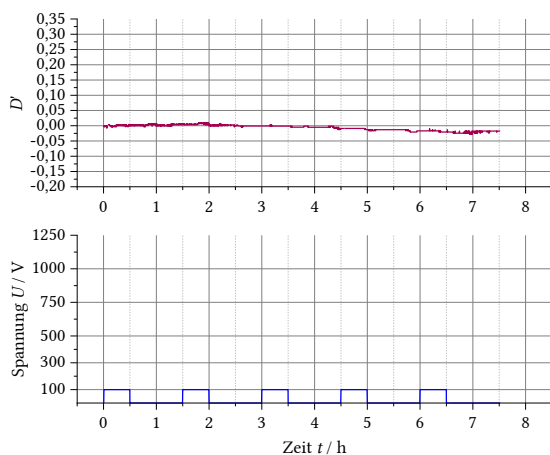


Abbildung 186 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 100$ V (NP100VgespltGraph1)

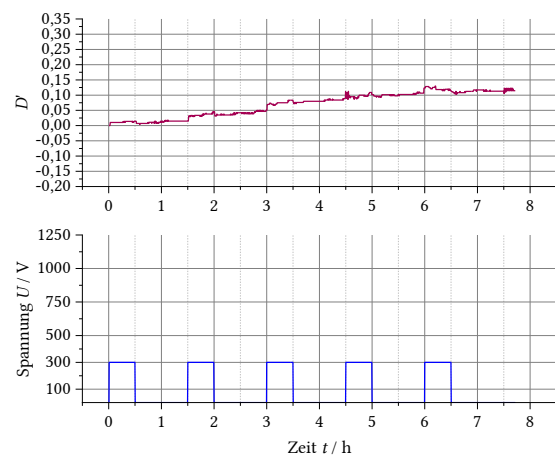


Abbildung 187 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 300$ V (NP300VGraph1)

8. Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

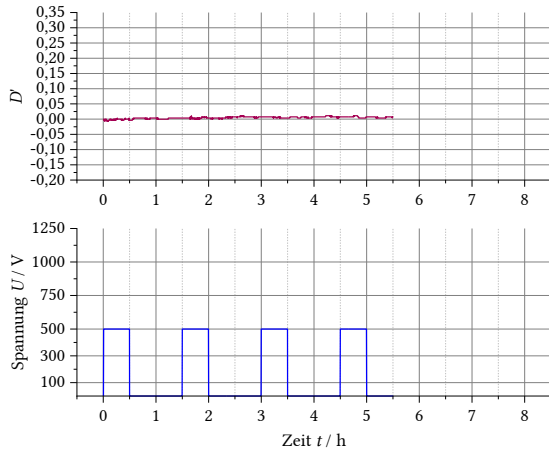


Abbildung 188 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 500$ V (NP500VgespltGraph1)

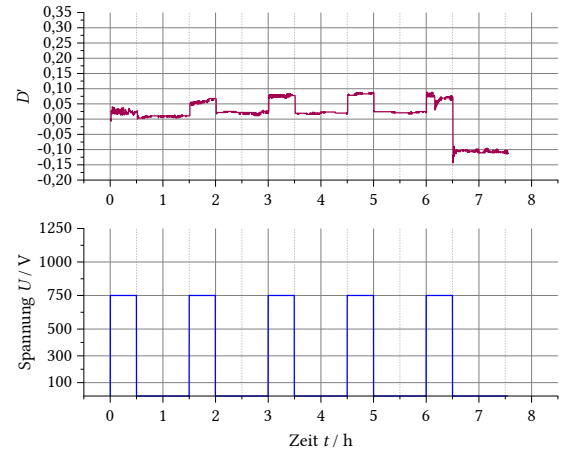


Abbildung 189 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 750$ V (NP750VGraph1)

8.4.1.7 Deformation von PAAm-Kapseln ohne CTAB im homogenen E-Feld

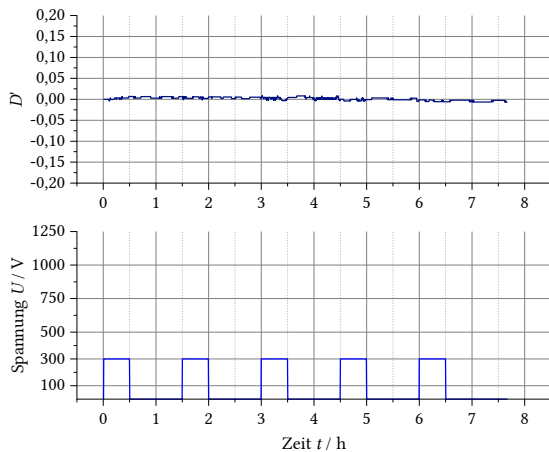


Abbildung 190 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 300$ V (hKoTmV300V1Gr)

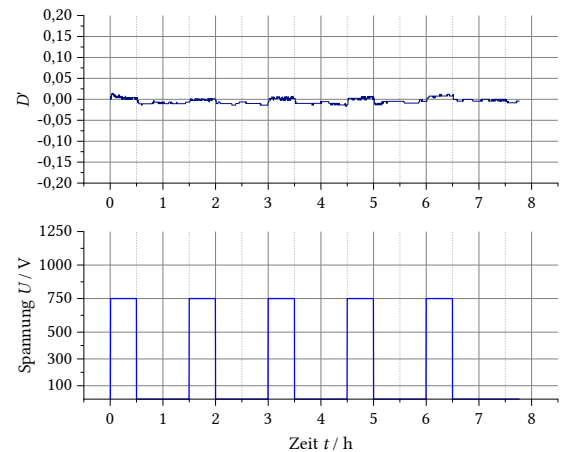


Abbildung 192 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 750$ V (hKoTmV750V11Gr)

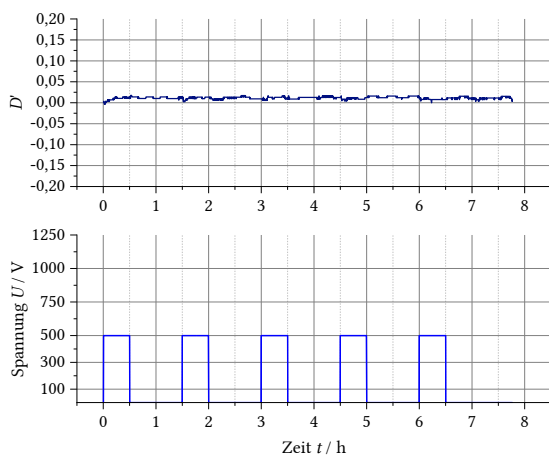


Abbildung 191 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 500$ V (hKoTmV500V1Gr)

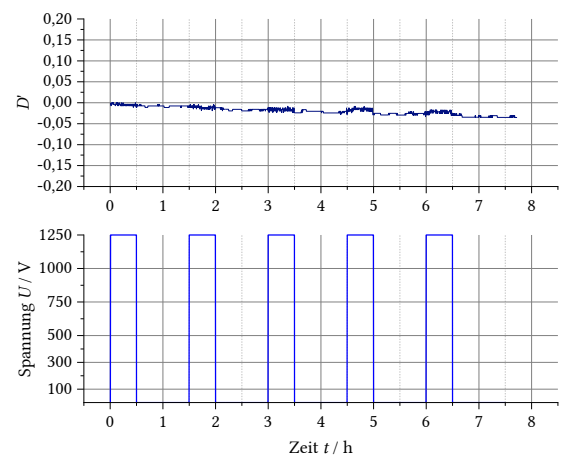


Abbildung 193 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im homogenen E-Feld bei $U = 1250$ V (hKoTmV1250V1Gr)

8 Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4.1.8 Deformation von Wassertropfen im inhomogenen elektrischen Feld

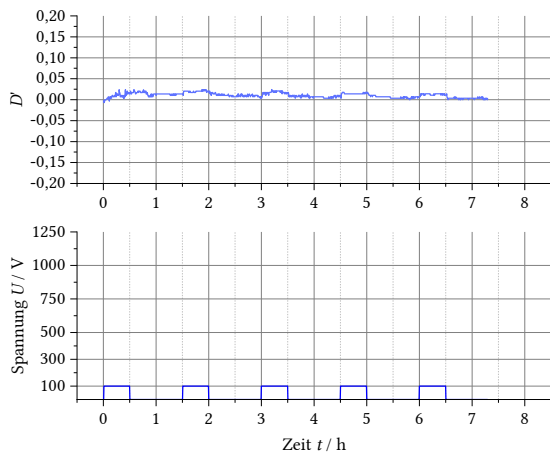


Abbildung 194 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 100$ V im inhomogenen E-Feld (Wasser100V3)

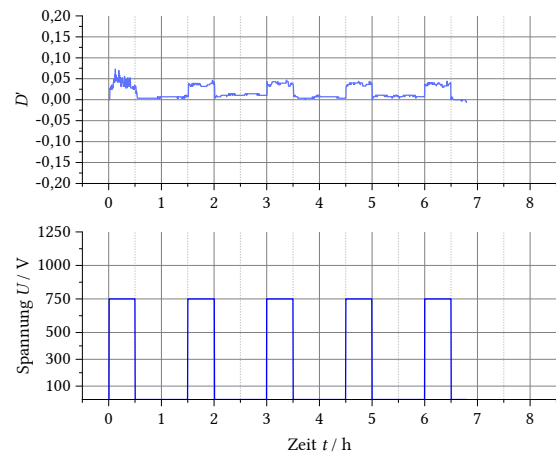


Abbildung 197 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 750$ V im inhomogenen E-Feld (Wasser750V3)

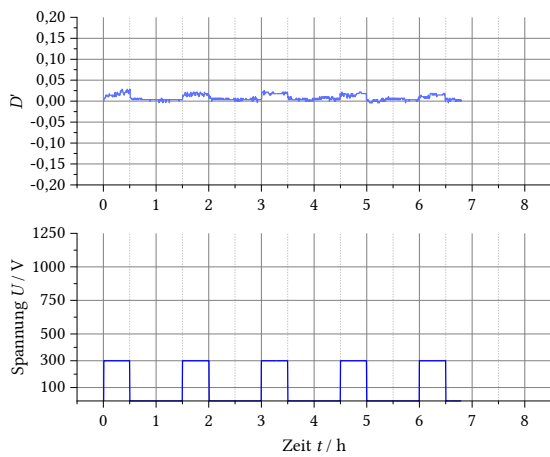


Abbildung 195 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 300$ V im inhomogenen E-Feld (Wasser300V3)

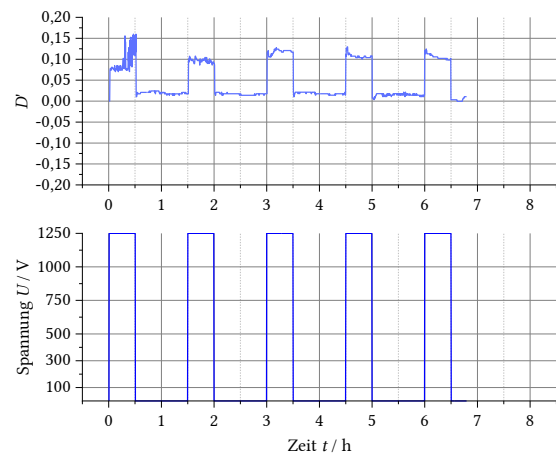


Abbildung 198 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 1250$ V im inhomogenen E-Feld (Wasser1250V3)

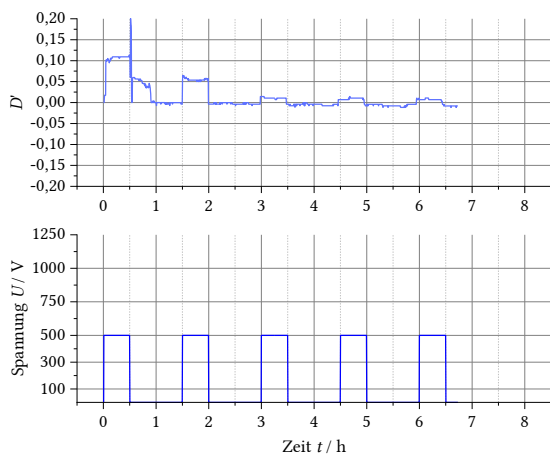


Abbildung 196 Deformation eines hängenden Wassertropfens bei $U = 500$ V im inhomogenen E-Feld (Wasser500V3)

8. Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4.1.9 Deformation von PAAM-haltigen Wassertropfen im inhomogenen elektr. Feld

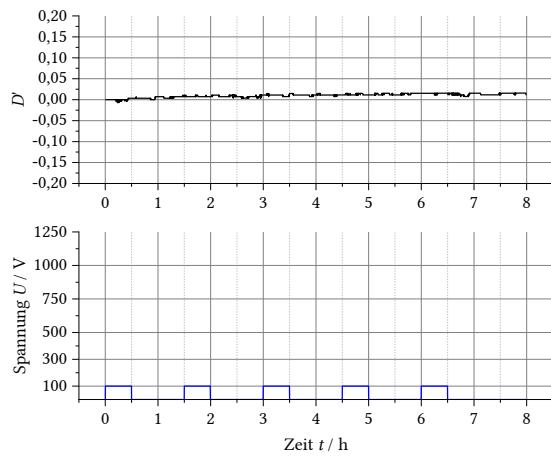


Abbildung 199 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 100 \text{ V}$ im inhomogenen E-Feld ($\sigma_{\text{ToV}} 100 \text{ VGr}$)

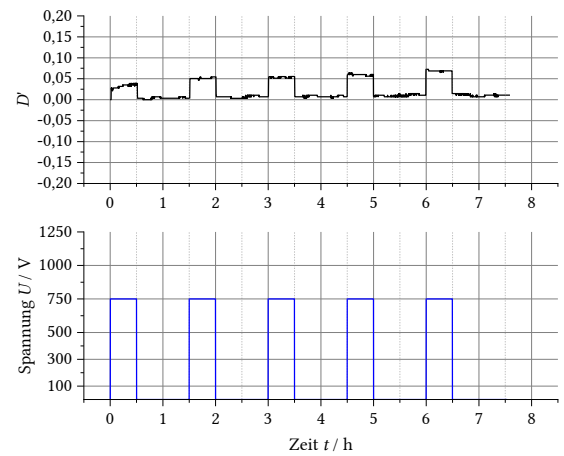


Abbildung 202 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 750 \text{ V}$ im inhomogenen E-Feld ($\sigma_{\text{ToV}} 750 \text{ VGr}$)

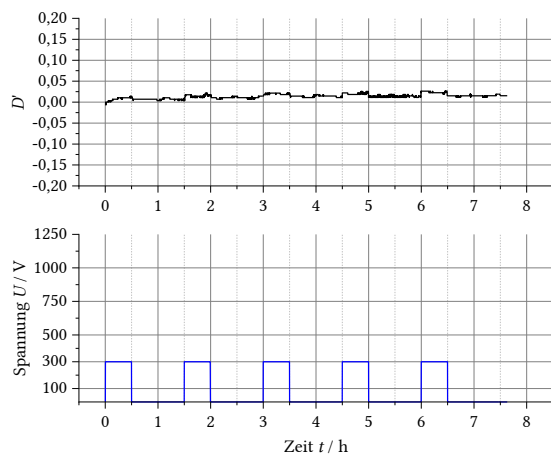


Abbildung 200 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 300 \text{ V}$ im inhomogenen E-Feld ($\sigma_{\text{ToV}} 300 \text{ VGr}$)

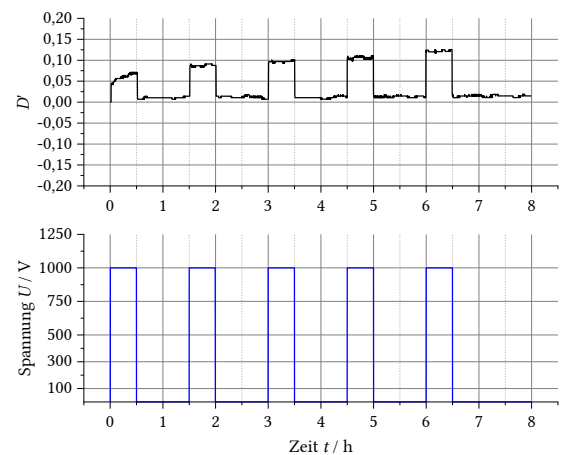


Abbildung 203 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 1000 \text{ V}$ im inhomogenen E-Feld ($\sigma_{\text{ToV}} 1000 \text{ VGr}$)

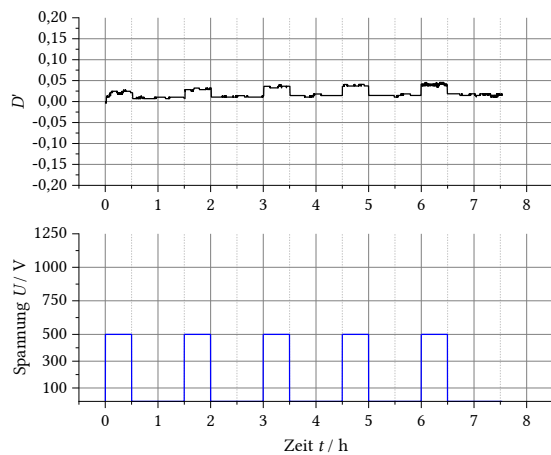


Abbildung 201 Deformation eines PAAM-haltigen Wassertropfens bei $U = 500 \text{ V}$ im inhomogenen E-Feld ($\sigma_{\text{ToV}} 500 \text{ VGr}$)

8 Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4.1.10 Deformation von CTAB-haltigen Wassertropfen im inhomogenen elektrischen Feld

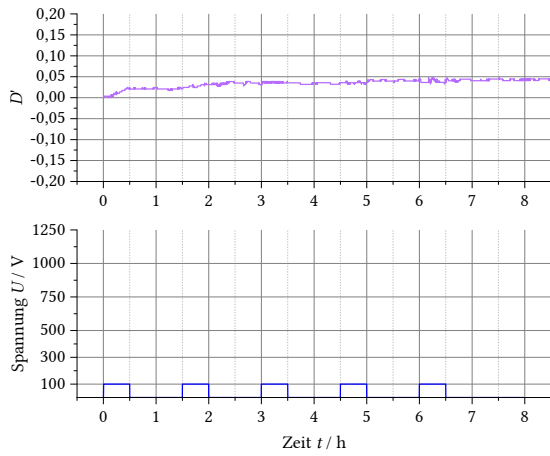


Abbildung 204 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 100$ V im inhomogenen E-Feld (A100VohneVernGr)

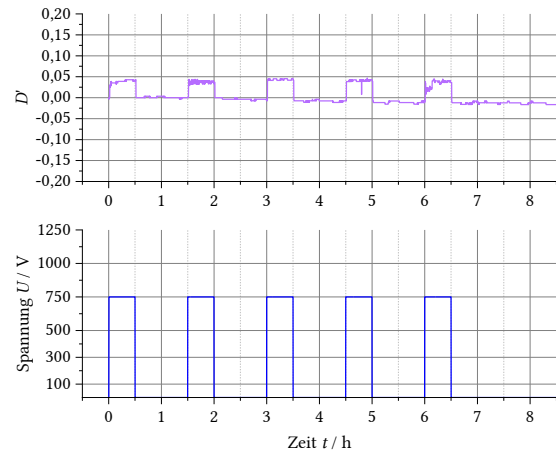


Abbildung 207 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 750$ V im inhomogenen E-Feld (A750VohneVernGr)

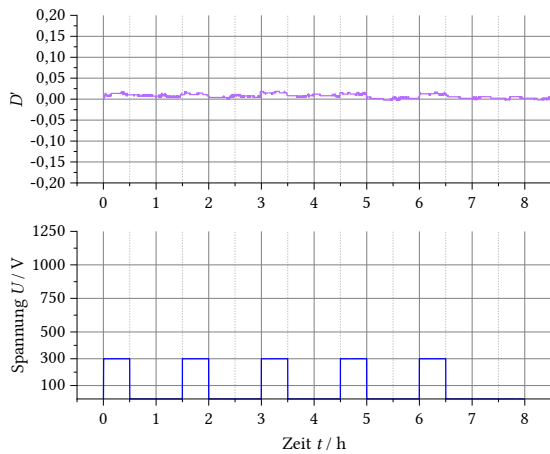


Abbildung 205 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 300$ V im inhomogenen E-Feld (A300VohneVernGr)

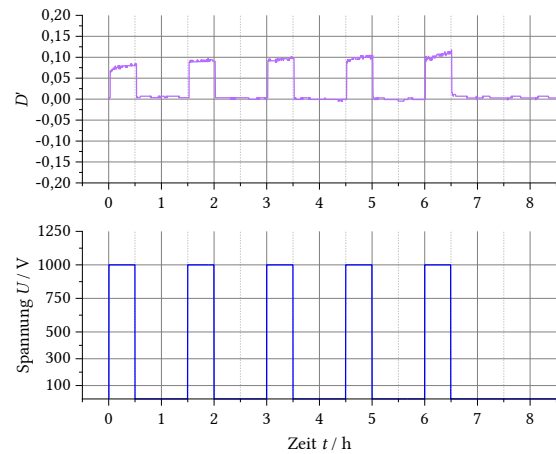


Abbildung 208 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 1000$ V im inhomogenen E-Feld (A1000VohneVerGr)

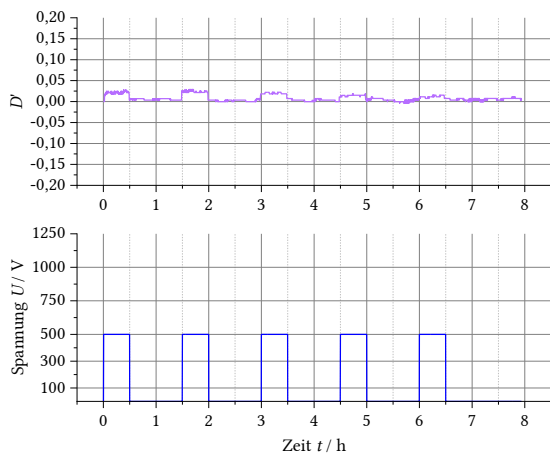


Abbildung 206 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 500$ V im inhomogenen E-Feld (A500VohneV2Gr)

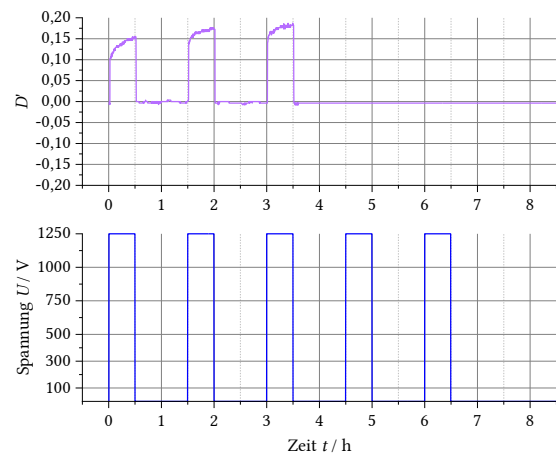


Abbildung 209 Deformation eines CTAB-haltigen Wassertropfens bei $U = 1250$ V im inhomogenen E-Feld (A1250VohneVerGr)

8. Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4.1.11 Deformation von PAAM-Kapseln im inhomogenen elektrischen Feld

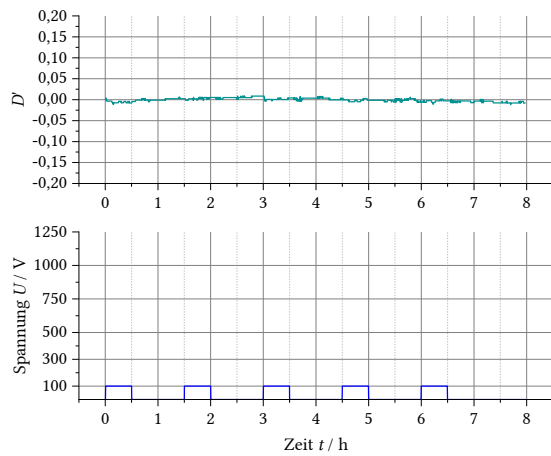


Abbildung 210 Deformation einer PAAM-Kapsel bei $U = 100$ V im inhomogenen E-Feld (AB100VGraph)

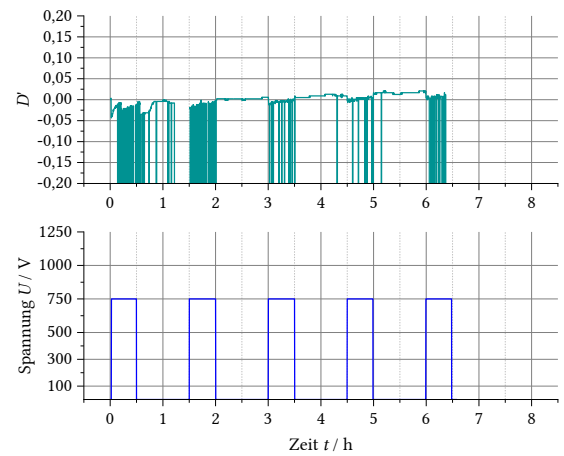


Abbildung 213 Deformation einer PAAM-Kapsel bei $U = 750$ V im inhomogenen E-Feld (AB750VGraph)

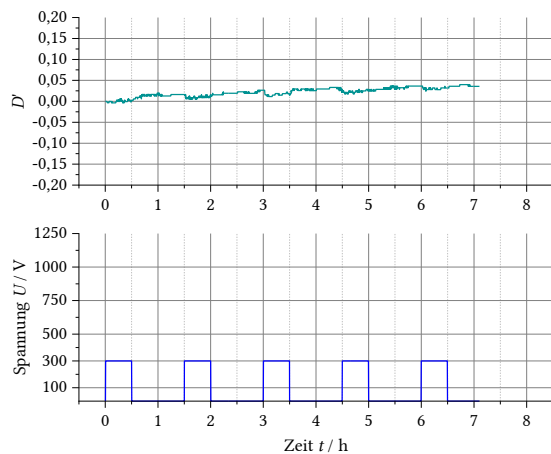


Abbildung 211 Deformation einer PAAM-Kapsel bei $U = 300$ V im inhomogenen E-Feld (AB300VGraph)

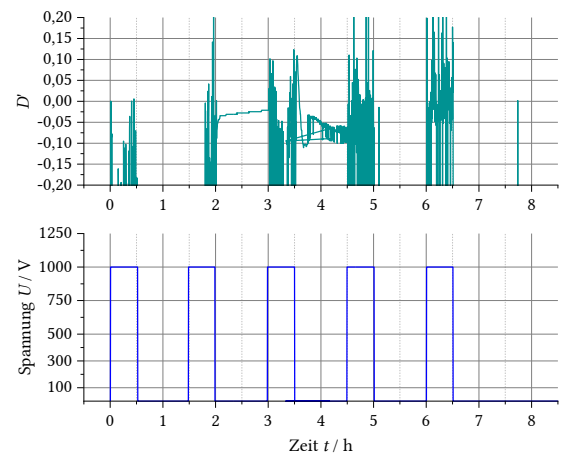


Abbildung 214 Deformation einer PAAM-Kapsel bei $U = 1000$ V im inhomogenen E-Feld (AB1000VGraph)

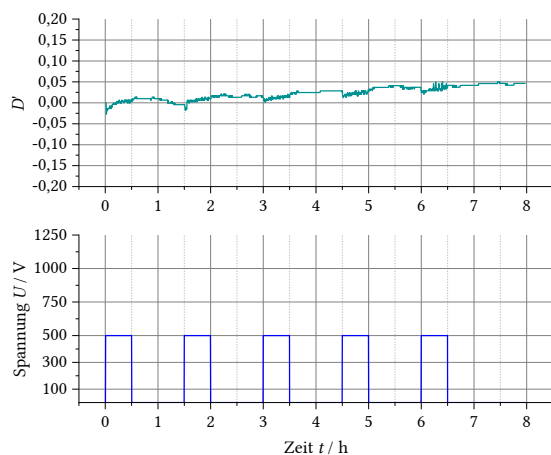


Abbildung 212 Deformation einer PAAM-Kapsel bei $U = 500$ V im inhomogenen E-Feld (AB500VGraph)

8 Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4.1.12 Deformation von 10%-PAAm-Kapseln im inhomogenen elektrischen Feld

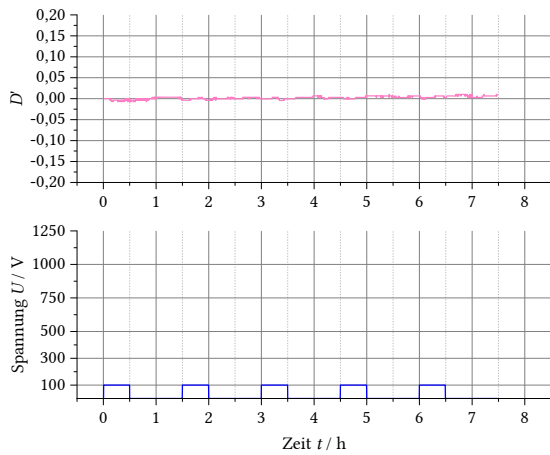


Abbildung 215 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 100$ V (Ze100V1Gr)

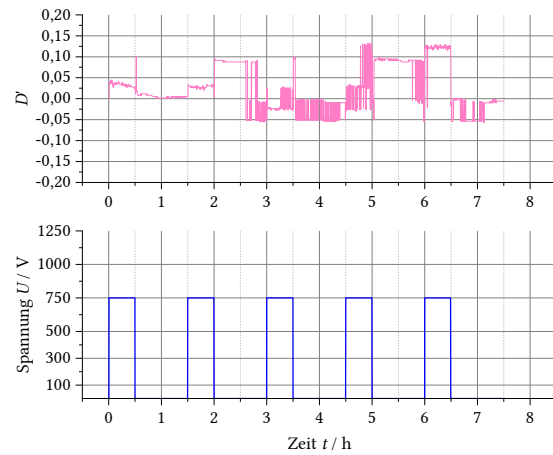


Abbildung 218 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 750$ V (Ze750V11Gr)

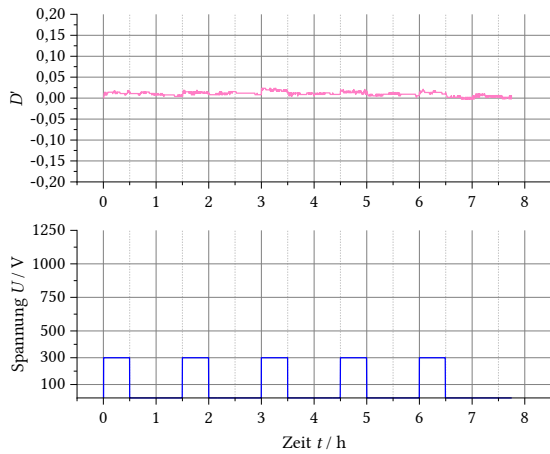


Abbildung 216 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 300$ V (Ze300V11Gr)

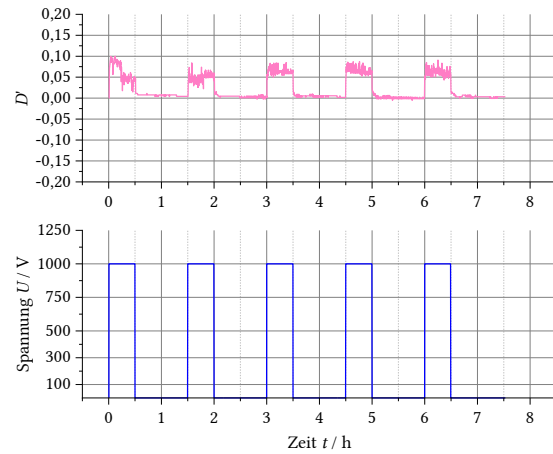


Abbildung 219 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1000$ V (Ze1000V2Gr)

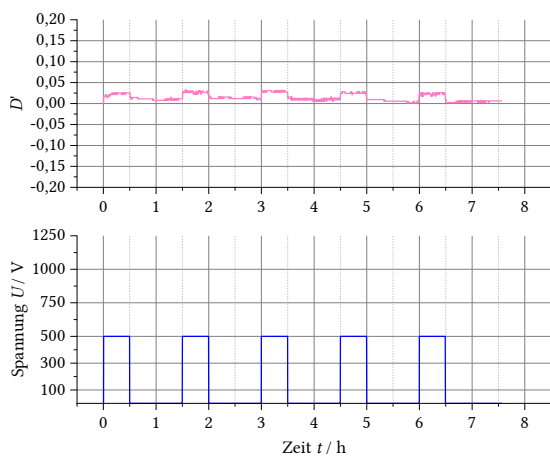


Abbildung 217 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 500$ V (Ze500V2Gr)

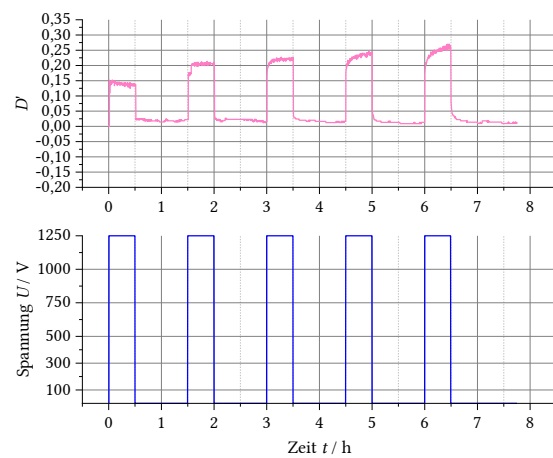


Abbildung 220 Deformation einer 10%-Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1250$ V (Ze1250V2Gr)

8. Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4.1.13 Deformation von nanopartikelhaltigen PAAM-Kapseln im inhomogenen E-Feld

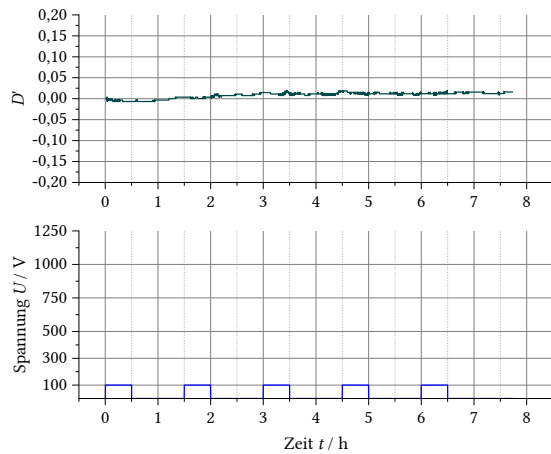


Abbildung 221 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 100$ V (NP100VGr)

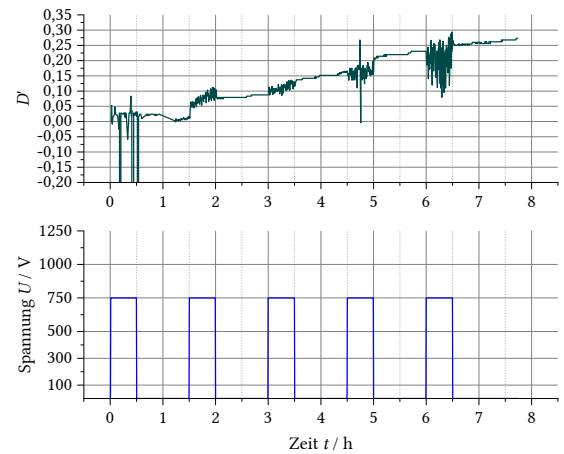


Abbildung 224 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 750$ V (NP750VGr)

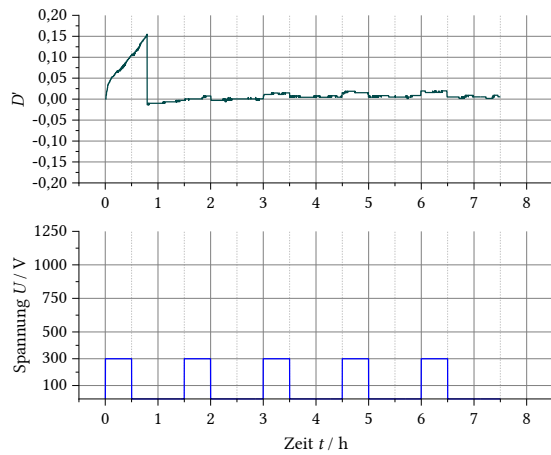


Abbildung 222 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 300$ V (NP300VGr)

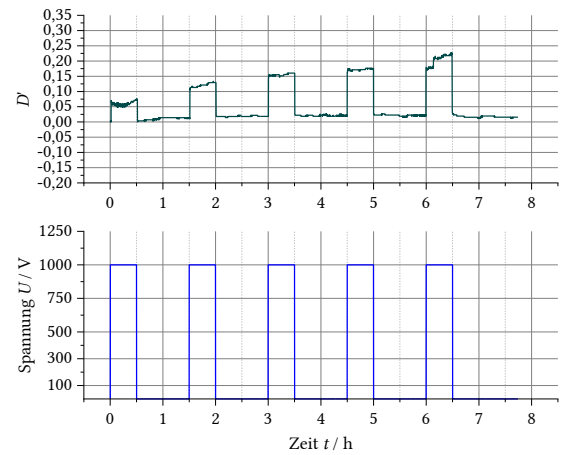


Abbildung 225 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1000$ V (NP1000VGr)

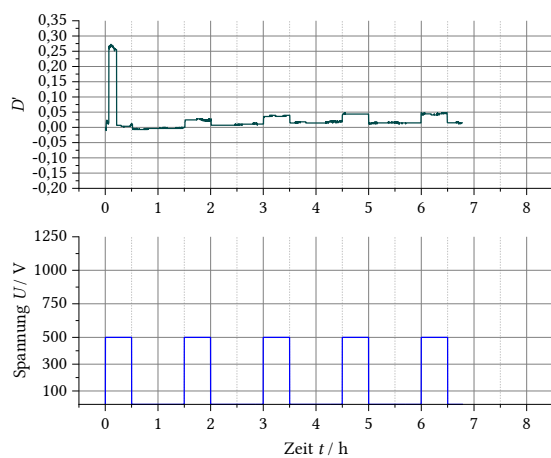


Abbildung 223 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 500$ V (NP500V2Gr)

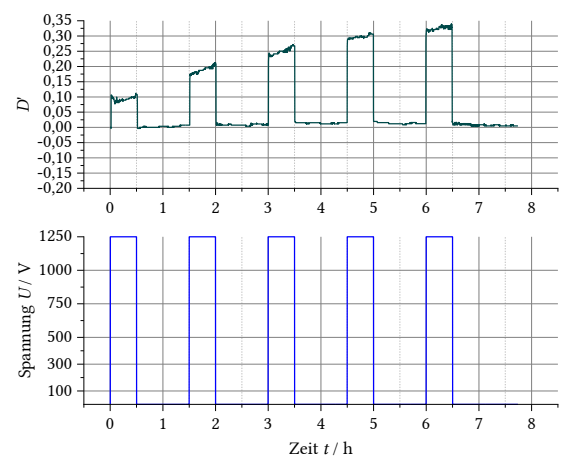


Abbildung 226 Deformation einer nanopartikelhaltigen Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1250$ V (NP1250VGr)

8 Anhang

8.4 Elektrische Deformation im homogenen und inhomogenen Kondensator

8.4.1.14 Deformation von PAAm-Kapseln ohne CTAB im inhomogenen E-Feld

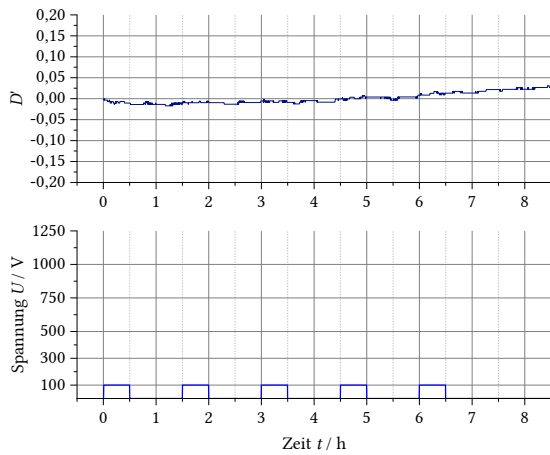


Abbildung 227 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 100 \text{ V}$ ($\sigma_{\text{TmV}100\text{VGr}}$)

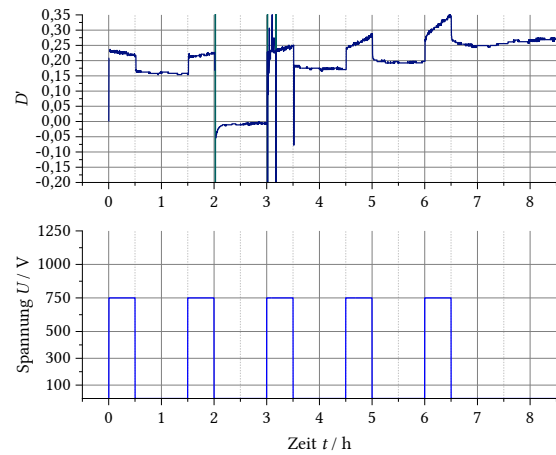


Abbildung 230 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 750 \text{ V}$ ($\sigma_{\text{TmV}750\text{VnormpGr}}$)

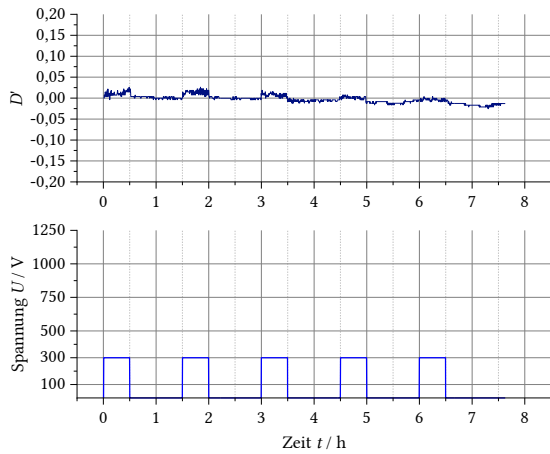


Abbildung 228 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 300 \text{ V}$ ($\sigma_{\text{TmV}300\text{VGr}}$)

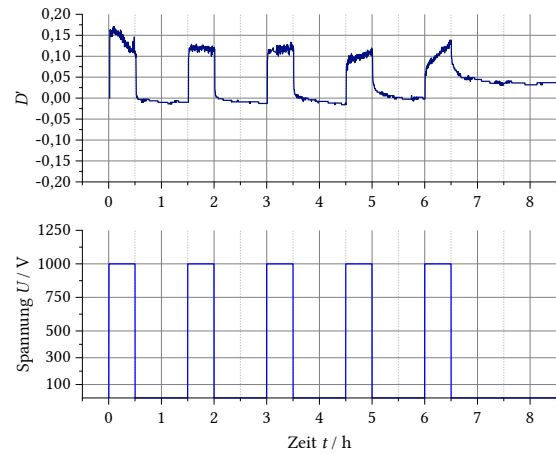


Abbildung 231 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1000 \text{ V}$ ($\sigma_{\text{TmV}1000\text{VnormGr}}$)

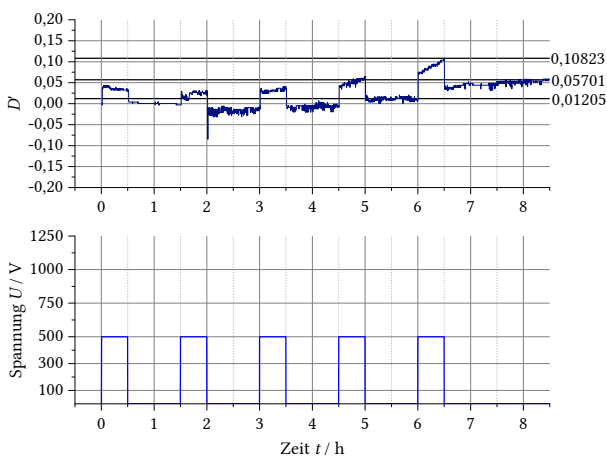


Abbildung 229 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 500 \text{ V}$ ($\sigma_{\text{TmV}500\text{VGr}}$)

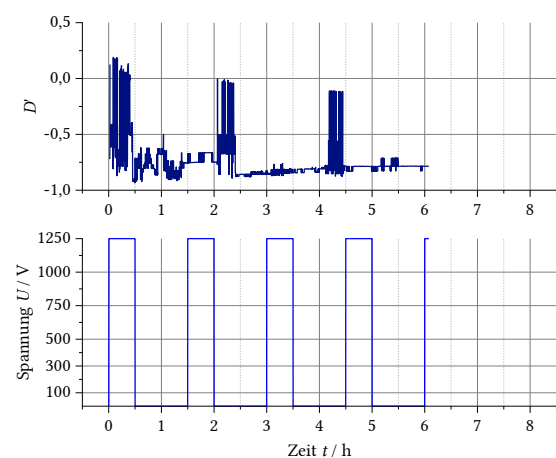


Abbildung 232 Deformation einer tensidfreien Polyacrylamidkapsel im inhomogenen E-Feld bei $U = 1250 \text{ V}$ ($\sigma_{\text{TmV}1250\text{VnormGr}}$)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

8.5.1.1 Referenzverhalten von Wassertropfen im homogenen elektrischen Feld

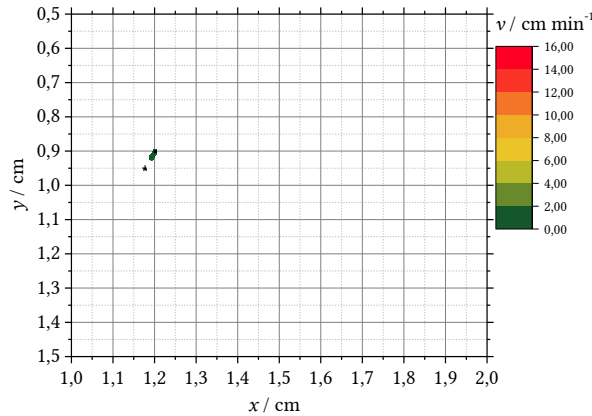


Abbildung 233 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O100V2)

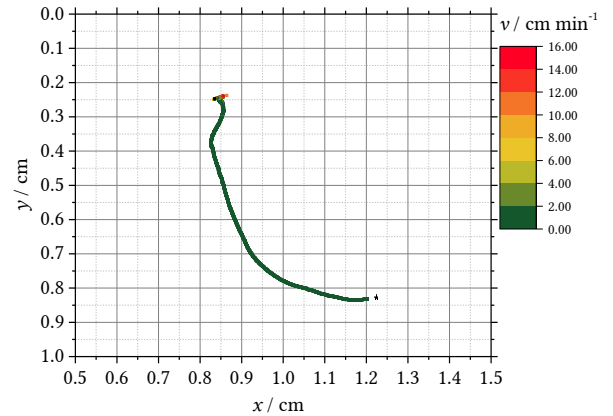


Abbildung 236 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O750V1)

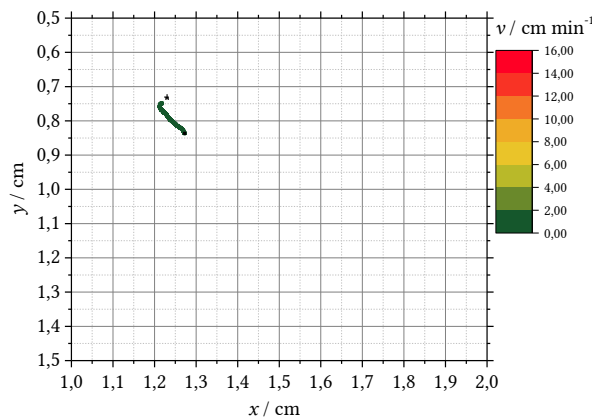


Abbildung 234 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O300V1)

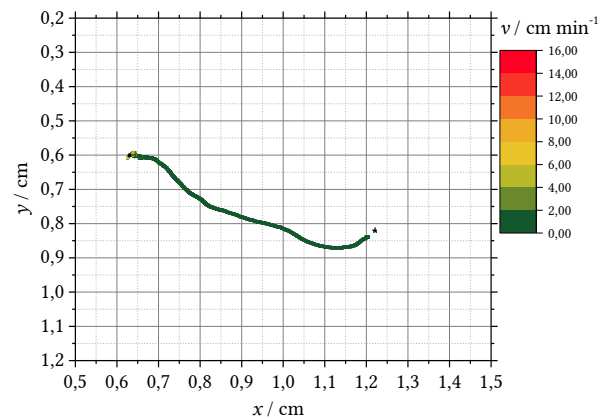


Abbildung 237 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O1000V2)

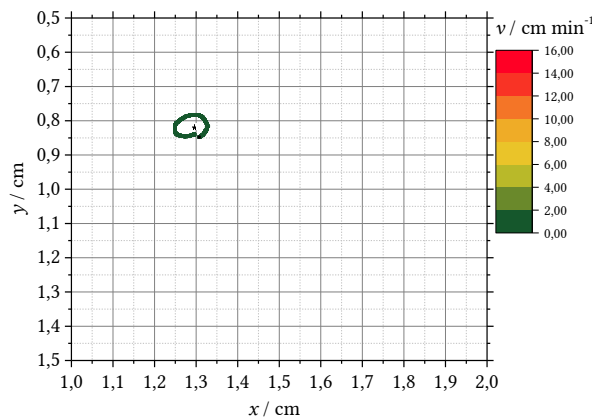


Abbildung 235 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O500V1)

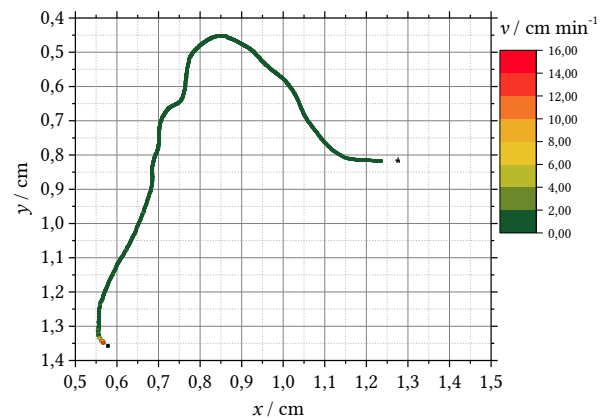


Abbildung 238 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphH2O1250V1)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

8.5.1.2 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln im homogenen elektrischen Feld

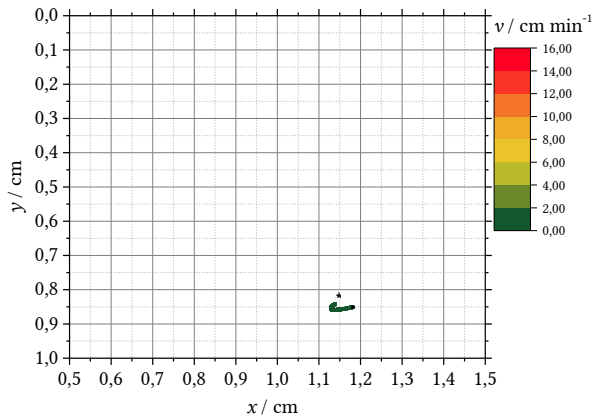


Abbildung 239 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB100V1)

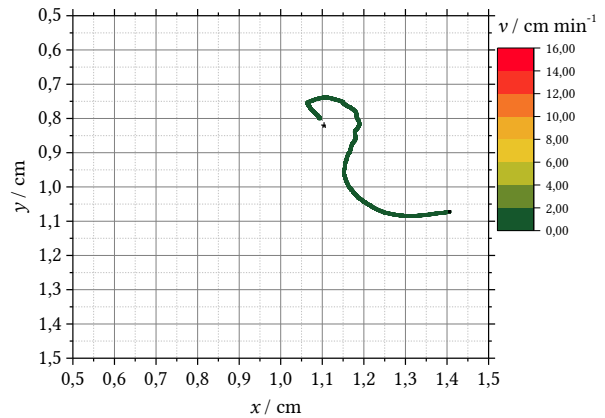


Abbildung 242 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB300V2)

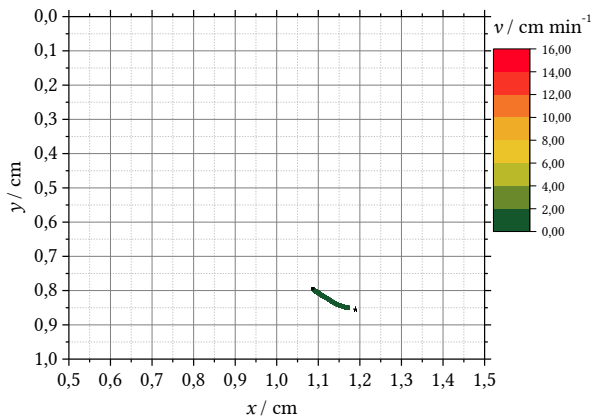


Abbildung 240 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB100V2)

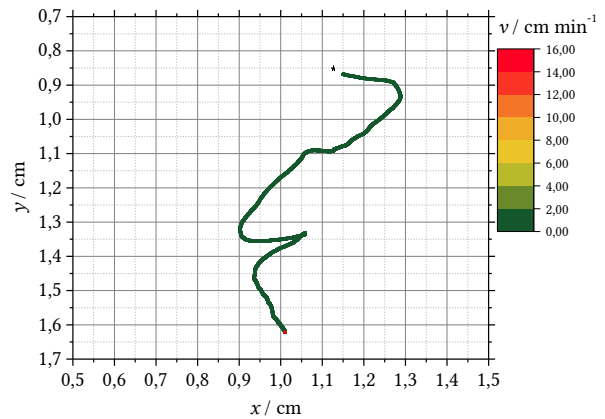


Abbildung 243 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB500V2)

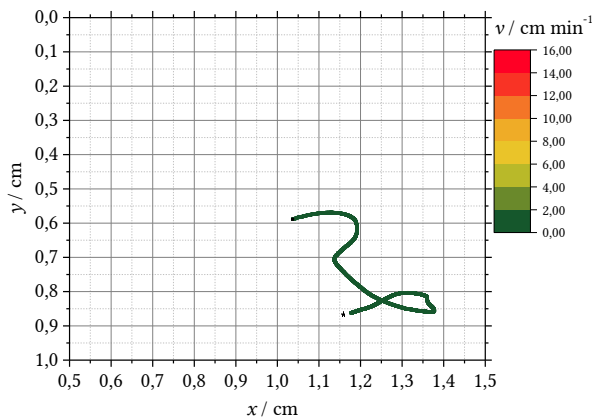


Abbildung 241 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB300V1)

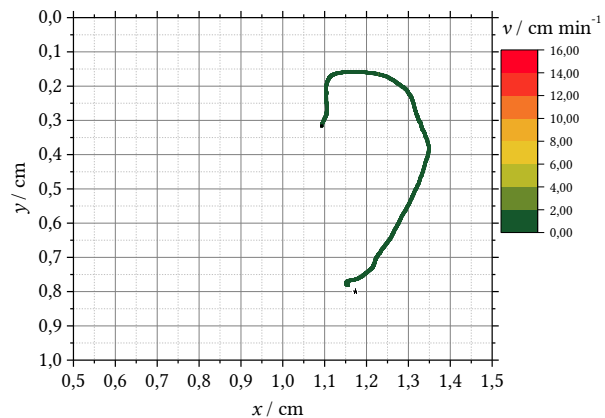


Abbildung 244 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB500V3)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

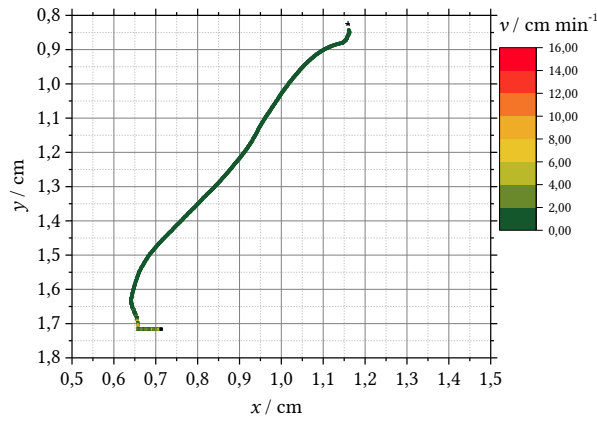


Abbildung 245 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB750V1)

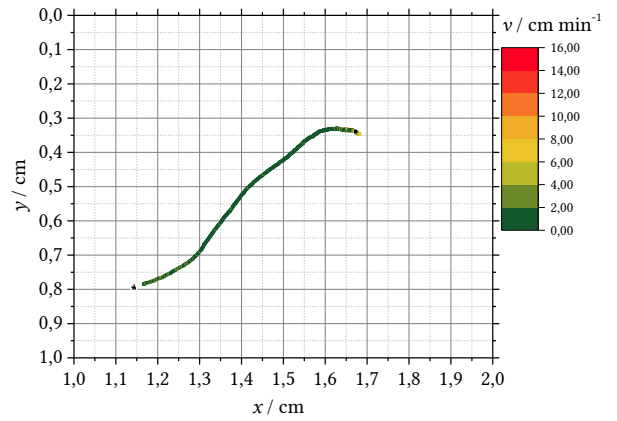


Abbildung 248 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB1000V3)

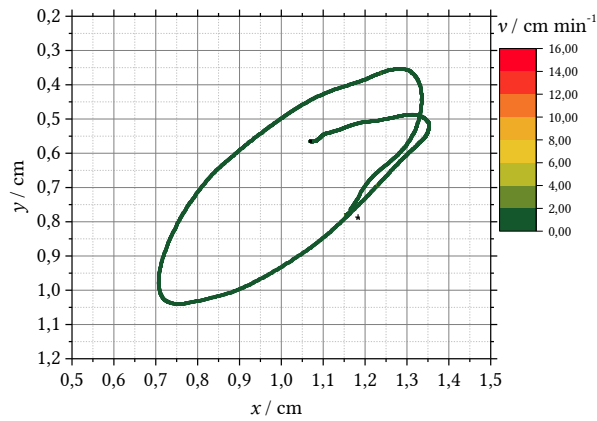


Abbildung 246 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB750V3)

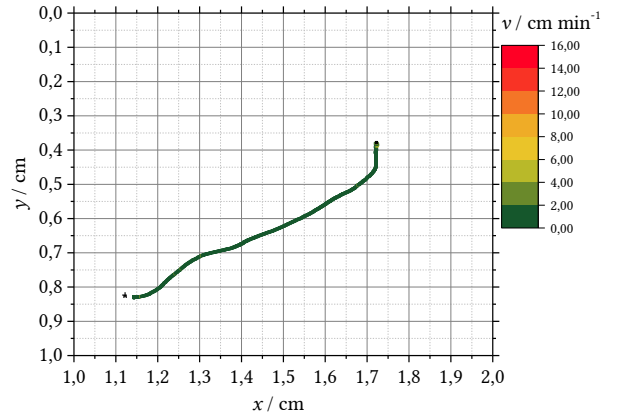


Abbildung 249 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB1250V1)

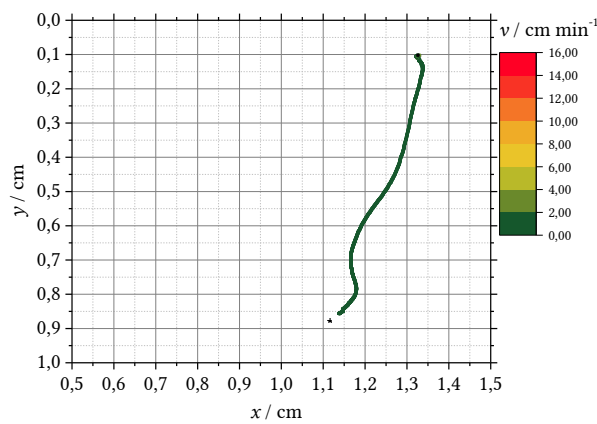


Abbildung 247 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB1000V1)

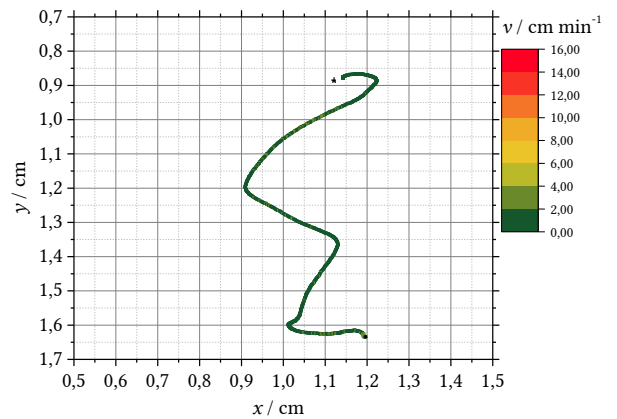


Abbildung 250 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Anilinblau gefärbten PAAm-Kapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmAB1250V2)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

8.5.1.3 Bewegungsverhalten der nanopartikelhaltigen PAAm-Kapseln im homogenen elektrischen Feld

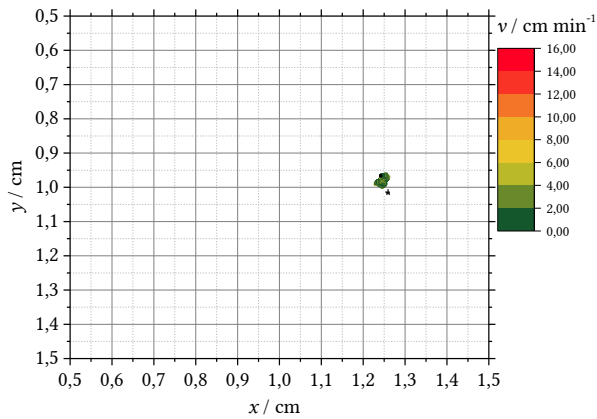


Abbildung 251 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP100V1)

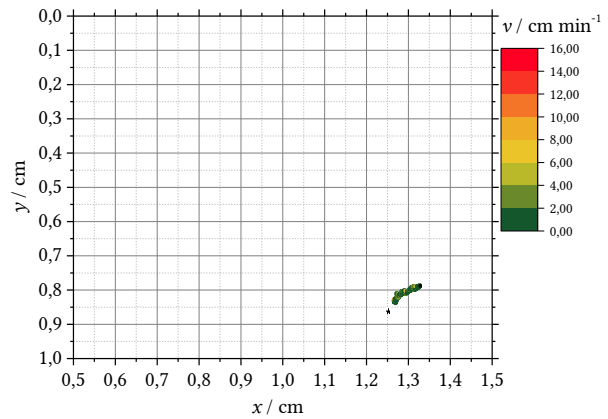


Abbildung 254 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP100V7)

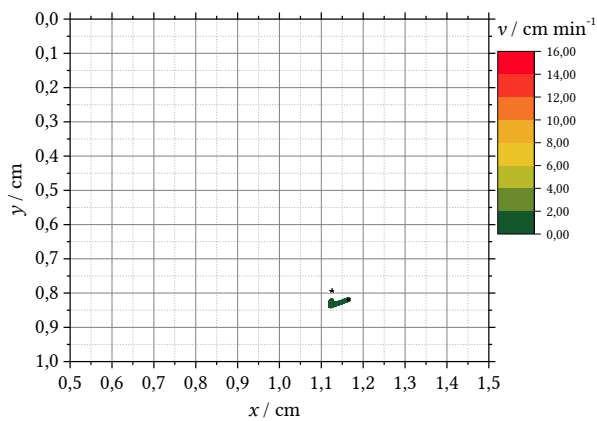


Abbildung 252 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP100V4)

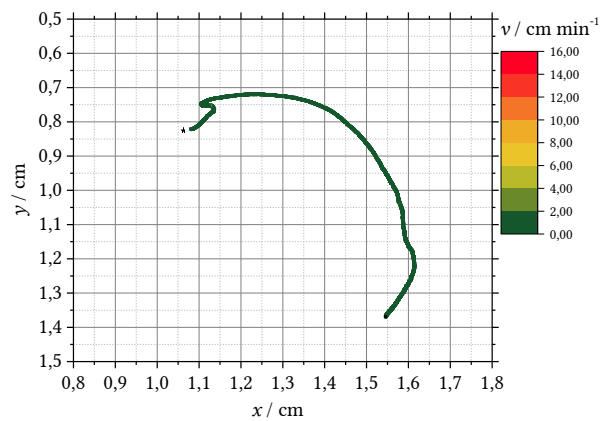


Abbildung 255 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP300V1)

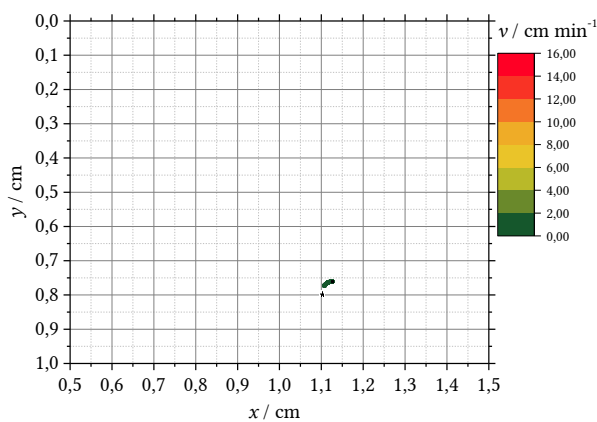


Abbildung 253 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP100V6)

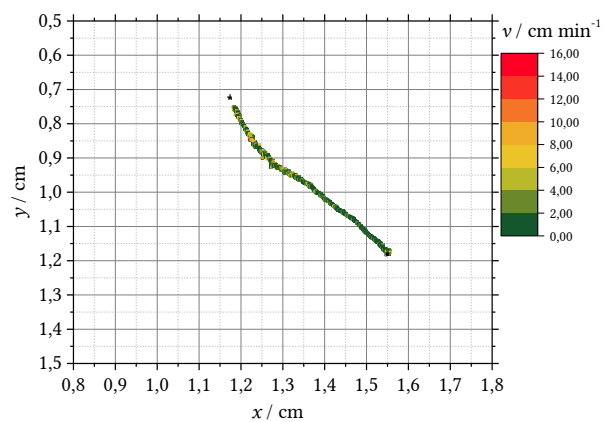


Abbildung 256 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP300V6)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

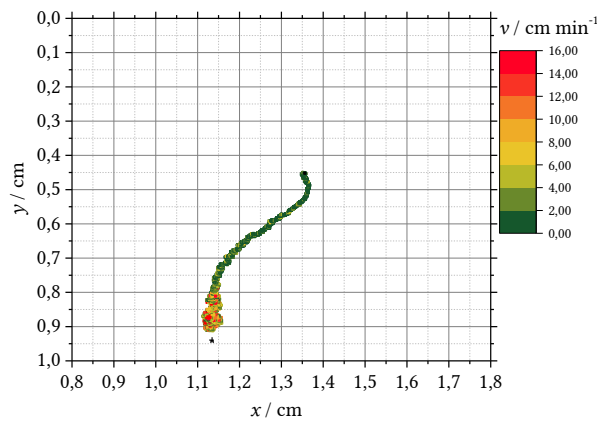


Abbildung 257 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP300V7)

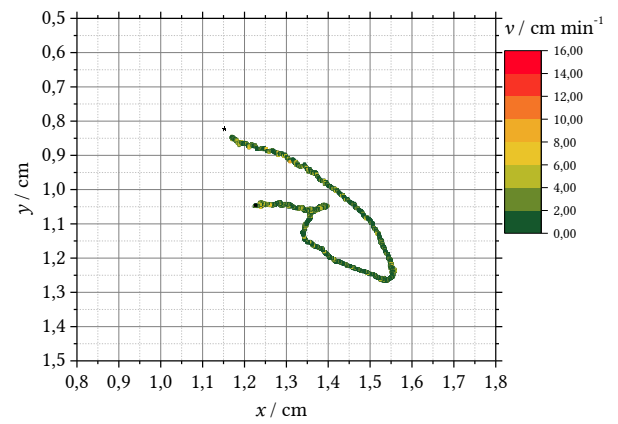


Abbildung 260 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP500V6)

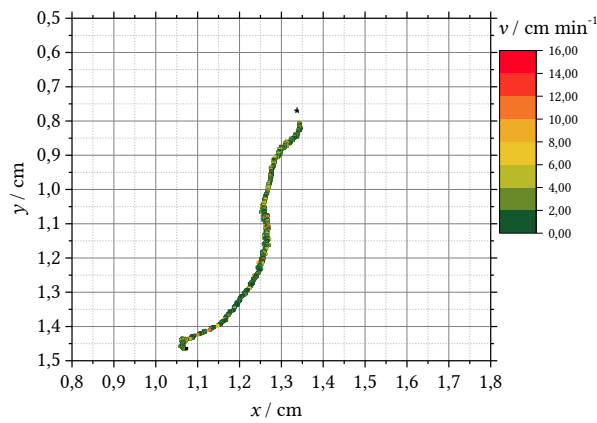


Abbildung 258 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP300V10)

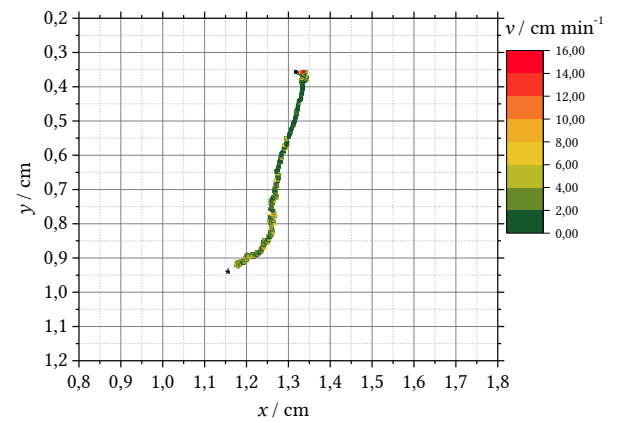


Abbildung 261 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP500V7)

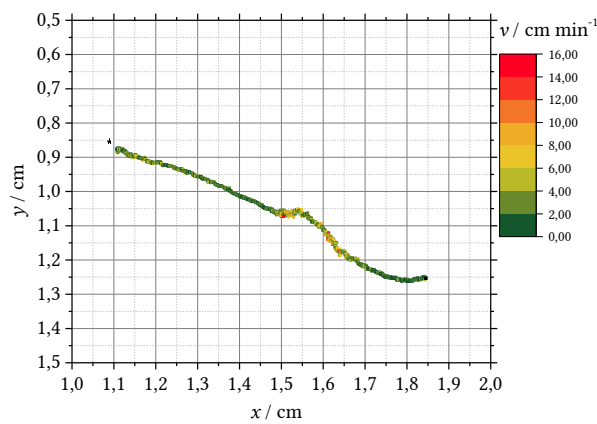


Abbildung 259 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP500V4)

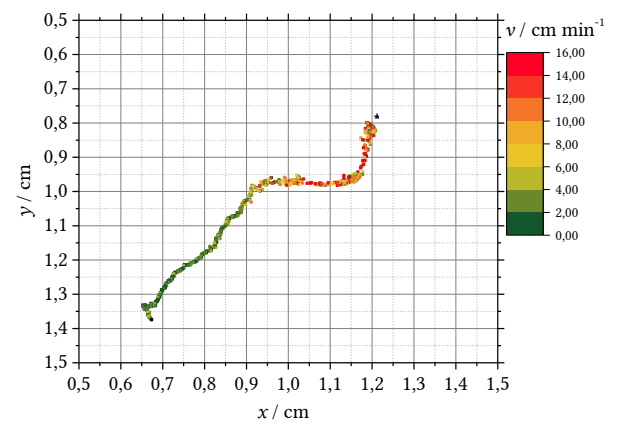


Abbildung 262 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP500V8)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

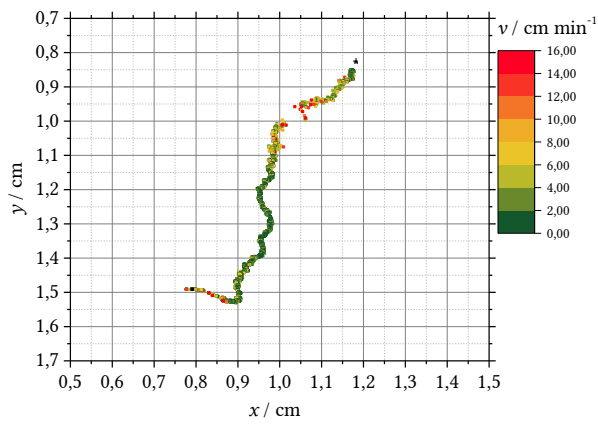


Abbildung 263 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP500V9)

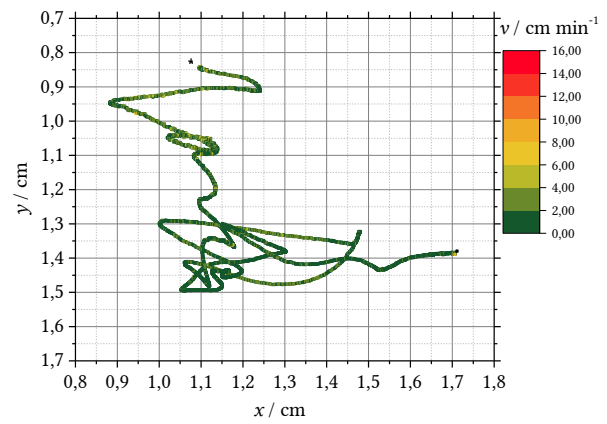


Abbildung 266 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP750V4)

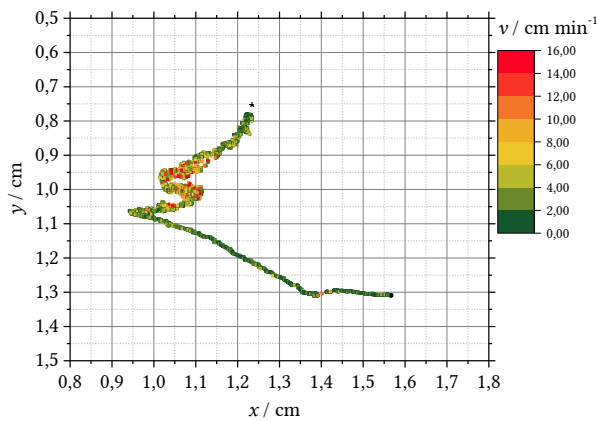


Abbildung 264 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP500V10)

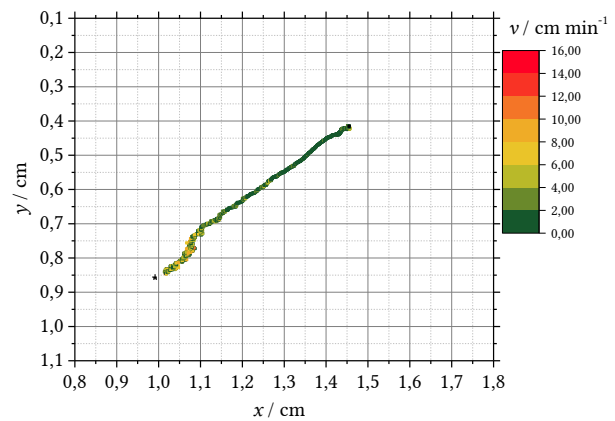


Abbildung 267 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP750V6)

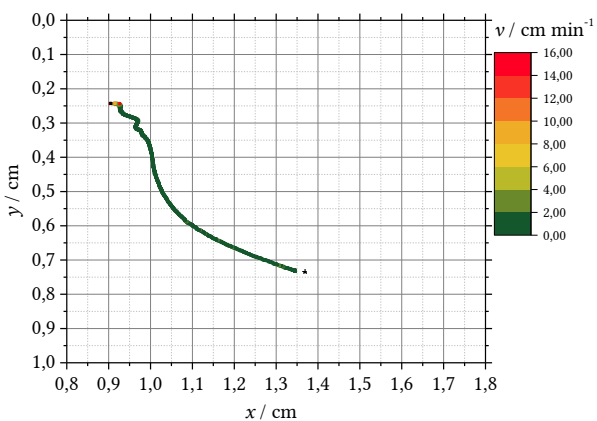


Abbildung 265 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP750V3)

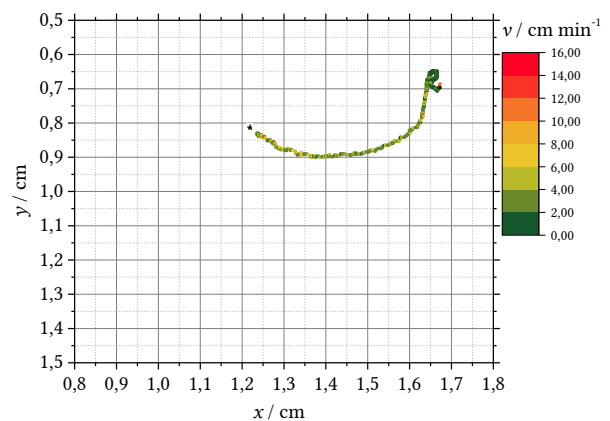


Abbildung 268 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP750V10)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

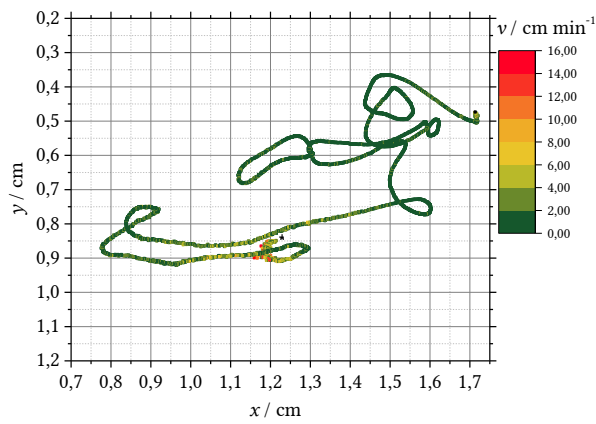


Abbildung 269 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP1000V3)

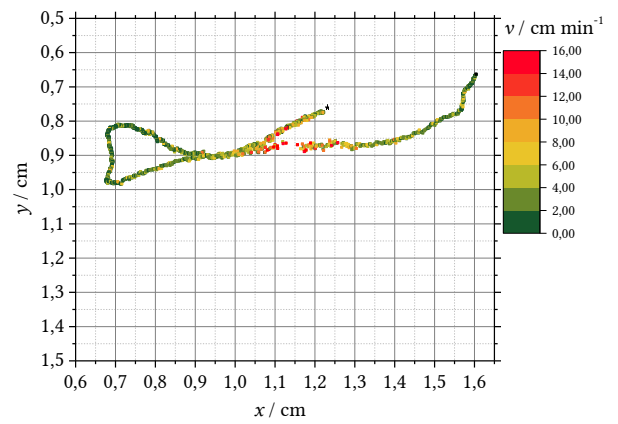


Abbildung 272 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP1000V10)

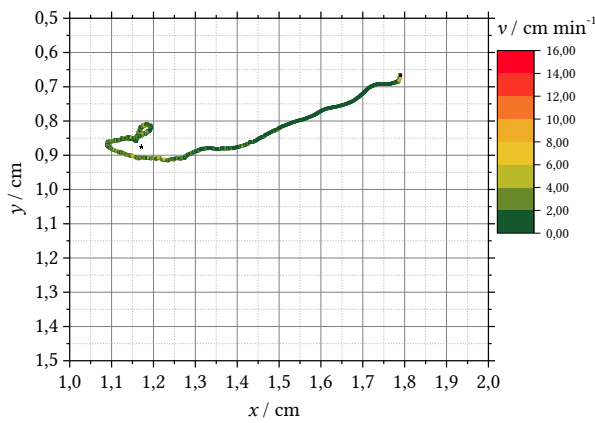


Abbildung 270 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP1000V4)

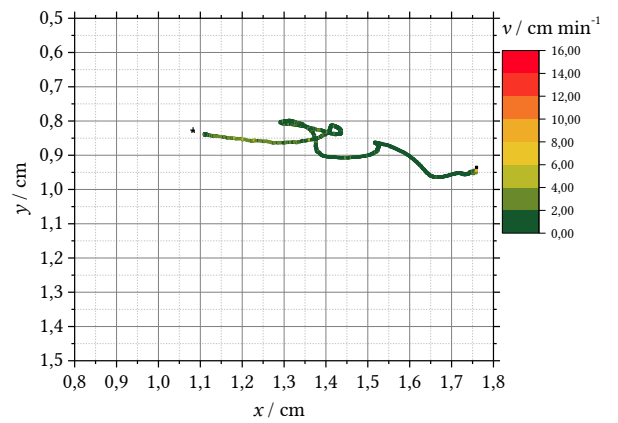


Abbildung 273 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP1250V3)

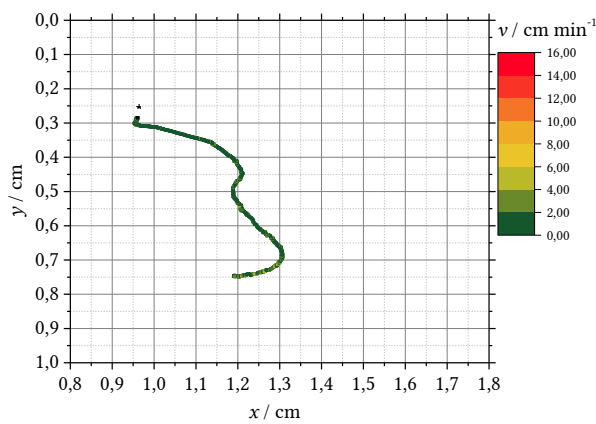


Abbildung 271 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP1000V6)

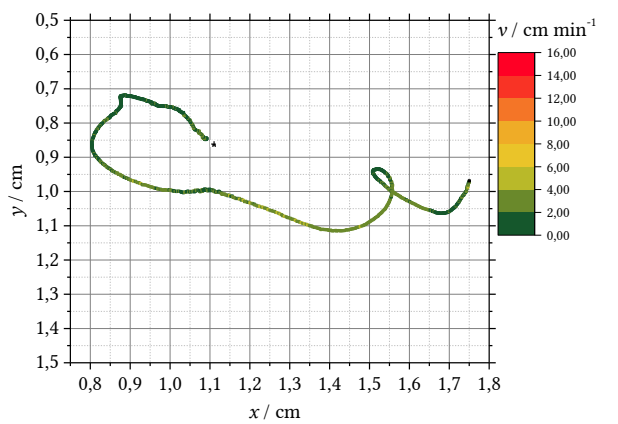


Abbildung 274 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP1250V5)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

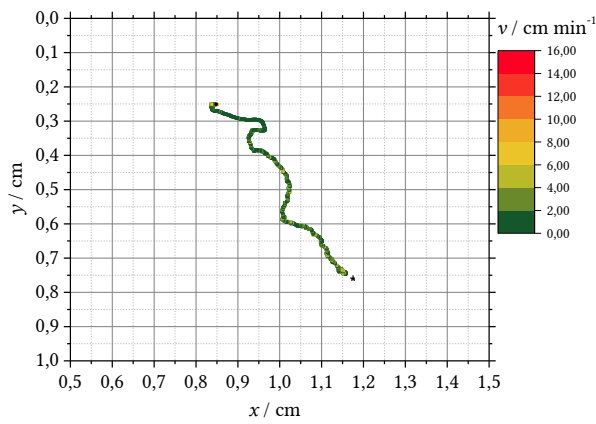


Abbildung 275 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP1250V6)

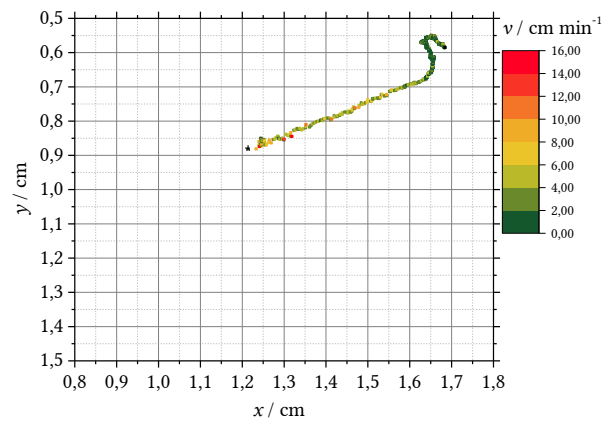


Abbildung 276 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer nanopartikelhaltigen PAAm-Kapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphPAAmNP1250V10)

8.5.1.4 Referenzverhalten von Wassertropfen im inhomogenen elektrischen Feld

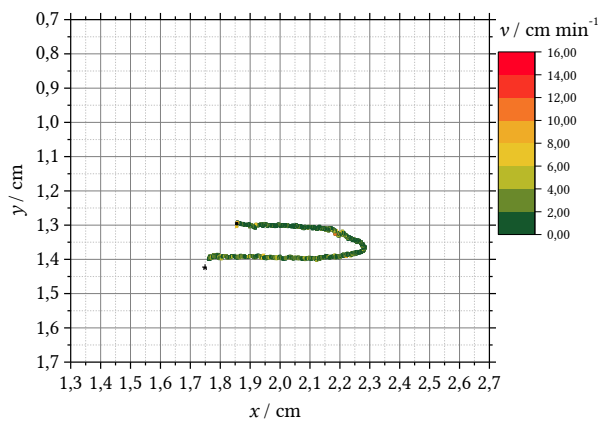


Abbildung 277 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O300V1)

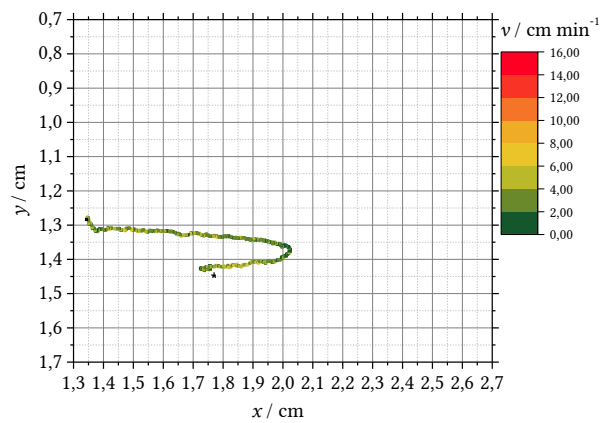


Abbildung 279 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O500V1)

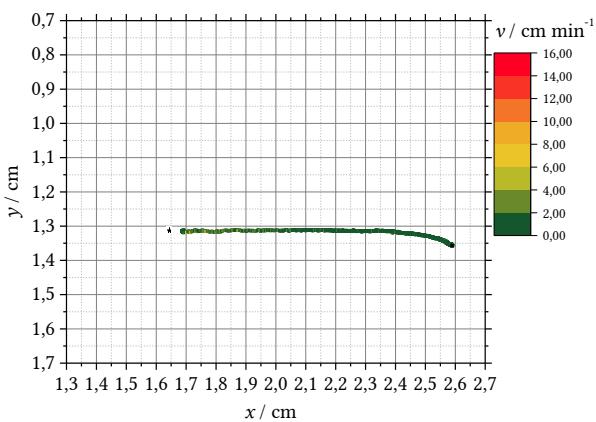


Abbildung 278 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O300V2)

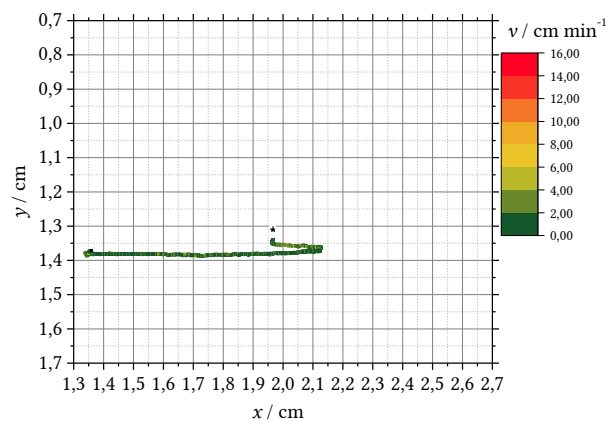


Abbildung 280 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O500V2)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

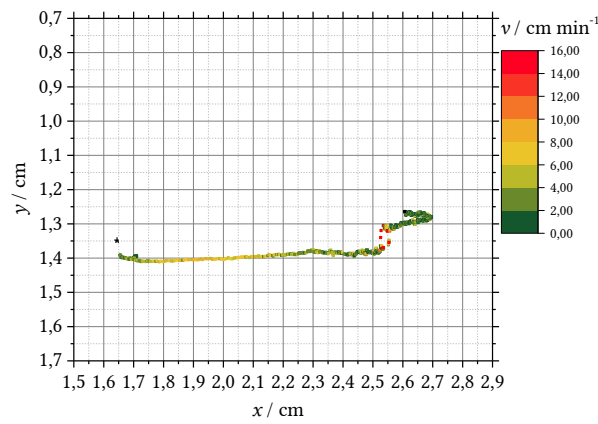


Abbildung 281 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O750V2)

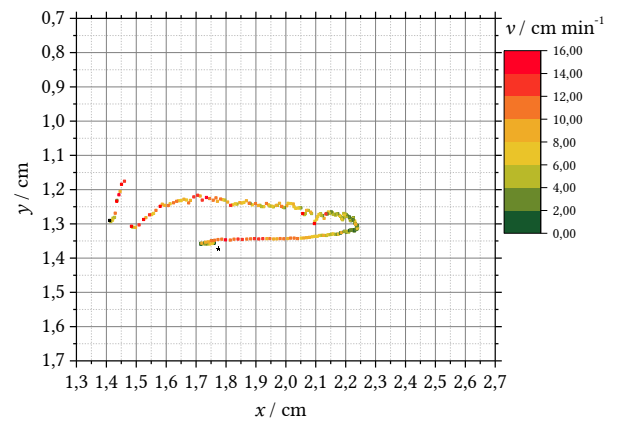


Abbildung 284 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O1000V3)

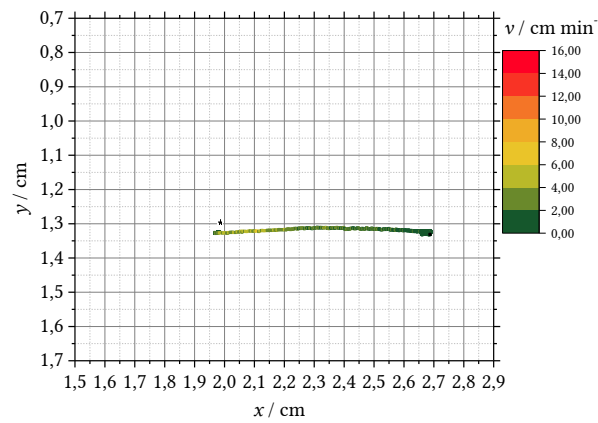


Abbildung 282 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O750V3)

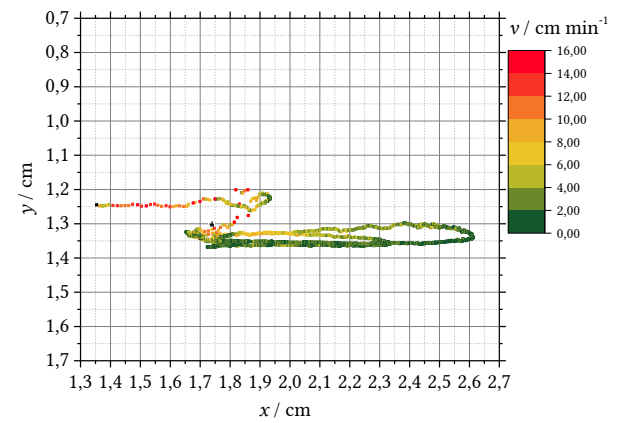


Abbildung 285 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O1250V1)

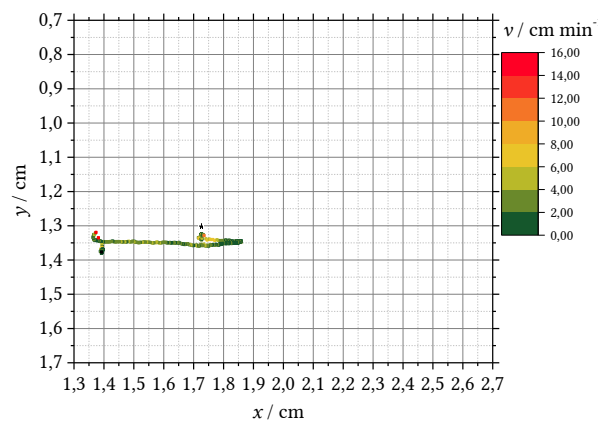


Abbildung 283 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O1000V1)

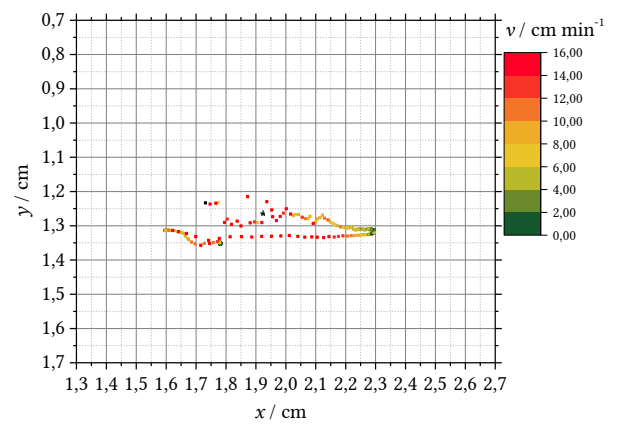


Abbildung 286 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphInH2O1250V2)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

8.5.1.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln im inhomogenen elektrischen Feld

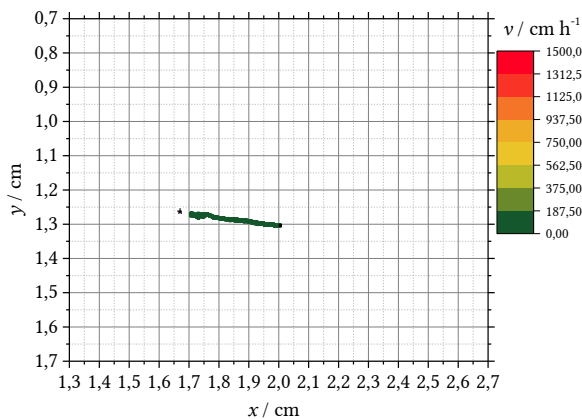


Abbildung 287 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 100 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB100V2)

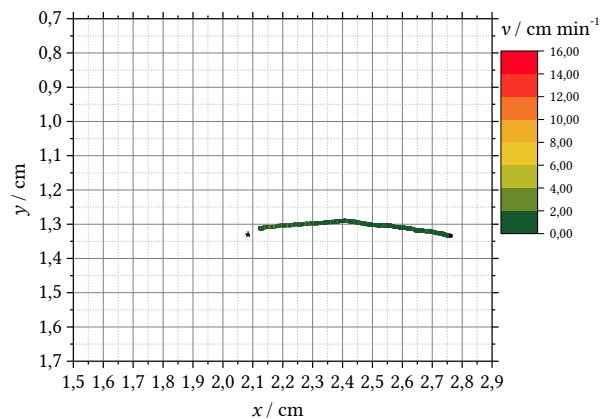


Abbildung 290 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB300V2)

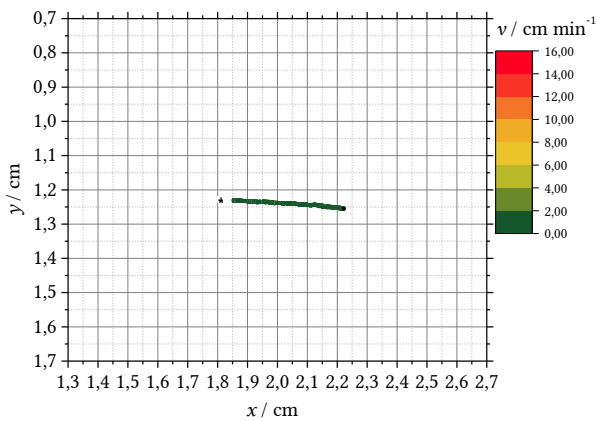


Abbildung 288 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 100 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB100V3)

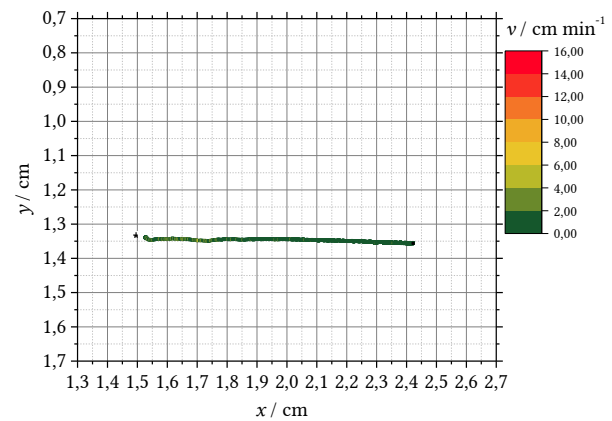


Abbildung 291 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB300V4)

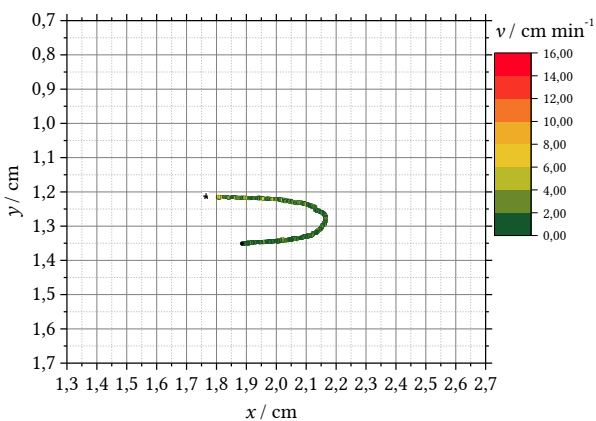


Abbildung 289 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB300V1)

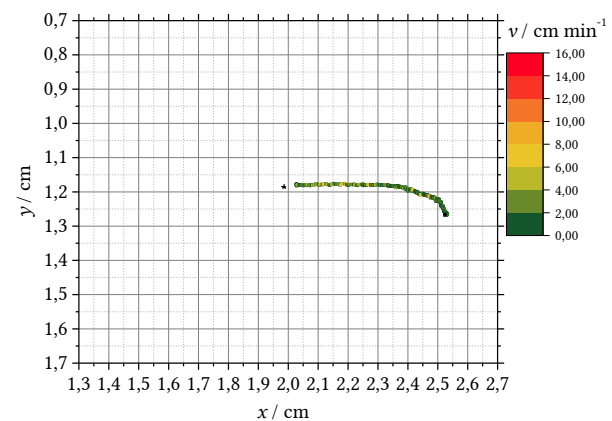


Abbildung 292 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB500V1)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

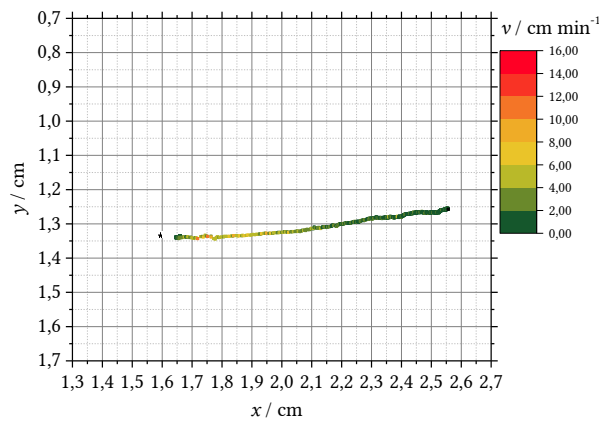


Abbildung 293 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB500V2)

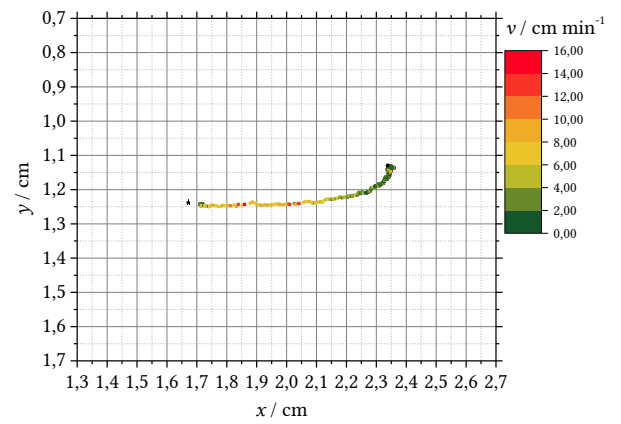


Abbildung 296 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB750V2)

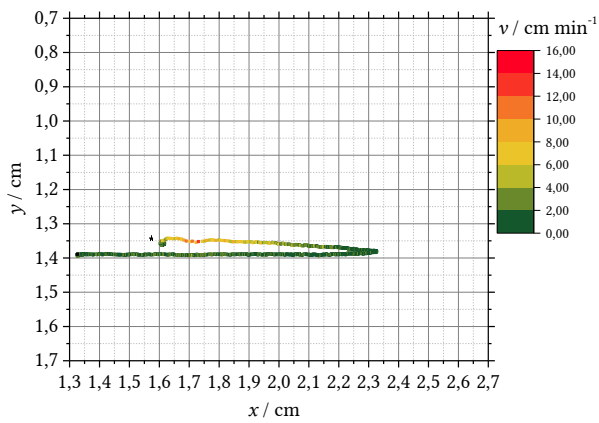


Abbildung 294 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB500V4)

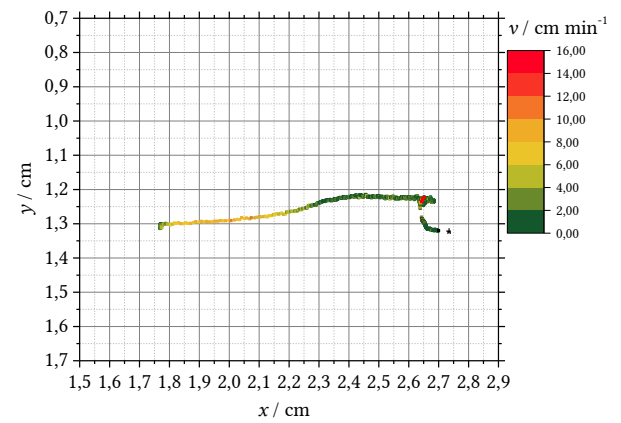


Abbildung 297 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB750V3)

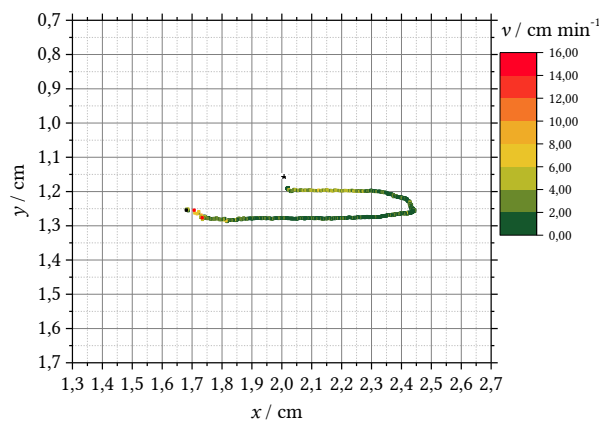


Abbildung 295 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB750V1)

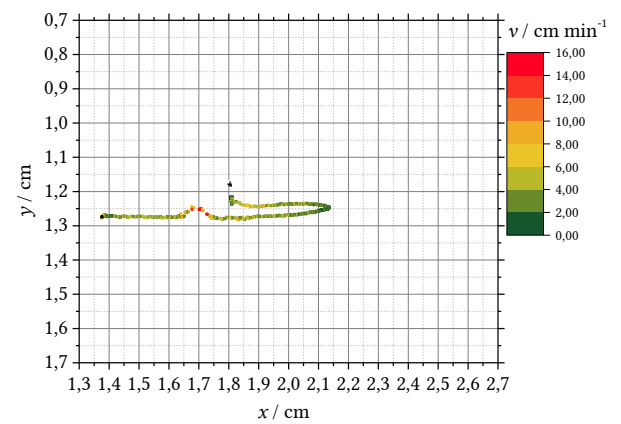


Abbildung 298 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB1000V1)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

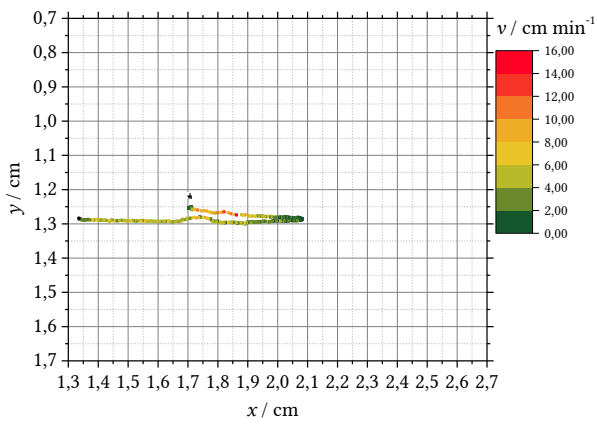


Abbildung 299 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB1000V2)

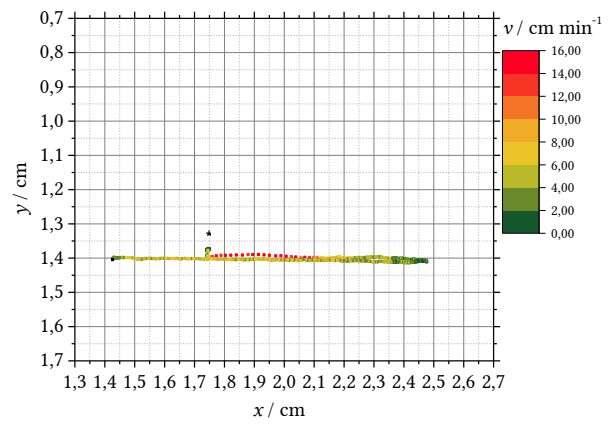


Abbildung 302 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB1250V3)

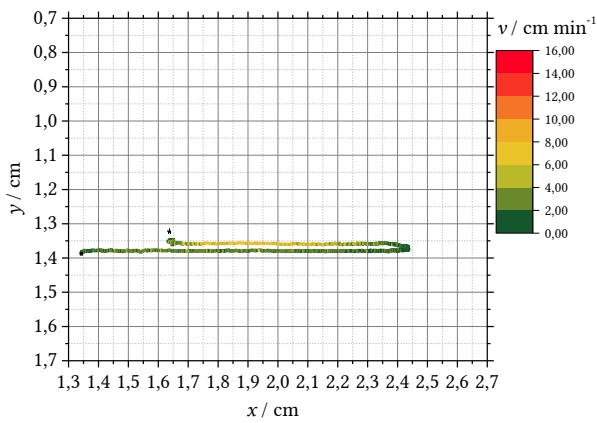


Abbildung 300 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB1000V3)

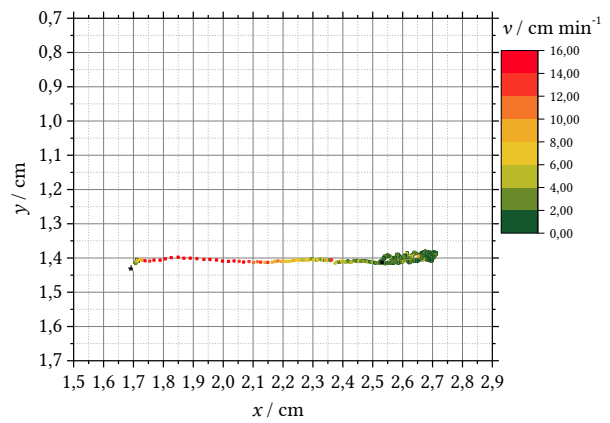


Abbildung 303 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB1250V4)

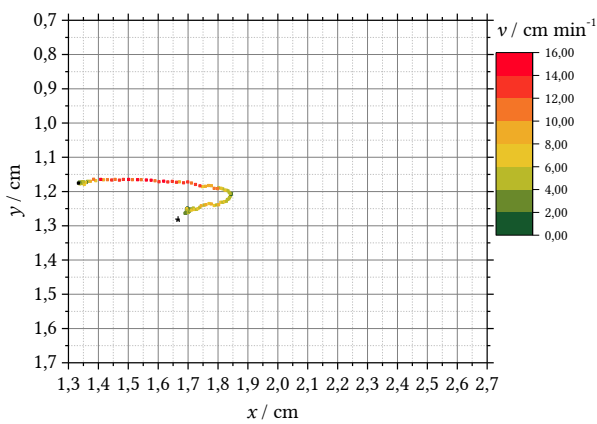


Abbildung 301 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit PAAM-Kapsel bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (GraphPAAMInAB1250V2)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

8.5.1.6 Bewegungsverhalten der nanopartikelhaltigen PAAm-Kapseln im homogenen elektrischen Feld

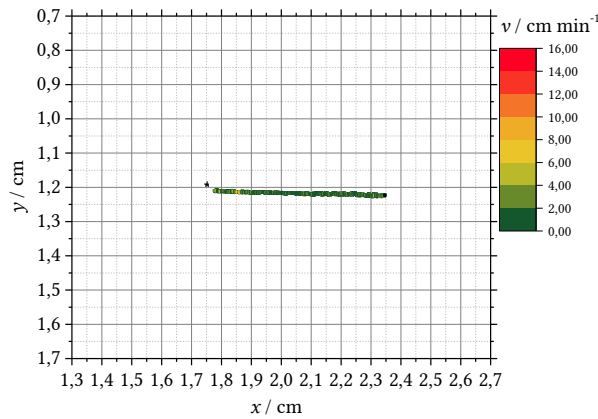


Abbildung 304 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 100 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP100V2)

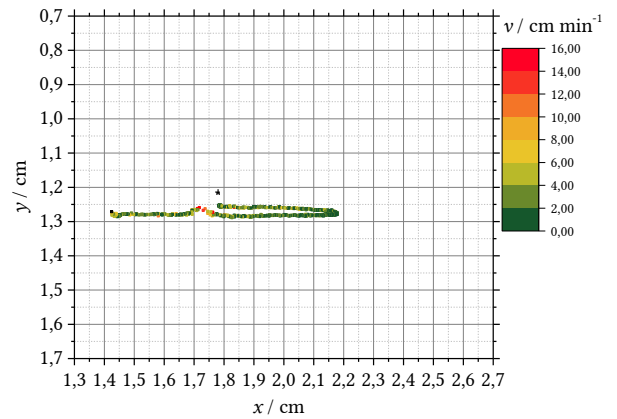


Abbildung 307 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP500V3)

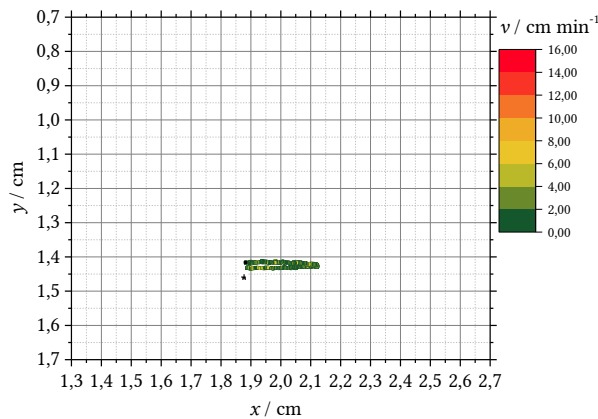


Abbildung 305 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 300 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP300V1)

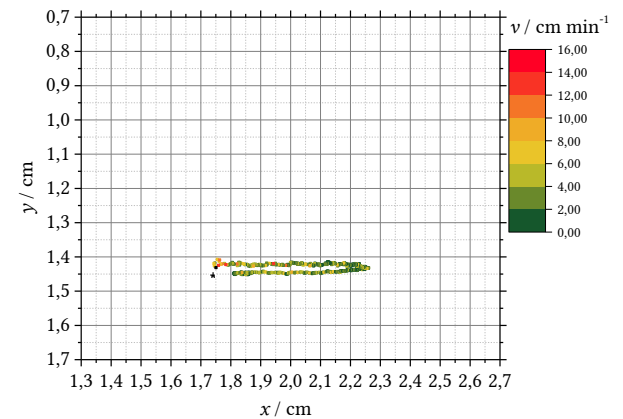


Abbildung 308 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP750V1)

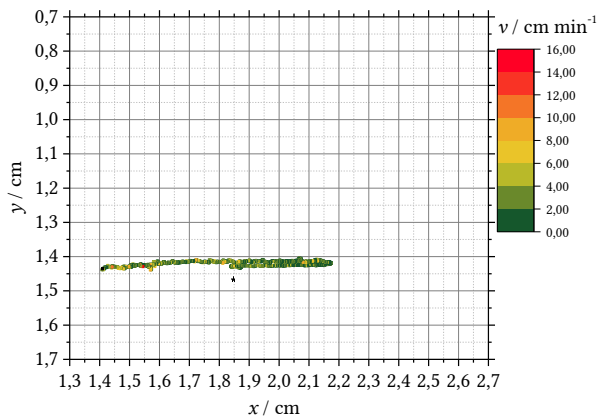


Abbildung 306 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 500 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP500V1)

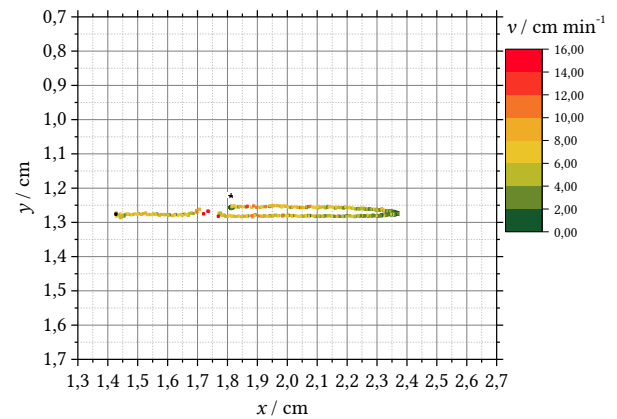


Abbildung 309 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 750 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP750V3)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

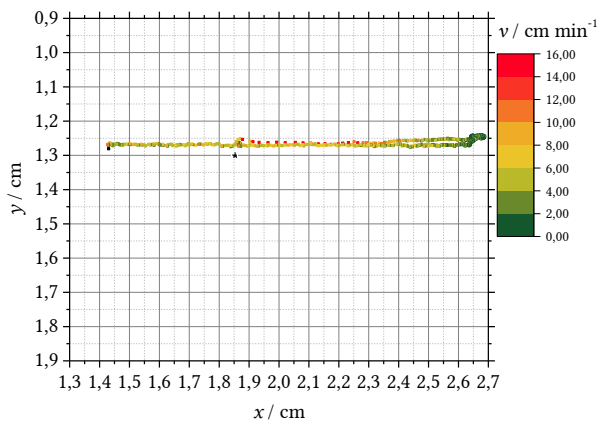


Abbildung 310 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP1000V1)

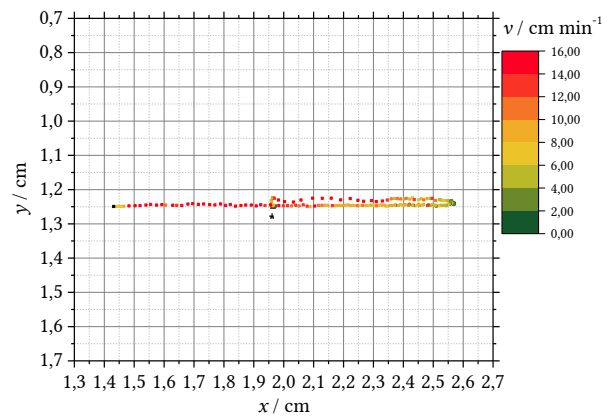


Abbildung 312 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP1250V1)

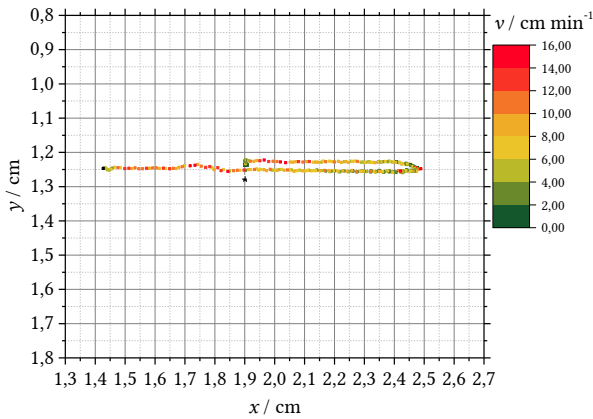


Abbildung 311 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 1000 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP1000V2)

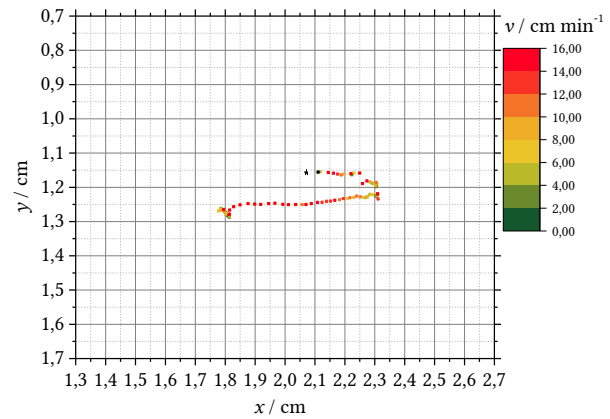


Abbildung 313 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer mit Magnetitnanopartikel gefüllten PAAm-Kapsel bei 1250 V im inhomogenen elektrischen Feld (Graph-PAAmInNP1250V3)

8.5.1.7 Referenzverhalten von Wassertropfen mit CTAB im homogenen elektrischen Feld

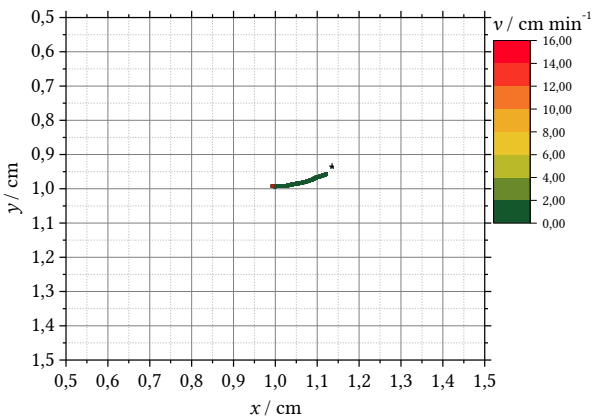


Abbildung 314 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE100V1)

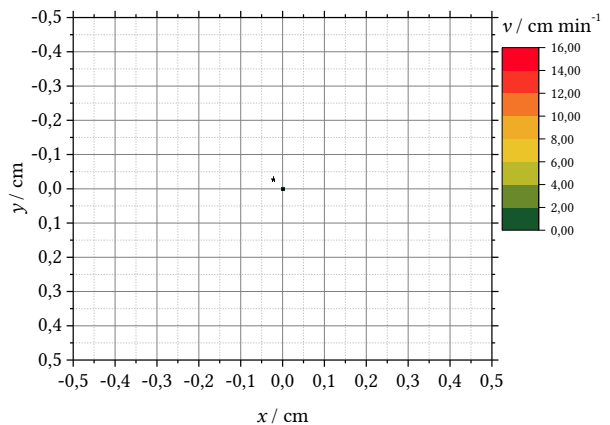


Abbildung 315 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE100V2)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

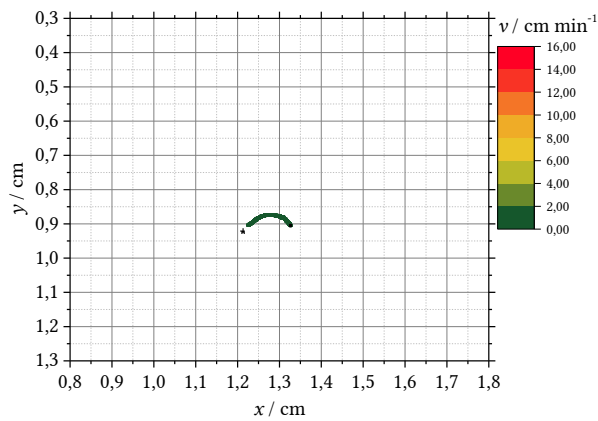


Abbildung 316 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE100V3)

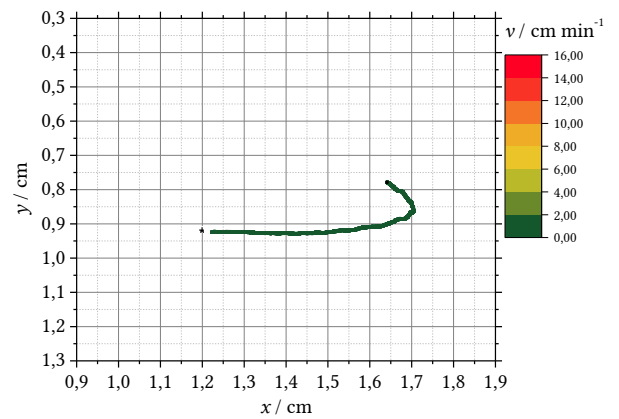


Abbildung 319 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE300V3)

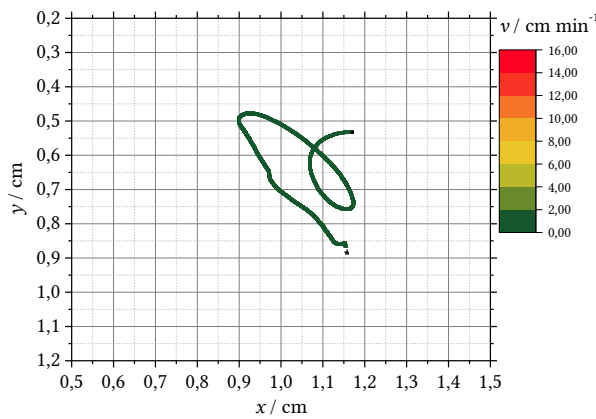


Abbildung 317 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE300V1)

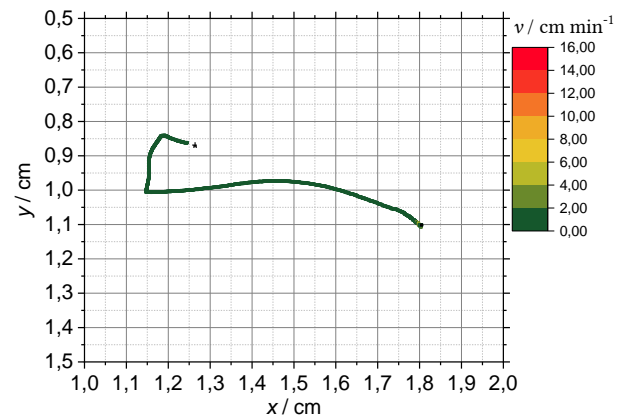


Abbildung 320 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE500V1)

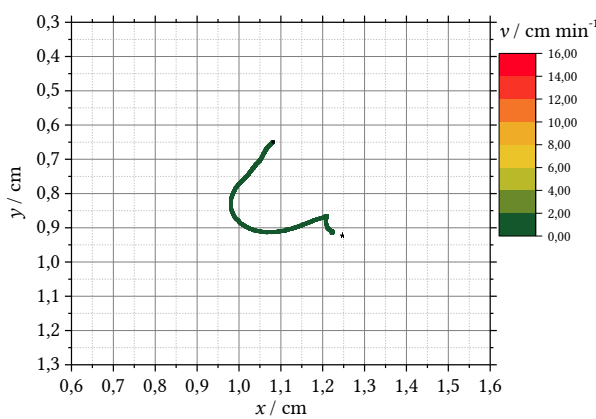


Abbildung 318 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE300V2)

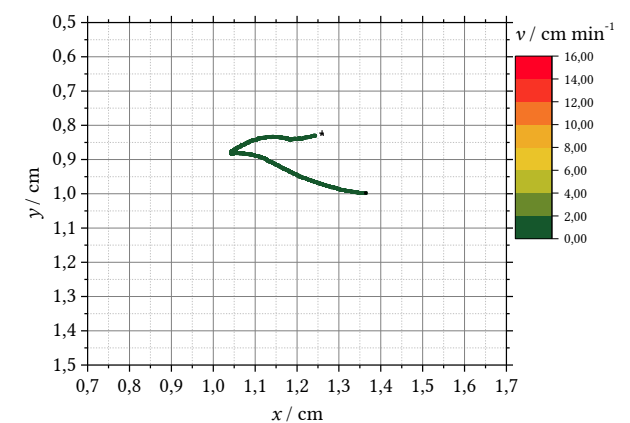


Abbildung 321 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE500V2)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

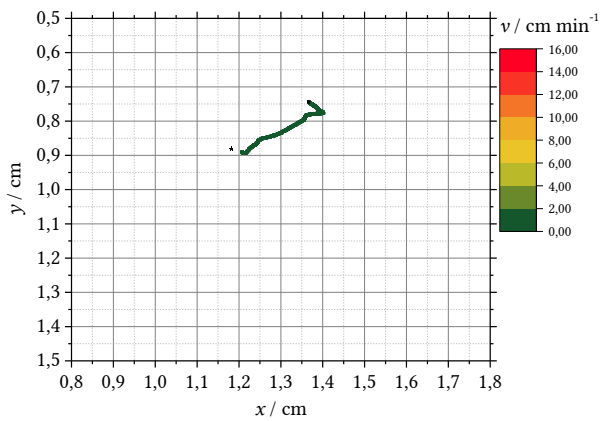


Abbildung 322 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE500V3)

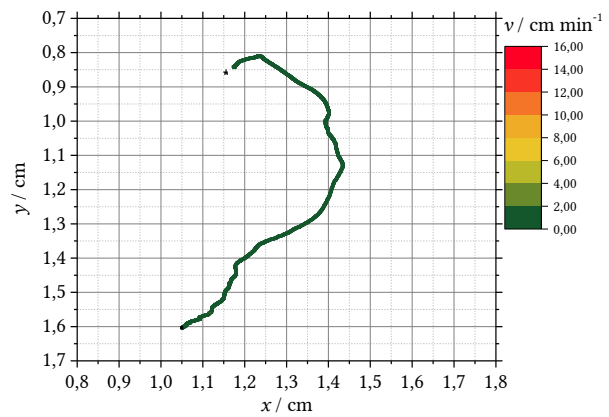


Abbildung 325 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE750V3)

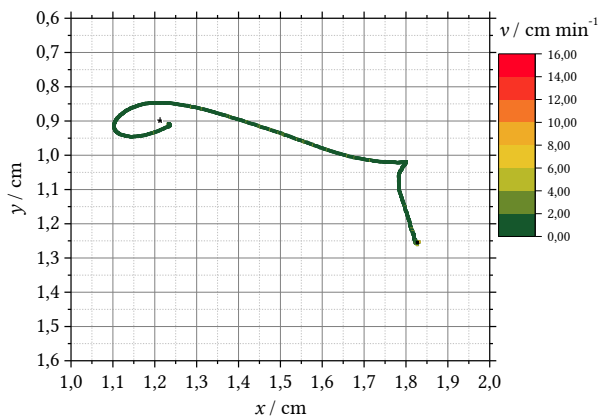


Abbildung 323 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE750V1)

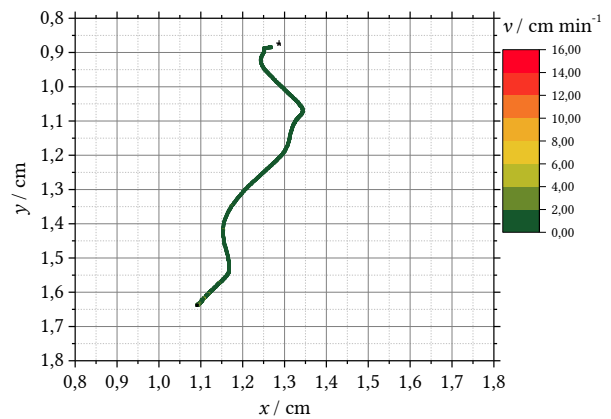


Abbildung 326 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE1000V1)

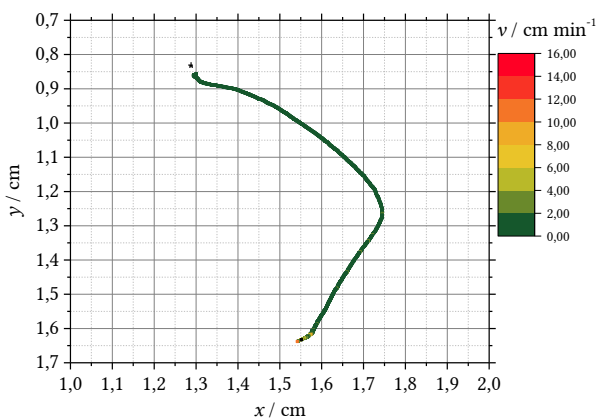


Abbildung 324 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE750V2)

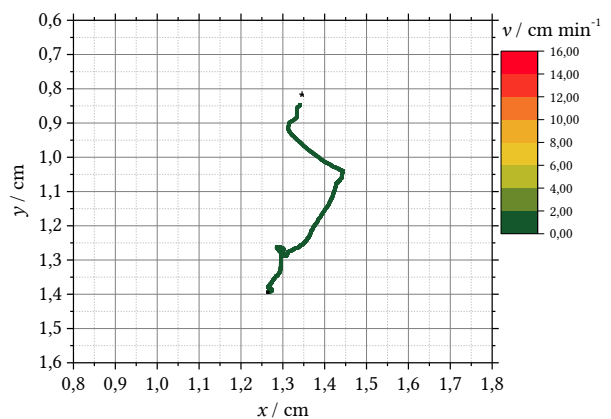


Abbildung 327 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE1000V2)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

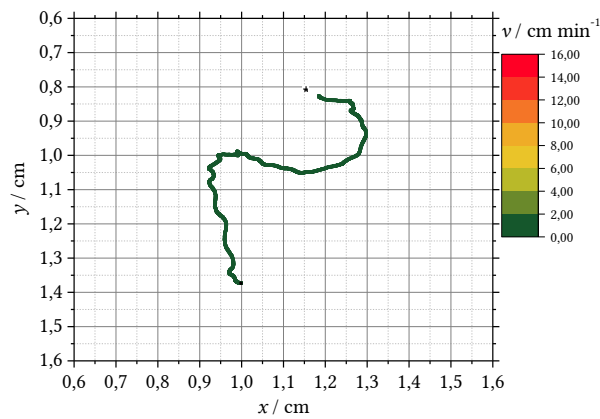


Abbildung 328 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE1000V3)

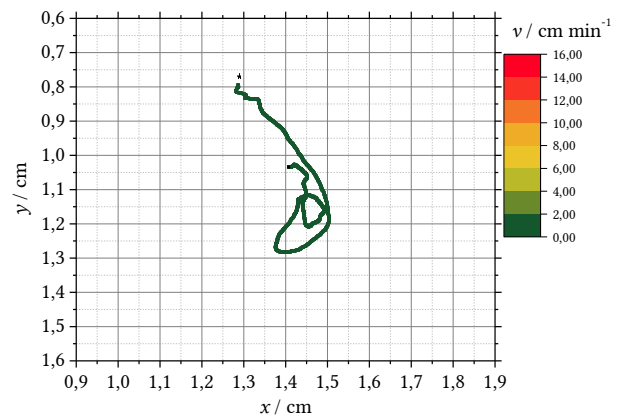


Abbildung 330 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE1250V2)

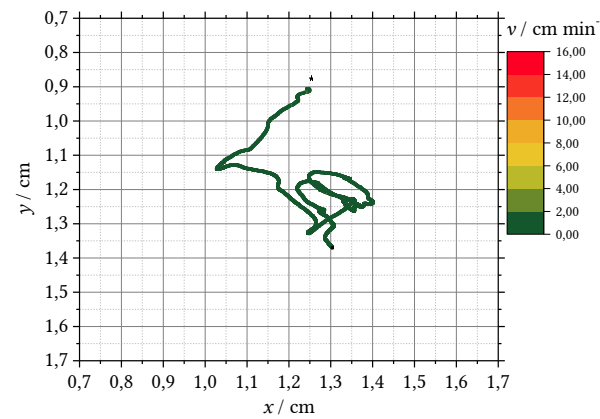


Abbildung 329 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE1250V1)

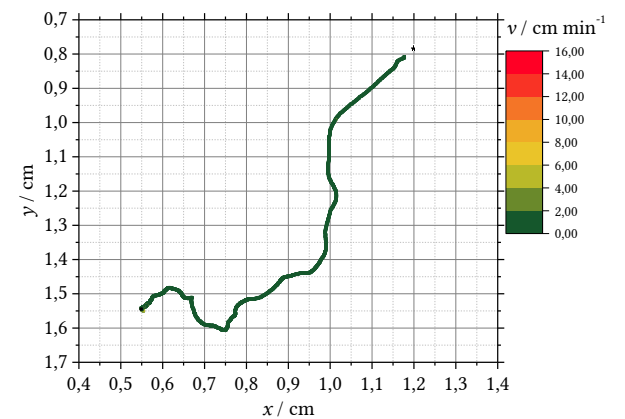


Abbildung 331 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit CTAB bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphTE1250V3)

8.5.1.8 Referenzverhalten von Wassertropfen mit Magnetitnanopartikeln im homogenen elektrischen Feld

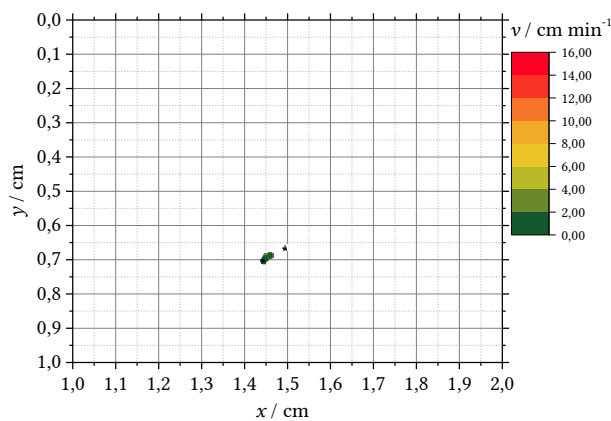


Abbildung 332 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PreF1h100V)

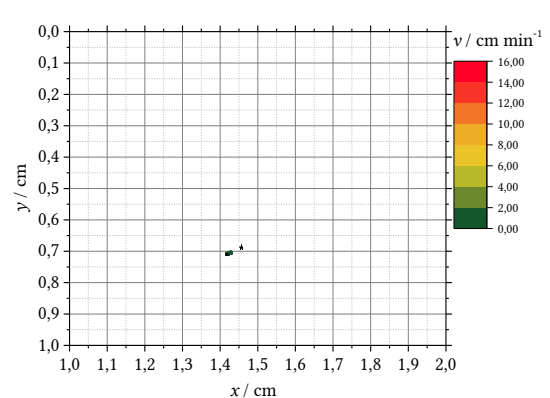


Abbildung 333 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PreF3h100V)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

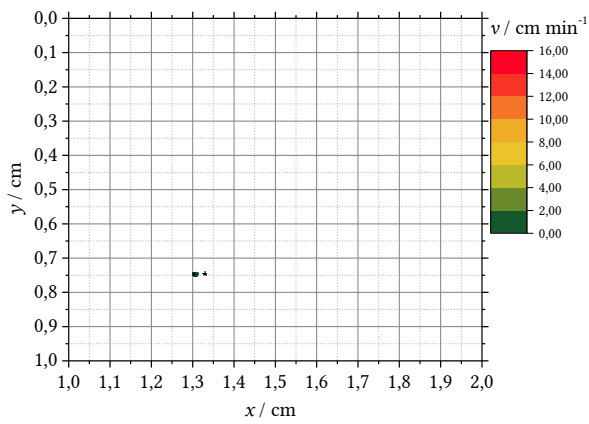


Abbildung 334 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref4h100V)

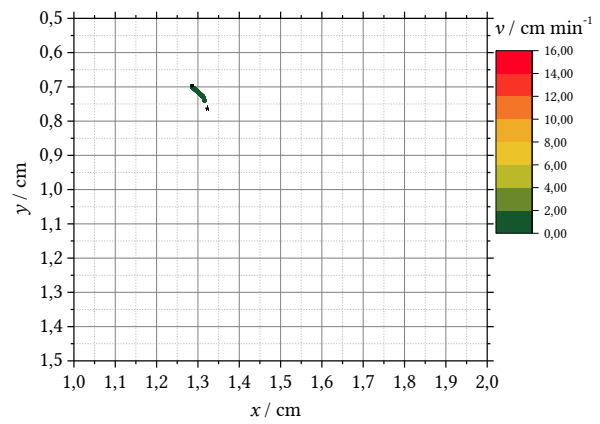


Abbildung 337 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref4h300V)

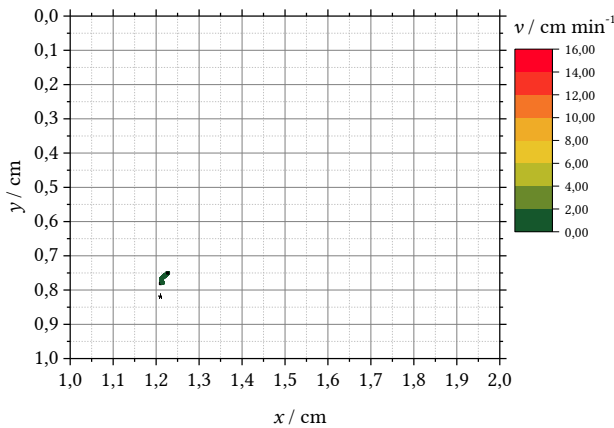


Abbildung 335 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref1h300V)

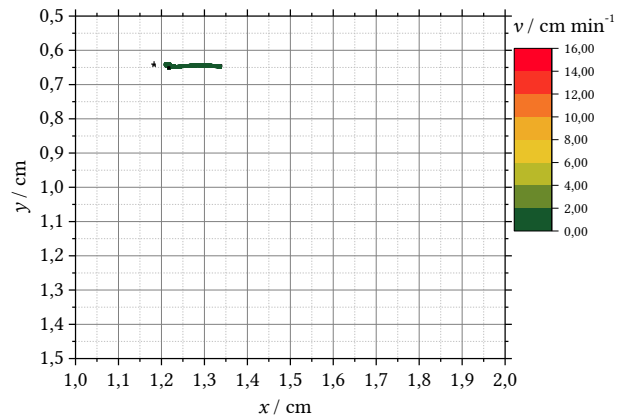


Abbildung 338 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref1h500V)

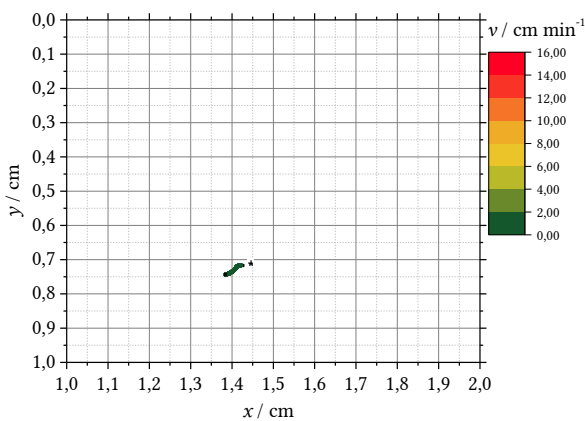


Abbildung 336 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref3h300V)

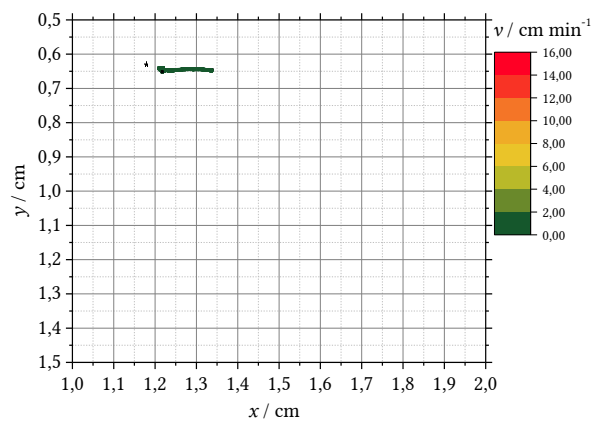


Abbildung 339 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref2h500V)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

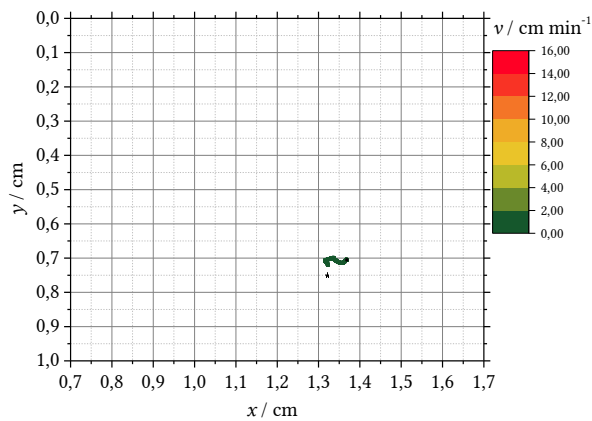


Abbildung 340 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref4h500V)

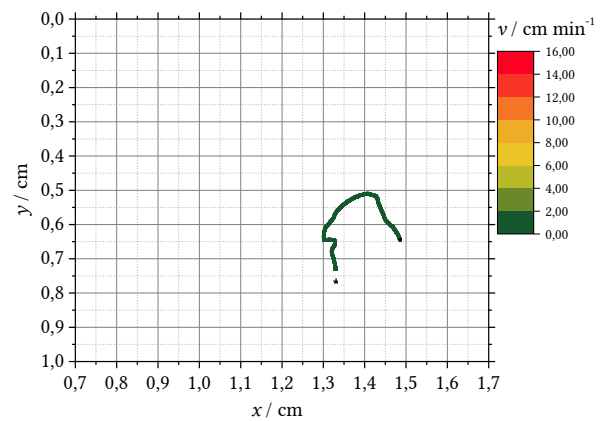


Abbildung 343 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref4h750V)

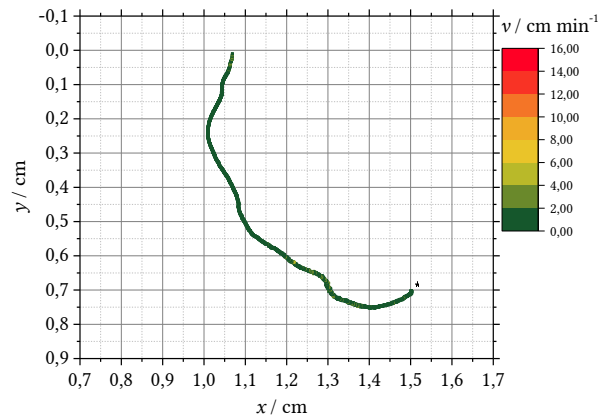


Abbildung 341 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref2h750V)

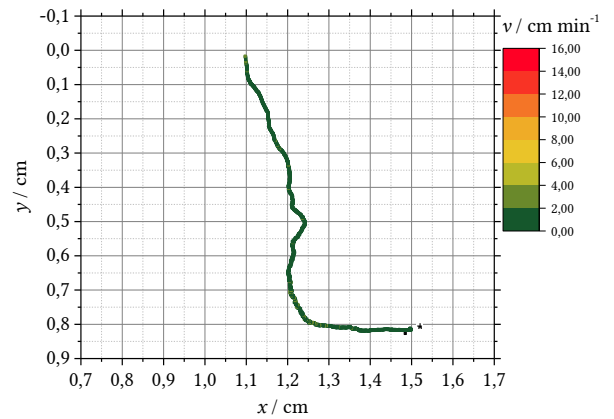


Abbildung 344 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref2h1000V)

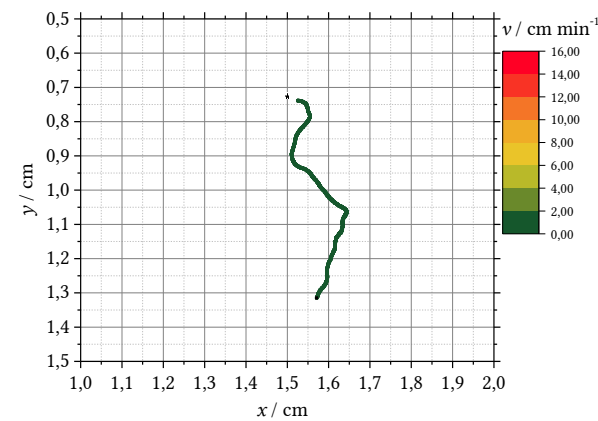


Abbildung 342 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref3h750V)

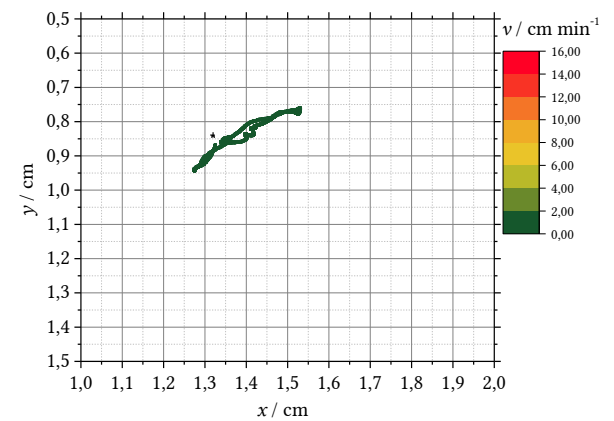


Abbildung 345 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-PPref3h1000V)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

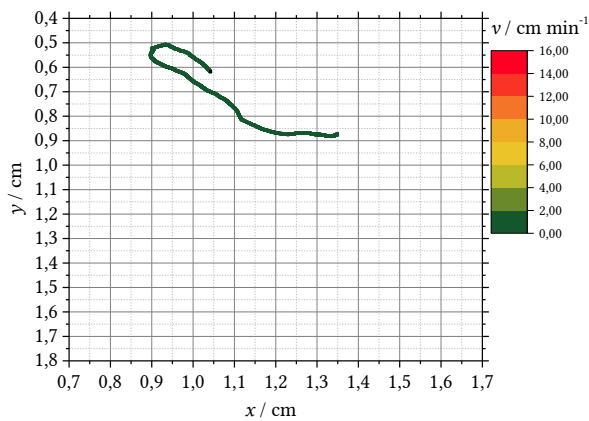


Abbildung 346 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-Pre4h1000V)

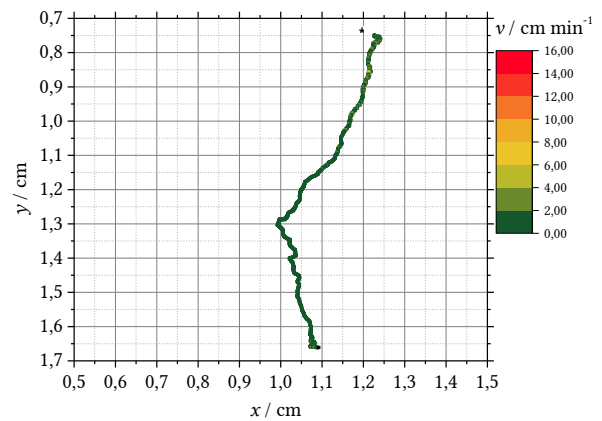


Abbildung 348 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-Pre2h1250V)

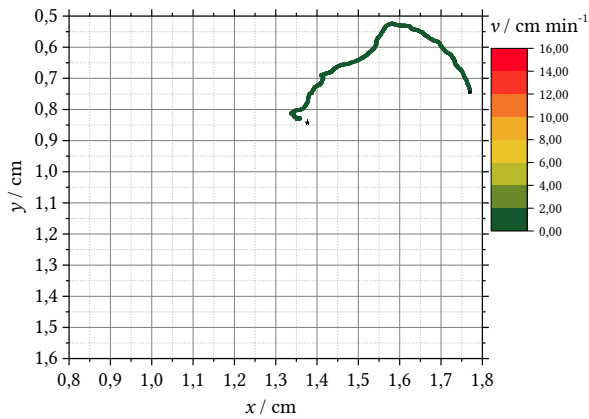


Abbildung 347 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-Pre3h1250V)

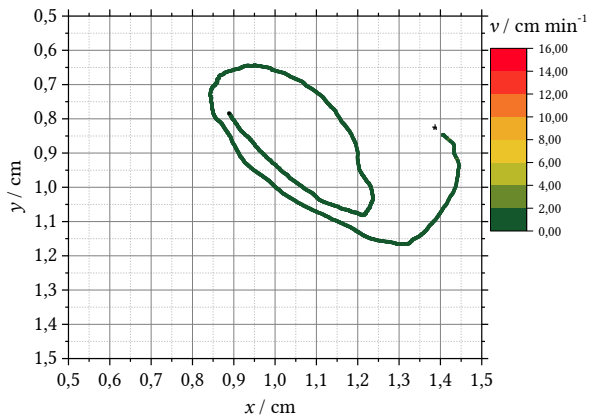


Abbildung 349 Spur mit Geschwindigkeitsprofil eines Wassertropfens mit Magnetitnanopartikeln bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphN-Pre4h1250V)

8.5.1.9 Bewegungsverhalten der 10%-PAAm-Kapseln im homogenen elektrischen Feld

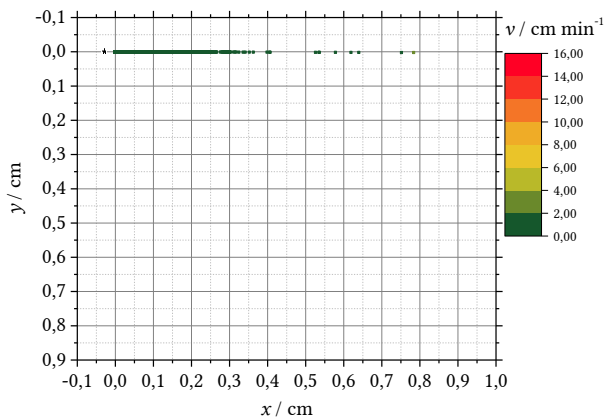


Abbildung 350 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER100V1)

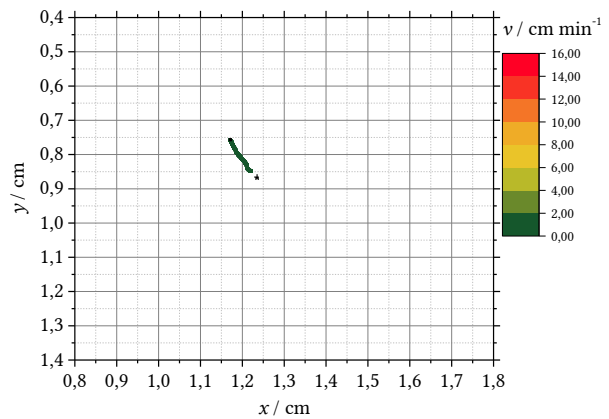


Abbildung 351 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER100V2)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

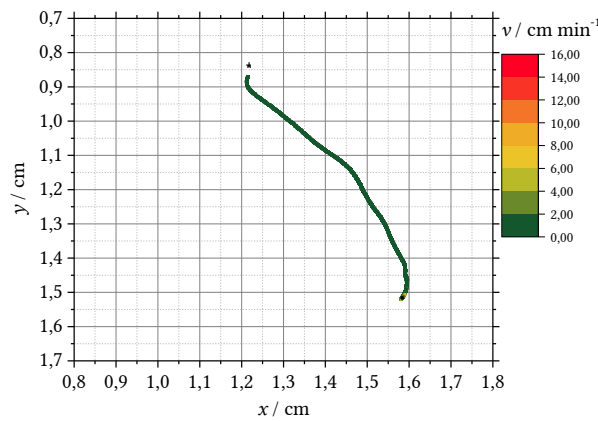


Abbildung 352 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER100V3)

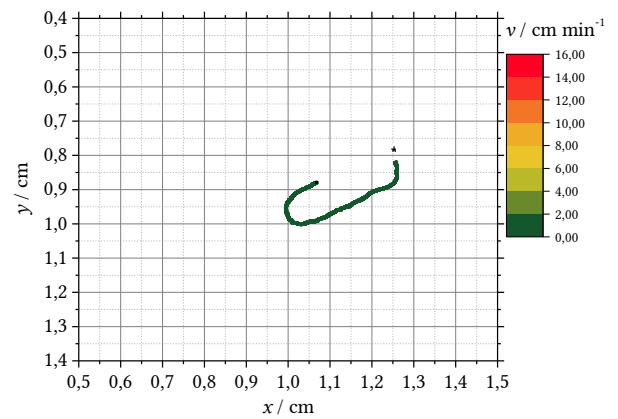


Abbildung 355 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER300V3)

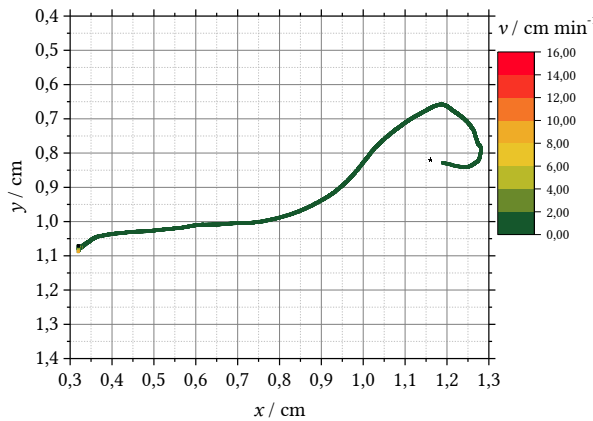


Abbildung 353 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER300V1)

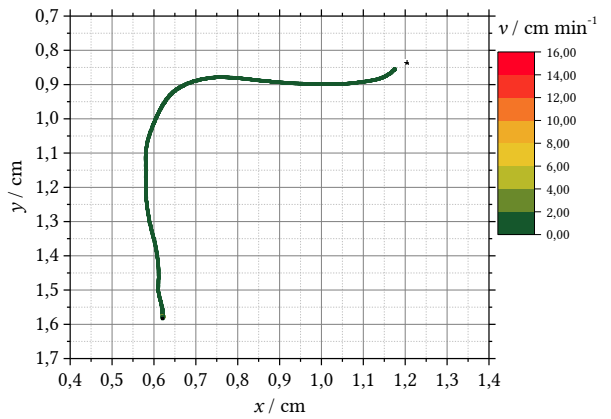


Abbildung 356 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER500V1)

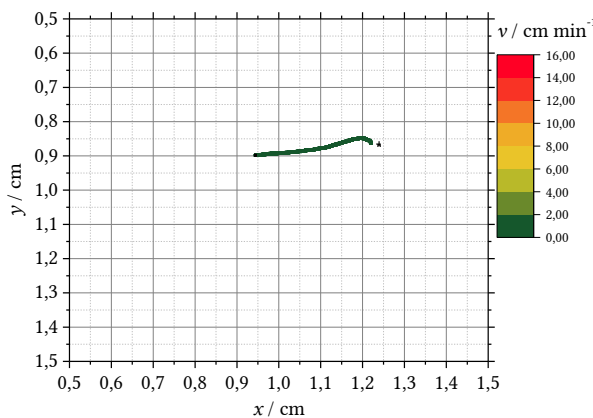


Abbildung 354 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER300V2)

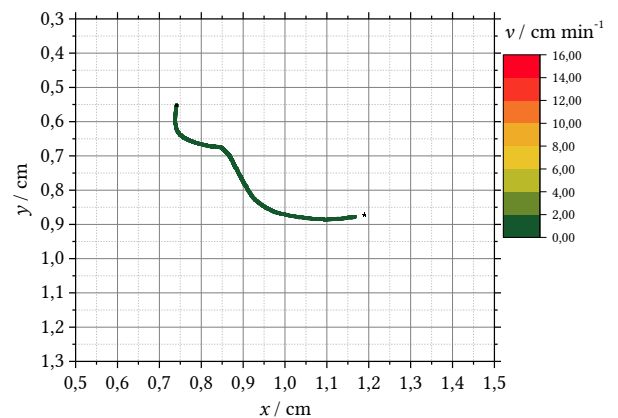


Abbildung 357 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER500V2)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

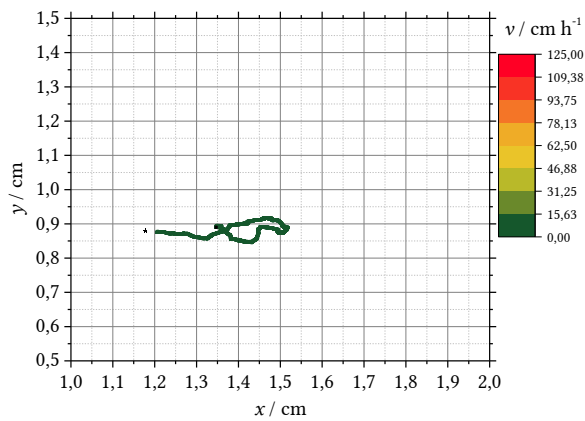


Abbildung 358 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER500V3)

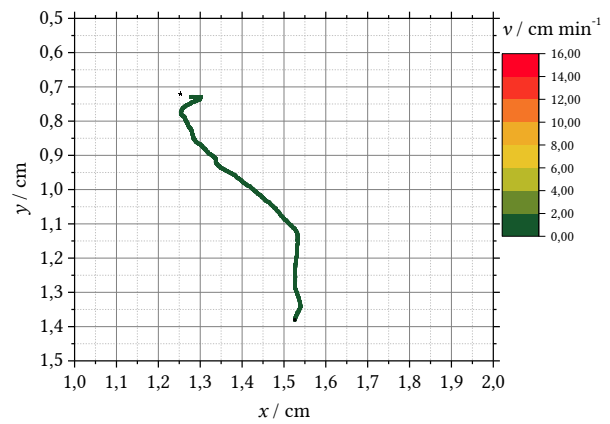


Abbildung 361 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER750V3)

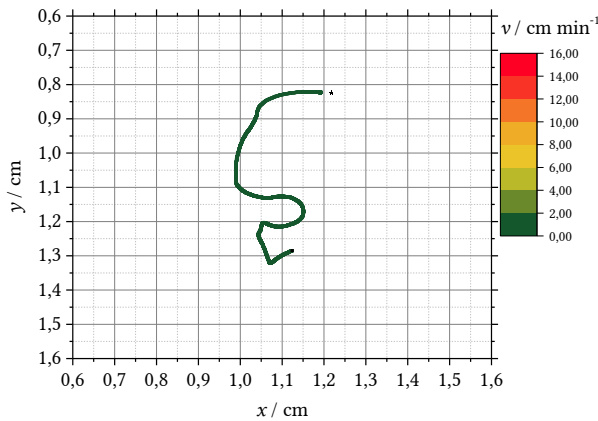


Abbildung 359 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER750V1)

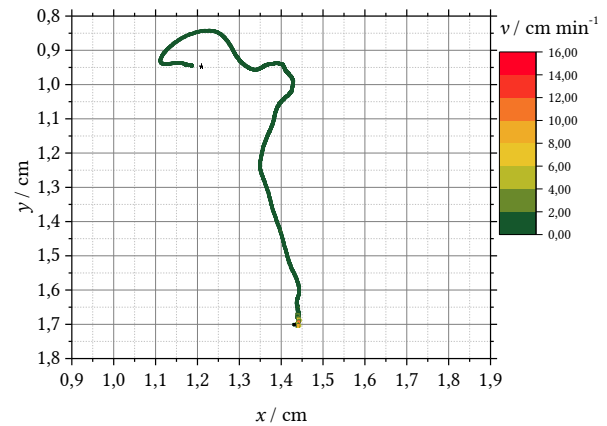


Abbildung 362 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER1000V1)

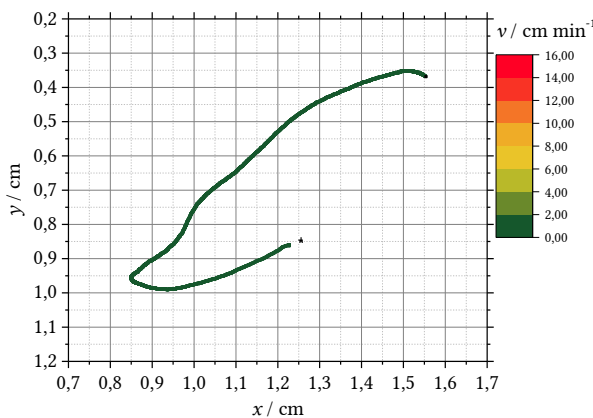


Abbildung 360 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER750V2)

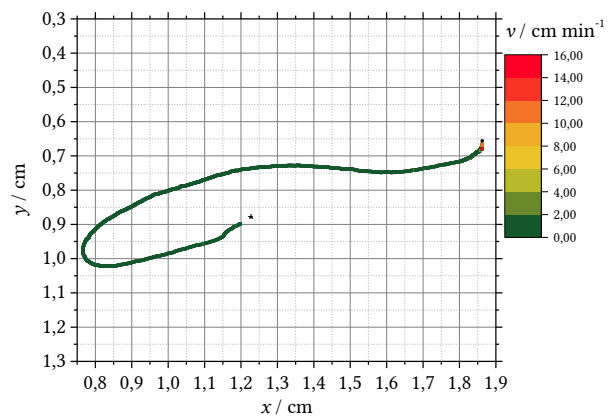


Abbildung 363 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAm-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER1000V2)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

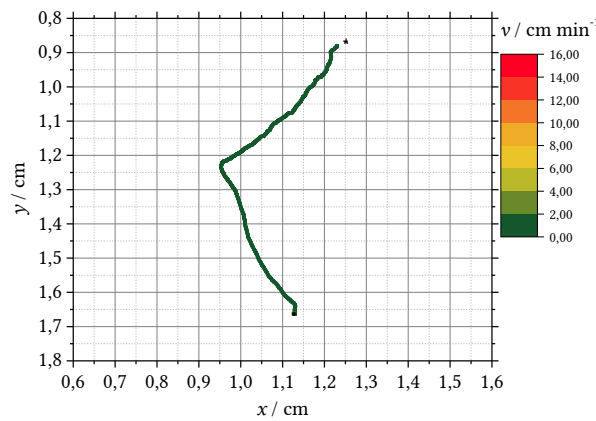


Abbildung 364 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAM-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER1000V3)

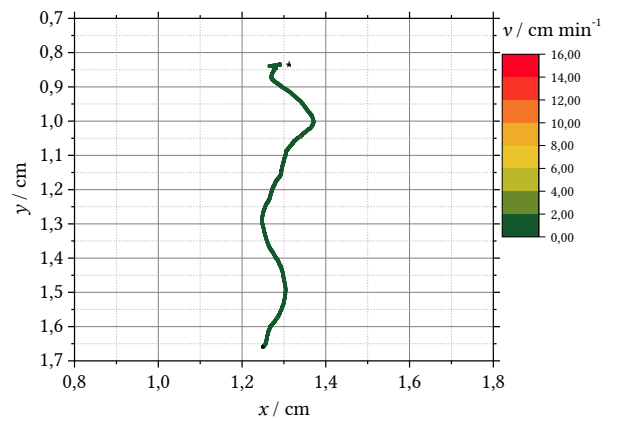


Abbildung 366 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAM-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER1250V2)

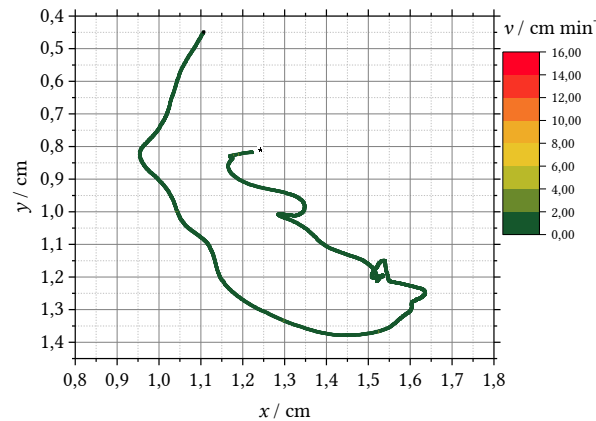


Abbildung 365 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAM-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER1250V1)

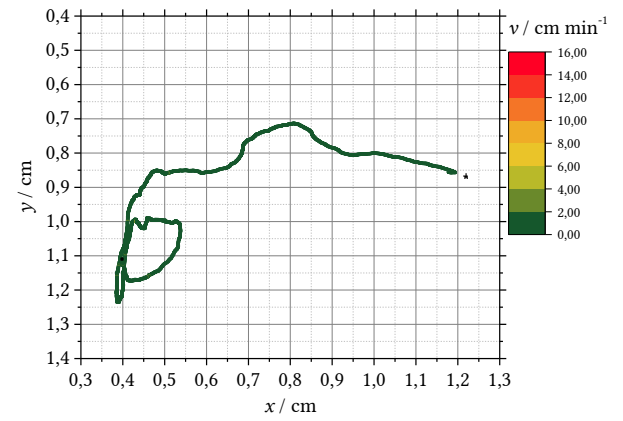


Abbildung 367 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer PAAM-Kapsel mit einer auf 10% verringerten Polymerkonzentration bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphVER1250V3)

8.5.1.10 Bewegungsverhalten von Alginatkapseln im homogenen elektrischen Feld

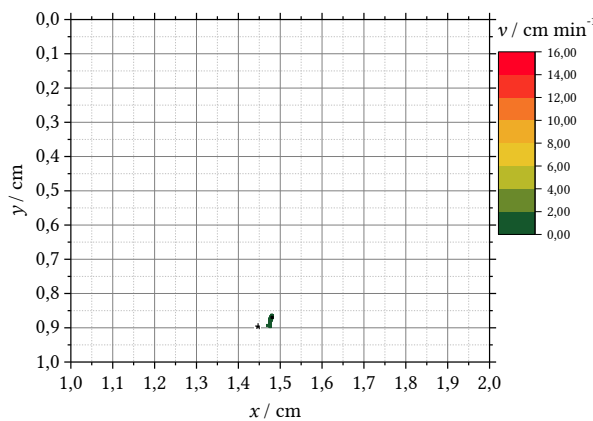


Abbildung 368 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat1h100V)

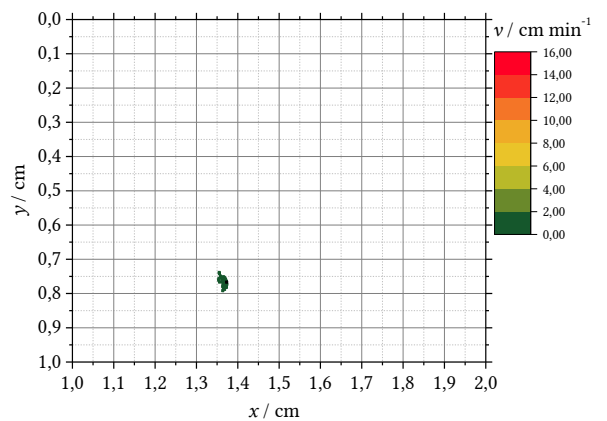


Abbildung 369 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat2h100V)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

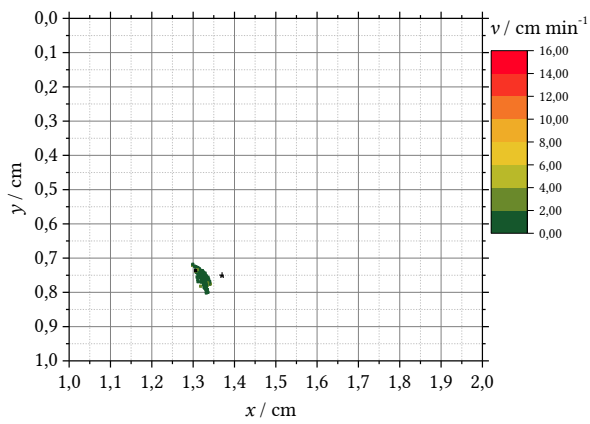


Abbildung 370 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 100 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat3h100V)

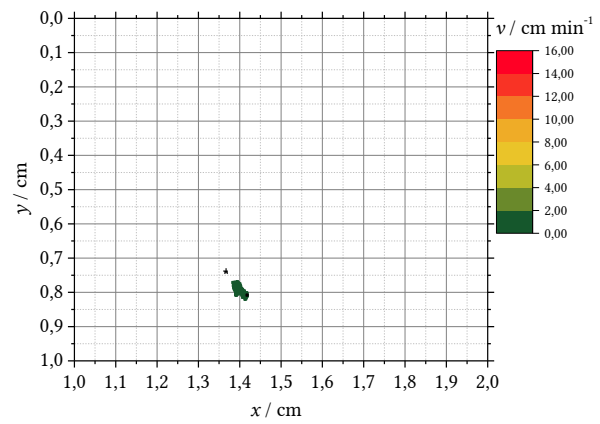


Abbildung 373 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat3h300V)

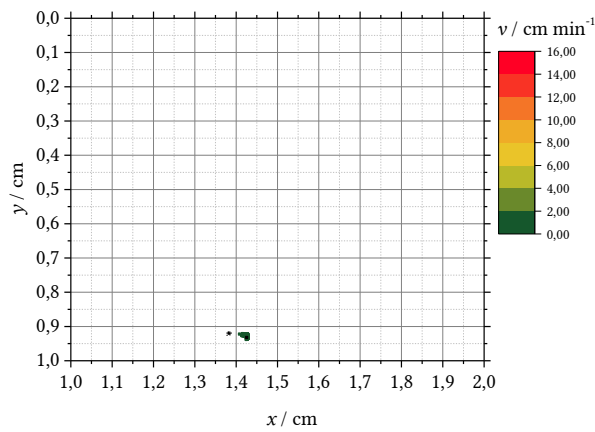


Abbildung 371 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat1h300V)

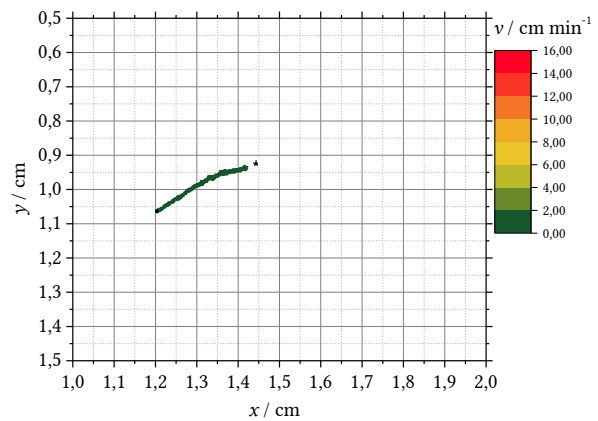


Abbildung 374 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat1h500V)

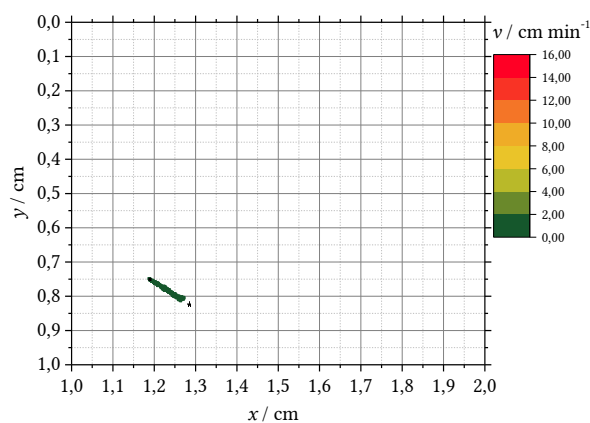


Abbildung 372 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 300 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat2h300V)

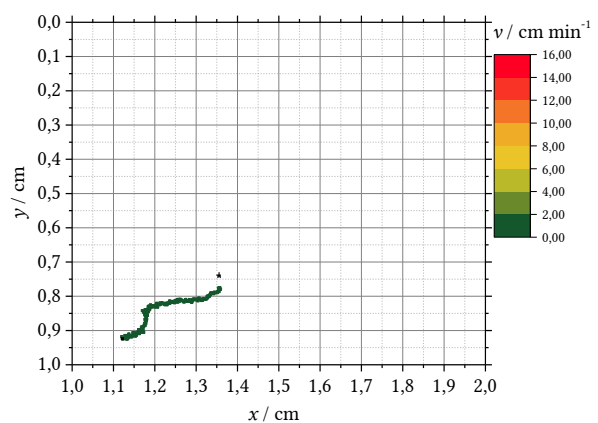


Abbildung 375 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat2h500V)

8. Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

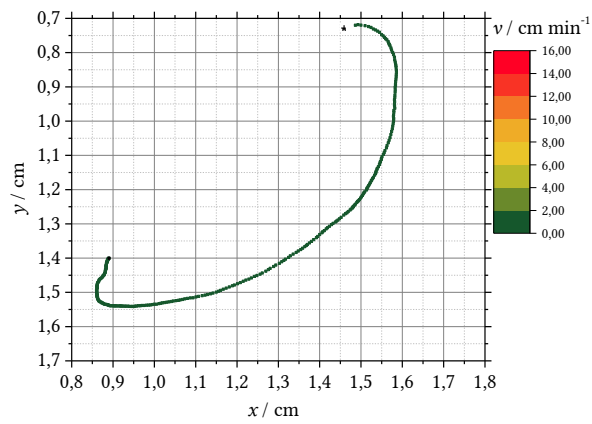


Abbildung 376 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 500V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat2h750V)

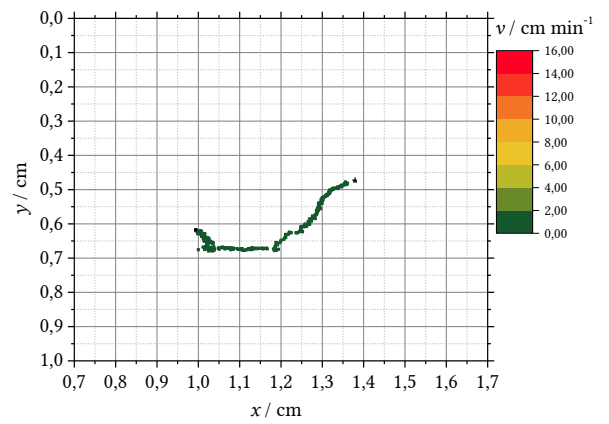


Abbildung 379 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat2h750Vb)

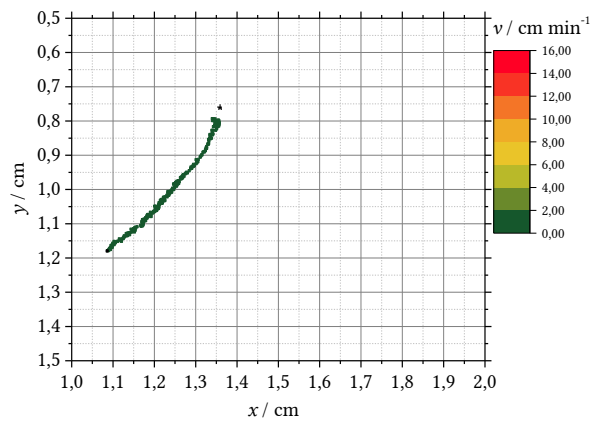


Abbildung 377 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 500 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat3h500V)

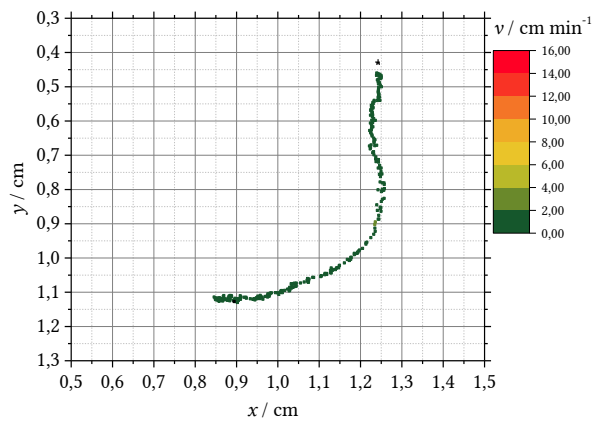


Abbildung 380 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat3h750V)

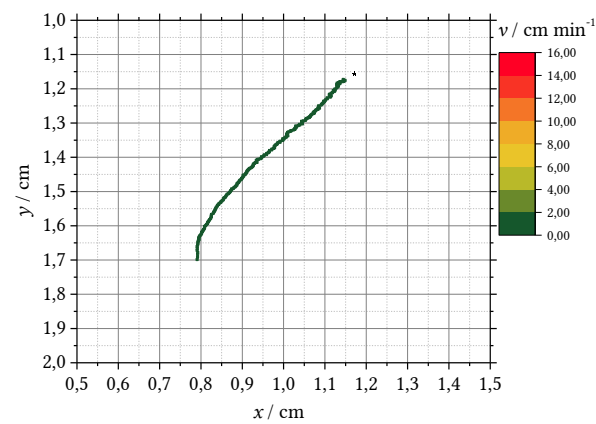


Abbildung 378 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 750 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat1h750V)

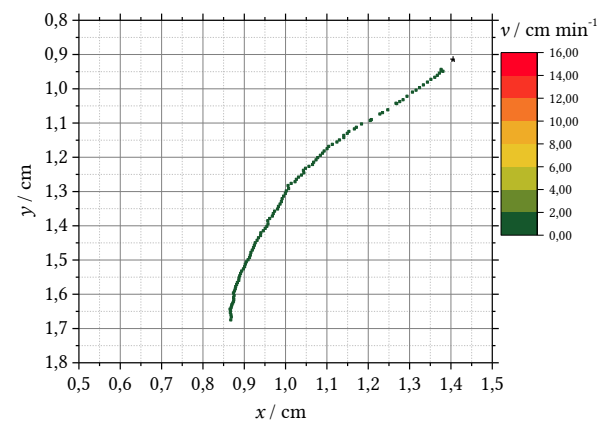


Abbildung 381 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat1h1000V)

8 Anhang

8.5 Bewegungsverhalten der Polyacrylamidkapseln und der Referenzsysteme

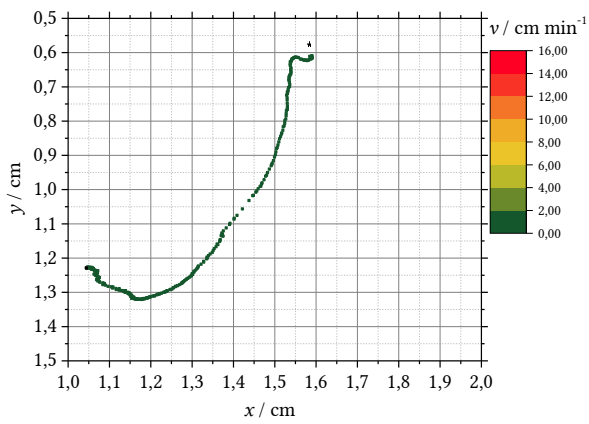


Abbildung 382 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat2h1000V)

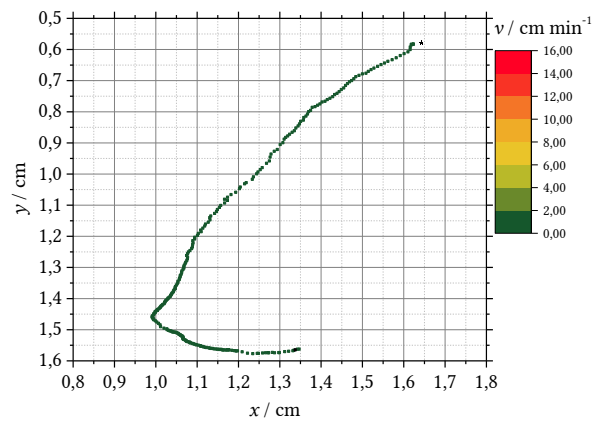


Abbildung 385 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat2h1250V)

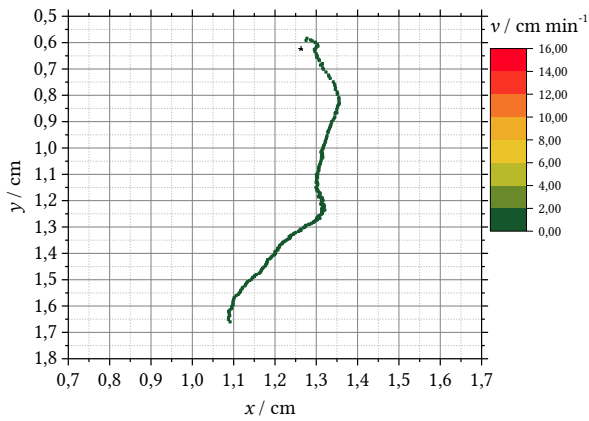


Abbildung 383 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 1000 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat3h1000V)

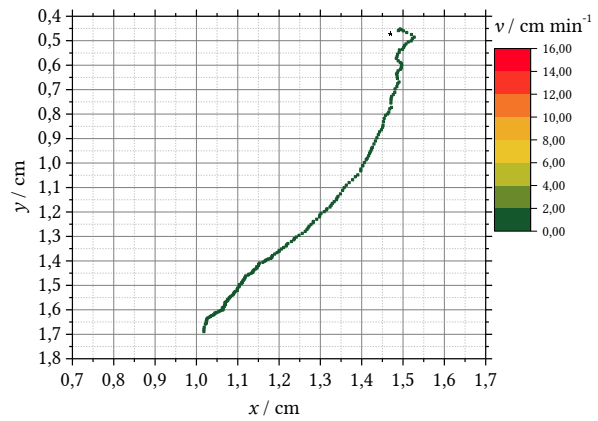


Abbildung 386 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat3h1250V)

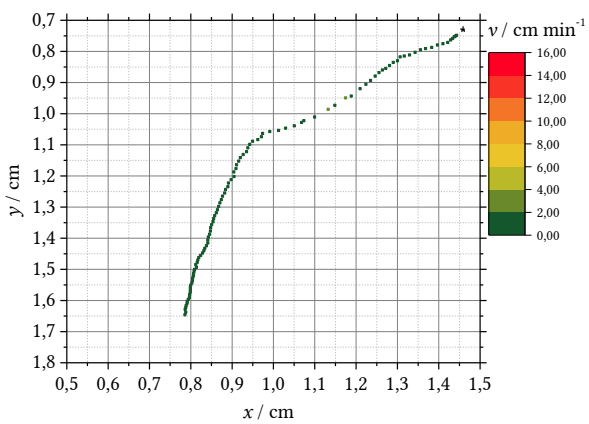


Abbildung 384 Spur mit Geschwindigkeitsprofil einer Alginatkapsel bei 1250 V im homogenen elektrischen Feld (GraphAlginat1h1250V)

9 Literaturverzeichnis

- [1] Billings, J. J. & Holland, D. F. *Vibrating water drops in electric fields*. J. Geophys. Res. 74, 6881–6886 (1969).
- [2] Bresciani, A. E., Alves, R. M. B. & Nascimento, C. A. O. *Coalescence of Water Droplets in Crude Oil Emulsions: Analytical Solution*. Chem. Eng. Technol. 33, 237–243 (2010).
- [3] Raisin, J., Reboud, J. L. & Atten, P. *Electrocoalescence of water drops in oil shear flow: Development of an experimental set up*. in *Proceedings - IEEE International Conference on Dielectric Liquids* (2011). doi:10.1109/ICDL.2011.6015470
- [4] Eow, J., Ghadiri, M. & Sharif, A. *Electrostatic and hydrodynamic separation of aqueous drops in a flowing viscous oil*. Chem. Eng. Process. (2002). doi:10.1016/S0255-2701(01)00183-0
- [5] Di Marco, P. *et al.* *Influence of electric field on single gas-bubble growth and detachment in microgravity*. Int. J. Multiph. Flow (2003). doi:10.1016/S0301-9322(03)00030-2
- [6] Dimova, R. *Membrane electroporation in high electric fields*. in *Bioelectrochemistry: Fundamentals, Applications and Recent Developments* (2012). doi:10.1002/9783527644117.ch7
- [7] Chang, D. C., Saunders, J. A., Chassy, B. M. & Sowers, A. E. *Guide to Electroporation and Electrofusion*. *Guide to Electroporation and Electrofusion* (2012). doi:10.1016/C2009-0-21564-9
- [8] Dimitrov, D. S. *Electroporation and electrofusion of membranes*. Handb. Biol. Phys. 1, 851–901 (1995).
- [9] Mekid, H. & Mir, L. M. *In vivo cell electrofusion*. Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj. 1524, 118–130 (2000).
- [10] Rushton, E. & Davies, G. A. *The slow motion of two spherical particles along their line of centres*. Int. J. Multiph. Flow (1978). doi:10.1016/0301-9322(78)90031-9
- [11] Leal, L. G. *Breakup of concentric double emulsion droplets in linear flows*. J. Fluid Mech. (1992). doi:10.1017/S0022112090001525
- [12] Johnson, R. *Fluid Mechanics of Compound Multiphase Drops and Bubbles*. Annu. Rev. Fluid Mech. (1985). doi:10.1146/annurev.fluid.17.1.298
- [13] Bei, Z. M., Jones, T. B., Tucker-Schwartz, A. & Harding, D. R. *Electric field mediated droplet centering*. Appl. Phys. Lett. 93, (2008).
- [14] Tucker-Schwartz, A. K., Bei, Z., Garrell, R. L. & Jones, T. B. *Polymerization of electric field-centered double emulsion droplets to create polyacrylate shells*. Langmuir 26, 18606–18611 (2010).
- [15] Kunz, B., Krückeberg, S. & Weißbrodt, J. *Chancen und Grenzen der Mikroverkapselung in der modernen Lebensmittelverarbeitung*. Chem. Ing. Tech. 75, 1733–1740 (2003).
- [16] Ming Swi Chang, T. *Artificial cells in 1977*. *International Journal of Artificial Organs* 1, 35–43 (1978).
- [17] Xu, C., Hu, S. & Chen, X. *Artificial cells: from basic science to applications*. *Materials Today* 19, 516–532 (2016).
- [18] Bayer Crop Science GmbH *et al.* *Combinations of plant protecting agents with organic and inorganic matrix materials*. (2001).
- [19] Brandau, T. *Mikroverkapselte Wirkstoffe und Mikrokugeln in pharmazeutischen und*

9 Literaturverzeichnis

- kosmetischen Anwendungen*. Chemie-Ingenieur-Technik 75, 1741–1745+1581 (2003).
- [20] Jund, P., Kim, S. G., Tomanek, D. & Borrmann, P. *Verfahren und Behältnis zur planmäßigen Freisetzung von Wirksubstanz*. (1996).
- [21] Shahinpoor, M., Bar-Cohen, Y., Simpson, J. O. & Smith, J. *Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles - A review*. *Smart Materials and Structures* 7, (1998).
- [22] Gandhi, M. V. & Thompson, B. D. *Smart Materials and Structures*. (Springer Netherlands, 1992).
- [23] Hamlen, R. P., Kent, C. E. & Shafer, S. N. *Electrolytically activated contractile polymer [15]*. *Nature* 206, 1149–1150 (1965).
- [24] TANAKA, T., NISHIO, I., SUN, S.-T. & UENO-NISHIO, S. *Collapse of Gels in an Electric Field*. *Science* (80-.). 218, 467–469 (1982).
- [25] Veerapaneni, S. K., Young, Y. N., Vlahovska, P. M. & Bławzdziejewicz, J. *Dynamics of a compound vesicle in shear flow*. *Phys. Rev. Lett.* 106, (2011).
- [26] Kan, H. C., Udaykumar, H. S., Shyy, W. & Tran-Son-Tay, R. *Hydrodynamics of a compound drop with application to leukocyte modeling*. *Phys. Fluids* (1998). doi:10.1063/1.869601
- [27] Cordasco, D. *et al.* *Dynamics of red blood cells in oscillating shear flow*. *J. Fluid Mech.* (2016). doi:10.1017/jfm.2016.409
- [28] Watanabe, N., Kataoka, H. & Takatani, S. *Dynamic deformation behavior of normal human red blood cells freely suspended in a sinusoidally oscillating quasi-couette shear flow: Elastic stretching and visco-elastic recovering model*. *Proceedings of the 5th World Congress of Biomechanics* (2006).
- [29] Dupire, J., Abkarian, M. & Viallat, A. *Chaotic dynamics of red blood cells in a sinusoidal flow*. *Phys Rev Lett* (2010). doi:10.1103/PhysRevLett.104.168101
- [30] Hou, H. W. *et al.* *Microfluidic devices for blood fractionation*. *Micromachines* 2, 319–343 (2011).
- [31] Peppas, N. A. *Hydrogels in Medicine and Pharmacy: Properties and applications*. (CRC Press, 1987).
- [32] DeRossi, D., Kajiwarra, K., Osada, Y. & Yamauchi, A. *Polymer Gels: Fundamentals and Biomedical Applications*. *Journal of Chemical Information and Modeling* 53, (1991).
- [33] Yoshida, R. *Self-oscillating polymer gel as novel biomimetic materials exhibiting spatiotemporal structure*. *Colloid Polym. Sci.* 289, 475–487 (2011).
- [34] Masuda, T. *et al.* *Self-oscillating polymer brushes*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 52, 7468–71 (2013).
- [35] Yoshida, R. & Murase, Y. *Self-oscillating surface of gel for autonomous mass transport*. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 99, 60–66 (2012).
- [36] Yoshida, R. *Self-oscillating gel as smart materials*. *Adv. Sci. Technol.* (Stafa-Zuerich, Switz.) 57, 1–4 (2008).
- [37] Liedl, T. & Simmel, F. C. *Switching the conformation of a DNA molecule with a chemical oscillator*. *Nano Lett.* (2005). doi:10.1021/nl051180j
- [38] Crook, C. J., Smith, A., Jones, R. A. L. & Ryan, A. J. *Chemically induced oscillations in a pH-responsive hydrogel*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2002). doi:10.1039/b109977a
- [39] Howse, J. R. *et al.* *Reciprocating power generation in a chemically driven synthetic muscle*.

9 Literaturverzeichnis

- Nano Lett. (2006). doi:10.1021/nl0520617
- [40] Yoshida, R., Ichijo, H., Hakuta, T. & Yamaguchi, T. *Self-oscillating swelling and deswelling of polymer gels*. Macromol. Rapid Commun. (1995). doi:10.1002/marc.1995.030160412
- [41] Hamann, C. H. & Vielstich, Wolf. *Elektrochemie I: Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*. (VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988).
- [42] Hörnemann, E. & Hübscher, H. *Elektrotechnik Fachbildung Industrieelektronik*. (Westermann Schulbuchverlag, 1998).
- [43] Stöcker, H. *Taschenbuch der Physik*. (Europa-Lehrmittel, 2014).
- [44] Bastian, P., Bumiller, H., Burgmaier, M. & U.a. *Fachkunde Elektrotechnik*. (Europa-Lehrmittel, 2012).
- [45] Ye, G. & Goward, G. R. *Proton dynamics in polymer electrolytic membranes by solid state NMR*. in *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* 49, 714–715 (2008).
- [46] Kudoh, Y., Tsuchiya, S., Kojima, T., Fukuyama, M. & Yoshimura, S. *An aluminum solid electrolytic capacitor with an electroconducting-polymer electrolyte*. Synth. Met. 41, 1133–1136 (1991).
- [47] Liqun, Z. *Electrolytic Co-Deposition of Polymer-Encapsulated (Microencapsulated) Particles*. in *Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation* 297–342 (2006). doi:10.1002/3527608478.ch9
- [48] Seiffert, S. & Oppermann, W. *Amine-functionalized polyacrylamide for labeling and crosslinking purposes*. Macromol. Chem. Phys. 208, 1744–1752 (2007).
- [49] Rehage, H. & Veyssié, M. *Zweidimensionale Modellnetzwerke*. Angew. Chemie 102, 497–506 (1990).
- [50] Sukhishvili, S. A. & Granick, S. *Layered, Erasable, Ultrathin Polymer Films*. J. Am. Chem. Soc. 122, 9550–9551 (2000).
- [51] Krausch, G. *Surface induced self assembly in thin polymer films*. Mater. Sci. Eng. R Reports 14, v-94 (1995).
- [52] Kahner, R., Waerder, B., Arslan, H. K. & Rehage, H. *New types of self-organizing interfacial alginate membranes*. Colloid Polym. Sci. 288, 461–468 (2010).
- [53] Efremov, M. Y., Olson, E. A., Zhang, M., Zhang, Z. & Allen, L. H. *Probing glass transition of ultrathin polymer films at a time scale of seconds using fast differential scanning calorimetry*. Macromolecules 37, 4607–4616 (2004).
- [54] Jones, D. M., Smith, J. R., Huck, W. T. S. & Alexander, C. *Variable Adhesion of Micropatterned Thermoresponsive of*. Adv. Mater. 14, 1130–1134 (2002).
- [55] Walter, A. *Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln*. (Universität Essen, 1999).
- [56] Walter, A., Rehage, H. & Leonhard, H. *Shear-induced deformations of polyamide microcapsules*. Colloid Polym. Sci. 278, 169–175 (2000).
- [57] Chen, Z. *Dissertation: Synthese von Mikrokapseln und deren Deformationsverhalten unter äußeren Stimulationen*. (TU Dortmund, 2012).
- [58] Dörfler, H.-D. *Lyotrope Flüssigkristalle*. in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme* 469–506 (Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002).
- [59] Dörfler, H.-D. *Chemischer Aufbau, Eigenschaften und spezielle Anwendungen von*

9 Literaturverzeichnis

- Tensiden. in Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme* 329–372 (2002).
- [60] Fleming, V. & Wade, W. E. *A review of laxative therapies for treatment of chronic constipation in older adults.* Am. J. Geriatr. Pharmacother. 8, 514–550 (2010).
- [61] Evans, D. F., Allen, M., Ninham, B. W. & Fouda, A. *Critical micelle concentrations for alkyltrimethylammonium bromides in water from 25 to 160°C.* J. Solution Chem. 13, 87–101 (1984).
- [62] Lu, A. *et al.* *Nanoengineering of a Magnetically Separable Hydrogenation Catalyst.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 43, 4303–4306 (2004).
- [63] Tsang, S. C., Caps, V., Paraskevas, I., Chadwick, D. & Thompsett, D. *Magnetically Separable, Carbon-Supported Nanocatalysts for the Manufacture of Fine Chemicals.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 43, 5645–5649 (2004).
- [64] Kumar, A. & Gupta, M. *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications.* Biomaterials 26, 3995–4021 (2005).
- [65] Taketomi, S., Ukita, M., Mizukami, M., Miyajima, H. & Chikazumi, S. *Magneto-optical Effects of Magnetic Fluid.* J. Phys. Soc. Japan 56, 3362–3374 (1987).
- [66] Mornet, S., Vasseur, S., Grasset, F., Veverka, P. & Goglio, G. *Magnetic nanoparticle design for medical applications.* Prog. Solid State Chem. 34, 237–247 (2006).
- [67] Li, B. Z., Wei, L., Gao, M. & Lei, H. *One-Pot Reaction to Synthesize Biocompatible Magnetite Nanoparticles.* Adv. Mater. 1001–1005 (2005). doi:10.1002/adma.200401545
- [68] Hyeon, T. *Chemical synthesis of magnetic nanoparticles.* Chem. Commun. 927–934 (2003).
- [69] Takafuji, M., Ide, S., Ihara, H. & Xu, Z. *Preparation of Poly (1-vinylimidazole) -Grafted Magnetic Nanoparticles and Their Application for Removal of Metal Ions.* Chem. Mater. 16, 1977–1983 (2004).
- [70] Elliott, D. W. & Zhang, W. *Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment.* Environ. Sci. Technol. 35, 4922–4926 (2001).
- [71] Khalafalla, S. E., Reimers, G. W. *Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids.* IEEE Trans. Magn. 16, 178–183 (1980).
- [72] Degen, P. *Ultradünne Filme: Molekulare Rezeptoren und magnetisch schaltbare Polymere an flüssigen und festen Grenzflächen.* (TU Dortmund, 2008).
- [73] Lindner, H. *Physik für Ingenieure.* (Fachbuchverlag Leipzig, 2001).
- [74] Albach, M. *Das elektrostatische Feld.* in *Grundlagen der Elektrotechnik 1* (Pearson Deutschland GmbH, 2011).
- [75] Taylor, G. I. *Electrically Driven Jets.* Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 313, 453–475 (1969).
- [76] Taylor, G. I. *Studies in Electrohydrodynamics. I. The Circulation Produced in a Drop by Electrical Field.* Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 291, 159–166 (1966).
- [77] Öttinger, H. C., Hütter, M. & Schurtenberger, P. *Polymere II: Polymerphysik.* (Eidgenössische Technische Hochschule Institut für Polymere Zürich, 2000). doi:<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004295017>
- [78] Schwalbe, J. T., Vlahovska, P. M. & Miksis, M. J. *Vesicle electrohydrodynamics.* Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 83, (2011).
- [79] McConnell, L. C., Miksis, M. J. & Vlahovska, P. M. *Vesicle electrohydrodynamics in DC electric fields.* IMA J. Appl. Math. (Institute Math. Its Appl. 78, 797–817 (2013).

9 Literaturverzeichnis

- [80] Ouriemi, M. & Vlahovska, P. M. *Electrohydrodynamics of particle-covered drops*. J. Fluid Mech. 751, 106–120 (2014).
- [81] Behjatian, A. & Esmaeeli, A. *Transient electrohydrodynamics of compound drops*. Acta Mech. 226, 2581–2606 (2015).
- [82] O’Konski, C. T. & Thacher, H. C. *The distortion of aerosol droplets by an electric field*. J. Phys. Chem. 57, 955–958 (1953).
- [83] Allan, R. S. & Mason, S. G. *Particle Behaviour in Shear and Electric Fields. I. Deformation and Burst of Fluid Drops*. Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 267, 45–61 (1962).
- [84] Zholkovskij, E. K., Masliyeh, J. H. & Czarnecki, J. *An electrokinetic model of drop deformation in an electric field*. J. Fluid Mech. 472, 1–27 (2002).
- [85] Larrondo, L. & St. John Manley, R. *Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 19, 909–920 (1981).
- [86] Torza, S., Cox, R. G. & Mason, S. G. *Electrohydrodynamic Deformation and Burst of Liquid Drops*. Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 269, 295–319 (1971).
- [87] Ha, J. W. & Yang, S. M. *Breakup of a multiple emulsion drop in a uniform electric field*. J. Colloid Interface Sci. 213, 92–100 (1999).
- [88] Ha, J. W. & Yang, S. M. *Effect of nonionic surfactant on the deformation and breakup of a drop in an electric field*. J. Colloid Interface Sci. 206, 195–204 (1998).
- [89] Eow, J. S. & Ghadiri, M. *Motion, deformation and break-up of aqueous drops in oils under high electric field strengths*. Chem. Eng. Process. 42, 259–272 (2003).
- [90] Novickij, V. *et al. Membrane Permeabilization of Pathogenic Yeast in Alternating Sub-microsecond Electromagnetic Fields in Combination with Conventional Electroporation*. Journal of Membrane Biology 1–7 (2017). doi:10.1007/s00232-017-9951-4
- [91] Baygents, J. C. & Saville, D. A. *The circulation produced in a drop by an electric field: A high field strength electrokinetic model*. AIP Conf. Proc. 197, 7 (1990).
- [92] Kim, J. G., Im, D. J., Jung, Y. M. & Kang, I. S. *Deformation and motion of a charged conducting drop in a dielectric liquid under a nonuniform electric field*. J. Colloid Interface Sci. 310, 599–606 (2007).
- [93] Im, D. J. & Kang, I. S. *Electrohydrodynamics of a drop under nonaxisymmetric electric fields*. J. Colloid Interface Sci. 266, 127–140 (2003).
- [94] Hase, M., Watanabe, S. N. & Yoshikawa, K. *Rhythmic motion of a droplet under a dc electric field*. Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 74, (2006).
- [95] Gunji, M. & Washizu, M. *Self-propulsion of a water droplet in an electric field*. J. Phys. D. Appl. Phys. 38, 2417–2423 (2005).
- [96] Deshmukh, S. D. & Thaokar, R. M. *Deformation, breakup and motion of a perfect dielectric drop in a quadrupole electric field*. J. Fluid Mech. 731, 713–733 (2013).
- [97] Ha, J. W. & Yang, S. M. *Fluid dynamics of a double emulsion droplet in an electric field*. Phys. Fluids (1999). doi:10.1063/1.869974
- [98] Latham, J. & Roxburgh, I. W. *Disintegration of Pairs of Water Drops in an Electric Field*. Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. (1966). doi:10.1098/rspa.1966.0227
- [99] Pedersen, A. & Ildstad, E. *Forces and movement of small water droplets in oil due to applied electric field*. Nord. Insul. Symp. (2003).
- [100] Osada, Y., Okuzaki, H. & Hori, H. *A polymer gel with electrically driven motility*. Nature

9 Literaturverzeichnis

- 355, 242–244 (1992).
- [101] Salipante, P. F., Knorr, R. L., Dimova, R. & Vlahovska, P. M. *Electrodeformation method for measuring the capacitance of bilayer membranes*. *Soft Matter* (2012). doi:10.1039/c2sm07105c
- [102] Lecuyer, S., Fragneto, G. & Charitat, T. *Effect of an electric field on a floating lipid bilayer: A neutron reflectivity study*. *Eur. Phys. J. E* 21, 153–159 (2006).
- [103] Salipante, P. F., Shapiro, M. L. & Vlahovska, P. M. *Electric field induced deformations of biomimetic fluid membranes*. in *Procedia IUTAM* 16, 60–69 (2015).
- [104] Zhang, L., He, L., Ghadiri, M. & Hassanpour, A. *Effect of surfactants on the deformation and break-up of an aqueous drop in oils under high electric field strengths*. *J. Pet. Sci. Eng.* 125, 38–47 (2015).
- [105] Zrinyi, M., Feher, J. & Filipcsei, G. *Electric field sensitive polymer gels*. in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* 3987, (2000).
- [106] Filipcsei, G., Fehér, J. & Zrínyi, M. *Electric field sensitive neutral polymer gels*. *J. Mol. Struct.* 554, 109–117 (2000).
- [107] Karyappa, R. B., Deshmukh, S. D. & Thaokar, R. M. *Deformation of an elastic capsule in a uniform electric field*. *Phys. Fluids* 26, (2014).
- [108] Oguz, H. N. & Sadhal, S. S. *Growth and collapse of translating compound multiphase drops: Analysis of fluid mechanics and heat transfer*. *J. Fluid Mech.* (1987). doi:10.1017/S0022112087001459
- [109] Kamerlin, N. & Elvingson, C. *Collapse Dynamics of Core-Shell Nanogels*. *Macromolecules* (2016). doi:10.1021/acs.macromol.6b01206
- [110] Shiga, T. *Deformation and Viscoelastic Behavior of Polymer Gels in Electric Fields*. *Adv. Polym. Sci.* 134, 131–163 (1997).
- [111] Ha, J.-W. & Yang, S.-M. *Electrohydrodynamic effects on the deformation and orientation of a liquid capsule in a linear flow*. *Phys. Fluids* 12, 1671 (2000).
- [112] Praktikumsversuch. *Dynamische Lichtstreuung an kolloidalen und makromolekularen Systemen. Bestimmung von Partikelgrößen*.
- [113] Debye, P. *Molecular-Weight Determination by Light Scattering*. *J. Phys. Colloid Chem.* 18, 18–32 (1946).
- [114] Einstein, A. *Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes*. *Ann. Phys.* 338, 1275–1298 (1910).
- [115] Smoluchowski, M. *Molekular-kinetische Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen*. *Ann. Phys.* 25 330, 205–226 (1908).
- [116] Dörfler, H.-D. *Statische und dynamische Lichtstreuung*. in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme* 687–740 (Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002).
- [117] Springer, J. *Einführung in die Theorie der Lichtstreuung verdünnter Lösungen großer Moleküle*. (Fritz-Haber-Institut, Max-Planck-Gesellschaft, 1970).
- [118] Walkenhorst, R. *Statische und dynamische Lichtstreuung an Polyelektrolytlösungen*. (Cuvillier, 1996).
- [119] Atkins, P. W. & Paula, J. de. *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*. (Wiley-VCH, 2008).
- [120] Berne, B. J. & Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. (Courier Corporation, 2000).

9 Literaturverzeichnis

- [121] Praktikumsversuch. *Dynamische Lichtstreuung an Mikrogelen* Stichworte:
- [122] Schmitte, E. A. *Herstellung unilamellarer Vesikel durch Phasentransferprozesse*. (TU Dortmund, 2011).
- [123] Dörfler, H.-D. *Dispersionskolloide*. in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme* 557–602 (Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002).
- [124] Meyerhoff, G. *Die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung von Polymeren*. Fortschritte der Hochpolym. 3, 59–105 (1961).
- [125] Munk, P., Aminabhavi, T. M., Williams, P., Hoffman, D. E. & Chmelir, M. *Some Solution Properties of Polyacrylamide*. *Macromolecules* 13, 871–876 (1980).
- [126] Tobitani, A. & Ross-Murphy, S. B. *The intrinsic viscosity of polyelectrolytes revisited*. *Polym. Int.* 44, 338–347 (1997).
- [127] Kaltenböck, K. *Chromatographie für Dummies*. (Wiley-VCH, 2010).
- [128] Lindsay, S. *Einführung in die HPLC*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996).
- [129] Hering, E., Martin, R. & Stohrer, M. *Physik für Ingenieure*. (Springer-Verlag Berlin, 2002). doi:10.1007/978-3-662-09314-6
- [130] Barthès-Biesel, D., Diaz, A. & Dhenin, E. *Effect of constitutive laws for two-dimensional membranes on flow-induced capsule deformation*. *J. Fluid Mech.* 460, 211–222 (2002).
- [131] Boal, D. H., Seifert, U. & Shillcock, J. C. *Negative Poisson ratio in two-dimensional networks under tension*. *Phys. Rev. E* 48, 4274–4283 (1993).
- [132] Giesekus, H. *Die Elastizität von Flüssigkeiten*. *Rheol. Acta* 5, 29–35 (1966).
- [133] Oldroyd, J. G. *The Elastic and Viscous Properties of Emulsions and Suspensions*. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 218, 122–132 (1953).
- [134] Mezger, T. G. *Das Rheologie-Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. (Vincentz Network, 2010).
- [135] Husmann, M. *Polyorganosiloxan-Filme zwischen fluiden Phasen: Rheologisches Verhalten von ultradünnen Membranen, Mikrokapseln und Kapselsuspensionen*. (Universität Essen, 2001).
- [136] Girault, H. H. J., Schiffrin, D. J. & Smith, B. D. V. *The measurement of interfacial tension of pendant drops using a video image profile digitizer*. *J. Colloid Interface Sci.* 101, 257–266 (1984).
- [137] Chen, P. *et al.* *Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) and its Applications*. *Stud. Interface Sci.* 6, 61–138 (1998).
- [138] Kwok, D. Y., Vollhardt, D., Miller, R., Li, D. & Neumann, A. W. *Axisymmetric drop shape analysis as a film balance*. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 88, 51–58 (1994).
- [139] Hoorfar, M. & W. Neumann, A. *Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)*. *Adv. Colloid Interface Sci.* 121, 25–49 (2006).
- [140] Dörfler, H.-D. *Grenzflächenthermodynamik*. in *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme* 19–38 (Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002).
- [141] Gramlich, G. M. & Wilhelm Werner. *Numerische Mathematik mit Matlab*. (Dpunkt, 2000).
- [142] Benker, H. *Mathematik mit MATLAB*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000). doi:10.1007/978-3-642-58332-2
- [143] Steinke, P. *Finite-Elemente-Methode*. (2015). doi:10.1007/978-3-642-53937-4

9 Literaturverzeichnis

- [144] Schwarz, H. R. & Köckler, N. *Numerische Mathematik*. (B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 2006). doi:10.1007/978-3-8348-9282-9
- [145] Betten, J. *Kontinuumsmechanik - Elastisches und inelastisches Verhalten isotroper und anisotroper Stoffe*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001). doi:10.1007/978-3-642-56562-5
- [146] Schneider, C. A., Rasband, W. S. & Eliceiri, K. W. *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. *Nature Methods* 9, 671–675 (2012).
- [147] Schindelin, J. *et al.* *Fiji: An open source platform for biological image analysis*. *Nat. Methods* 9, 676–682 (2012).
- [148] McCarthy, K. J., Burkhardt, C. W. & Parazak, D. P. *Mark–Houwink–Sakurada constants and dilute solution behavior of heterodisperse poly(acrylamide-co-sodium acrylate) in 0.5M and 1M NaCl*. *J. Appl. Polym. Sci.* 33, 1699–1714 (1987).
- [149] Seiffert, S., Oppermann, W. & Saalwächter, K. *Hydrogel formation by photocrosslinking of dimethylmaleimide functionalized polyacrylamide*. *Polymer (Guildf)*. 48, 5599–5611 (2007).
- [150] Nachtigall, L. *Deformationsverhalten von Polyacrylamid- Kapseln im pH-oszillierenden Medium*. (TU Dortmund, 2011).
- [151] Dewhurst, C. D., Hellweg, T., Brückner, E., Kratz, K. & Eimer, W. *Colloidal crystals made of poly (N -isopropylacrylamide) microgel particles*. *Colloid Polym. Sci.* 278, 972–978 (2000).
- [152] Blythe, P. J., Morrison, B. R., Mathauer, K. A., Sudol, E. D. & El-Aasser, M. S. *Polymerization of miniemulsions containing predissolved polystyrene and using hexadecane as costabilizer*. *Langmuir* 16, 898–904 (2000).
- [153] Tamai, Y., Konishi, T., Einaga, Y., Fujii, M. & Yamakawa, H. *Mean-square radius of gyration of oligo- and poly(methyl methacrylate)s in dilute solutions*. *Macromolecules* 23, 4067–4075 (1990).
- [154] Sun, S. T., Nishio, I., Swislow, G. & Tanaka, T. *The coil-globule transition: Radius of gyration of polystyrene in cyclohexane*. *J. Chem. Phys.* 73, 5971–5975 (1980).
- [155] Izumi Nishio, Sun, S.-T., Swislow, G. & Tanaka, T. *First observation of the coil-globule transition in a single polymer chain*. *Nature* 281, 208–209 (1979).
- [156] Katchalsky, A. & Michaeli, I. *Polyelectrolyte gels in salt solutions*. *J. Polym. Sci.* 15, 69–86 (1955).
- [157] Praktikumsversuch. *Viskosimetrie an Polyelektrolytlösungen*. (2004).
- [158] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition, 2013-2014. Handbook of Chemistry and Physics* 53, (2013).
- [159] El-Anwar, I. M., El-Nabawy, O. M., El-Hennwii, S. A. & Salama, A. H. *Dielectric properties of polyacrylamide and its utilization as a hydrogel*. *Chaos, solitons and fractals* (2000). doi:10.1016/S0960-0779(99)00042-9
- [160] Andelman, D. & Rosensweig, R. E. *The Phenomenology of Modulated Phases: From Magnetic Solids and Fluids to Organic Films and Polymers*. in *Polymers, Liquids and Colloids in Electric Fields* (2009).
- [161] Odenbach, S. *Ferrofluids - Magnetically controlled suspensions*. in *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 217, 171–178 (2003).
- [162] Winter, R., Noll, F. & Czeslik, C. *Methoden der Biophysikalischen Chemie*. (Vieweg+Teubner Verlag, 2011).

10 Symbolverzeichnis

10 Symbolverzeichnis

Lateinisches Symbol	Kenngroße	Einheit
A	Fläche	m^2
A_2, A_3	2. und 3. Virialkoeffizient	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
B	Viskositätsverhältnis	-
c	Konzentration	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
d	Abstand	m
D	Deformation eines/r Tropfens/Kapsel	%
D_v	Diffusionsgeschwindigkeit	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
e	Elementarladung	C
E_D	Durchschlagfestigkeit der elektrischen Feldstärke	V
E_S	zweidimensionaler Young-Modul	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
E, \vec{E}	elektrisches Feld	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
f	ein Formfaktor	-
F, \vec{F}	Kraft	N
g	Gravitation	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
G, G', G''	Schub-, Speicher- u. Verlustmodul	$\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
$G(\tau)$	Autokorrelationsfunktion	-
H	Energie	$\text{J} = \text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s}$
h	Höhe	m
H_{pot}	potentielle Energie	J
I, i	elektrischer Strom	A
I_0	Intensität des eingestrahnten Lichtes	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
I_S	Intensität des gestreuten Lichts	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
I_{θ^0}	winkelunabhängige Streustrahlung kleiner Teilchen	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$

10 Symbolverzeichnis

Lateinisches Symbol	KenngroÙe	Einheit
J	Stromdichte	$A \cdot m^{-2}$
K	Konduktanz, elektrische Leitfähigkeit	$S = \Omega^{-1}$
k	Konstante	-
L, l	Länge	m
M	Molmasse	$kg \cdot mol^{-1}$
n	Brechungsindex	-
N_A	Avogadrokonstante	$6,022 (35) \cdot 10^{23} mol^{-1}$
O	optischen Konstante	-
p	Druck	$Pa = N \cdot m^{-2}$
Q, q	Ladung	C
R	Resistanz, elektrischer Widerstand	$\Omega = V \cdot A^{-1}$
r	Radius	m
R_G	spezifischen Trägheitsradius (auch: Gyrationradius, Streumassenradius)	m
R_H	hydrodynamischen Radius	m
R_θ	Rayleigh-Verhältnis	cm^{-1}
$S(\theta)$	statischer Strukturfaktor	-
s, \vec{s}	Strecke (ggf. Schichtdicke durch eine Substanz)	m
t	Zeit	s
U	elektrische Spannung	V
U_e	elektrische Feldstärke (elektrophoretische Mobilität)	$V \cdot m^{-1}$
U_q	Quellenspannung	V
V	Volumen	l
W	Arbeit	$J = N \cdot m$
X	Absorption	-

10 Symbolverzeichnis

Lateinisches Symbol	KenngroÙe	Einheit
Y	dreidimensionaler Young-Modul	Pa = N·m ⁻²
Z	Auflösungsvermögen	px·m
z	empirischer Parameter	-
Griechisches Symbol	KenngroÙe	Einheit
α	Polarisierbarkeit	C·m ² ·V ⁻¹
β	der halbe Öffnungswinkel des Objektivs	°
γ	Scherdeformation	%
$\dot{\gamma}$	Scherrate	s ⁻¹
Y	dreidimensionaler Young-Modul	Pa = N·m ⁻²
δ	Durchsichtigkeitsgrad, Transmissionsgrad	-
ϵ	Dielektrizität, Permittivität	F·m ⁻¹ = A·s·V ⁻¹ ·m ⁻¹
ζ	Zetapotential	V
η	dynamische Viskosität	N·s·m ⁻²
θ, θ, ψ	Winkel	°
ι	Dehnung	%
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit	S·m ⁻¹ = Ω^{-1} ·m ⁻¹
λ	Wellenlänge	nm
μ', μ''	Speichermodul, Verlustmodul	Pa = N·m ⁻²
ν	kinematische Viskosität	m ² ·s ⁻¹
ξ	Extinktionskoeffizient	-
\mathcal{E}	Extinktion	-
π	Verhältnis von Kreisumfang und - durchmesser	-

10 Symbolverzeichnis

Griechisches Symbol	KenngroÙe	Einheit
ρ	Dichte	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_E	Grenzflächenladungsdichte	$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$
ϱ	spezifischer elektrischer Widerstand	$\Omega\cdot\text{m}$
σ	Grenzflächenspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
σ_S	Schubspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
σ_B	Benetzungsspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
τ	Korrelationszeit	s
τ_ϕ	Ringspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
ν	Poissonzahl	-
φ	elektrisches Potential	V
χ	Biegesteifigkeit	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
ω	Frequenz	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
Andere Symbole	KenngroÙe	Einheit
\varnothing	Durchmesser	m

11 Eidesstattliche Erklärung