

**Verkapselung magnetischer Nanopartikel  
als stabile Ferrofluide  
sowie  
Charakterisierung ihrer Anordnung  
an Grenzflächen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat.

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND  
FAKULTÄT CHEMIE UND CHEMISCHE BIOLOGIE

vorgelegt von

M. Sc. Elena Zwar

geboren in Stuttgart-Bad Cannstatt

Mai 2018



*„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,  
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen“*

A. Einstein

Für meine Eltern



Diese Arbeit wurde vom 01.02.2014 bis zum 22.05.2018 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

1. Gutachter: Professor Dr. Heinz Rehage
2. Gutachter: Professor Dr. Jan Kierfeld

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen, die interessante Themenstellung und die vielen anregenden und hilfreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Jan Kierfeld danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens und die spannenden und hilfreichen Diskussionen im Rahmen der Kooperation zwischen den beiden Arbeitskreisen.

Ebenfalls möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis Rehage für die angenehme Atmosphäre, die Zeit, Hilfe und schöne Zeit während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken. Besonders bei meinen Bürokollegen, Patrick Degen und Simon Egger, sowie Fabian Pieper möchte ich mich für die Hilfe und Unterstützung, große Geduld bei abstrusen Fragen und die vielen philosophischen Diskussionen bedanken.

Meinem Kooperationspartner Herrn Christian Wischnewski danke ich für die Geduld, die Hilfe bei Verständnisproblemen und die angenehme und lehrreiche Zusammenarbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Frau Iris Henkel, Frau Monika Meuris, Herrn Dr. Michael Paulus, Herrn Dr. Paul Salmen, Herrn Dr. Christian Sternemann und Herrn Dipl. Ing. Johannes Walter für die Möglichkeit, die in dieser Arbeit untersuchten Systeme mit weiteren Methoden zu charakterisieren und die vielen hilfreichen Hinweise und Diskussionen.

Herrn Dr. Paul Salmen, Herrn Yury Forov und Herrn Prof. Dr. Metin Tolan danke ich vielmals für die Möglichkeit, an Synchrotronmesszeiten teilnehmen zu dürfen und Paul insbesondere für das mir entgegengebrachte Vertrauen, mich die in dieser Arbeit verwendeten Reflektivitäten selbst messen zu lassen, sowie für die Auswertung derselben.

Weiterhin gilt mein Dank sämtlichen Korrekturlesern sowie den Studenten Hendrik Busen, Jonathan Dannenberg, Lisa Heck, Andre Kemna, Julia Kuhnt, Stefanie Kühne, Sandy Martina Fornal, Lydia Mihailowitsch, Adrian Podlesny, Justus Reitz und Ertugrul Yalcin, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, auch wenn manche Ergebnisse nur indirekt einfließen konnten.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern der Werkstätten, ohne deren Wissen und Können diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Meiner Familie, Patrick, Flüsi und Amina danke ich für die jahrelange Unterstützung und dafür, dass sie immer für mich da waren.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiii</b>
<b>Einleitung</b>	<b>xv</b>
<b>Introduction</b>	<b>xvii</b>
<b>1. Theoretische Grundlagen</b>	<b>1</b>
1.1. Magnetismus . . . . .	1
1.2. Magnetische Nanopartikel . . . . .	6
1.2.1. Anwendungen von magnetischen und nichtmagnetischen Nanopartikeln	6
1.2.2. Magnetische Eigenschaften von Nanopartikeln . . . . .	7
1.2.3. Stabilisierung von Nanopartikeln . . . . .	9
1.2.4. Ferrofluide . . . . .	9
1.3. Methoden zur Verkapselung von Ölen mit Alginat . . . . .	12
1.3.1. Alginat . . . . .	12
1.3.2. Emulsionen und Emulsionsverkapselung . . . . .	13
1.3.3. Direkte Verkapselung von Ölen in Alginat . . . . .	15
1.4. Magnetisch schaltbare Kapseln . . . . .	15
1.4.1. Theoretische Beschreibung der Kapseldeformation in Magnetfeldern .	17
1.5. Physikalisch-chemische Methoden zur Partikelcharakterisierung . . . . .	20
1.5.1. Lichtstreuung . . . . .	20
1.5.2. Analytische Ultrazentrifugation . . . . .	26
1.5.3. Dichtemessungen mittels Biegeschwingerprinzip . . . . .	28
1.5.4. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	30
1.6. Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung zweidimensionaler Schichten . . . . .	33
1.6.1. Langmuir-Isothermen . . . . .	33
1.6.2. Brewsterwinkelmikroskopie . . . . .	35
1.6.3. Oberflächenpotentialmessungen mittels Schwingplattenkondensator . .	37
1.6.4. Röntgenreflektometrie . . . . .	39
1.7. Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung von Gelen und Kapseln	41
1.7.1. Methode des rotierenden Tropfens . . . . .	41
1.7.2. Kapseldeformation zwischen zwei parallelen Platten . . . . .	43

1.7.3.	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	45
1.7.4.	Rheologie . . . . .	46
1.7.5.	Poissonzahl und Berechnungsmethoden . . . . .	50
<b>2.</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>53</b>
2.1.	Synthese der magnetischen Nanopartikel . . . . .	53
2.2.	Charakterisierung der Nanopartikel . . . . .	54
2.2.1.	Dichtemessungen . . . . .	54
2.2.2.	Analytische Ultrazentrifugation . . . . .	54
2.2.3.	Dynamische und statische Lichtstreuung . . . . .	54
2.2.4.	Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	55
2.2.5.	Pulverdiffraktion . . . . .	55
2.3.	Eigenschaften zweidimensionaler Grenzflächen . . . . .	55
2.3.1.	Röntgenreflektometrie . . . . .	55
2.3.2.	Langmuir-Isothermen, BAM und TEM . . . . .	56
2.3.3.	Entfernung der freien Tenside . . . . .	57
2.4.	Verkapselung von Ferrofluiden mit Alginat . . . . .	57
2.4.1.	Verkapselung emulgierter Ferrofluide . . . . .	57
2.4.2.	Direkte Verkapselung ölbasierter Ferrofluide . . . . .	59
2.4.3.	Charakterisierung der Kapselsysteme . . . . .	61
2.4.4.	Erzeugung von Magnetfeldern und Vermessung der resultierenden Kap- seldeformation . . . . .	64
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion zur Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel</b>	<b>67</b>
3.1.	Größe und Beschaffenheit des magnetischen Kerns . . . . .	68
3.1.1.	Dynamische Lichtstreuung . . . . .	68
3.1.2.	Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktion . . . . .	70
3.2.	Bestimmung der molaren Masse der Nanopartikel . . . . .	73
3.2.1.	Berechnung der molaren Masse . . . . .	74
3.2.2.	Bestimmung der molaren Masse mittels analytischer Ultrazentrifugation	74
3.2.3.	Bestimmung der molaren Masse aus Messungen der Dichte . . . . .	77
3.2.4.	Bestimmung der molaren Masse mittels statischer Lichtstreuung . . .	79
3.3.	Zusammenfassung zur Charakterisierung der magnetischen Nanopartikel . . .	81
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion zur Untersuchung magnetischer Nanopartikel an zwei- dimensionalen Grenzflächen</b>	<b>83</b>
4.1.	Verhalten magnetischer Nanopartikel an zweidimensionalen Grenzflächen . . .	83
4.2.	Einfluss der Entfernung der freien Tenside . . . . .	90



4.3. Zusammenfassung zur Anordnung der Nanopartikel an zweidimensionalen Grenzflächen . . . . .	101
<b>5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden</b>	<b>103</b>
5.1. Verkapselung emulgierter Ferrofluide . . . . .	103
5.1.1. Charakterisierung der Kapselsysteme . . . . .	103
5.1.2. Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der Methode der rotierenden Kapsel . . . . .	110
5.1.3. Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der Methode der Kompression zwischen parallelen Platten . . . . .	113
5.1.4. Bestimmung der Schermoduln mittels rheologischer Messungen . . . .	116
5.1.5. Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle . .	119
5.1.6. Deformation der Kapseln im Magnetfeld . . . . .	121
5.2. Direktverkapselung von Öl in Alginat . . . . .	128
5.2.1. Ermittlung eines geeigneten Systems zur Direktverkapselung von Öl in Alginat . . . . .	128
5.2.2. Charakterisierung der Kapselsysteme . . . . .	131
5.2.3. Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der Methode der Kompression zwischen parallelen Platten . . . . .	139
5.2.4. Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der Methode der rotierenden Kapsel . . . . .	142
5.2.5. Bestimmung der Schermoduln mittels rheologischer Messungen . . . .	144
5.2.6. Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle . .	146
5.2.7. Deformation der Kapseln im Magnetfeld . . . . .	150
<b>6. Fazit und Ausblick</b>	<b>159</b>
<b>7. Literatur</b>	<b>161</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>173</b>
A.1. Zusätzliche Daten . . . . .	173
<b>B. Verzeichnisse</b>	<b>175</b>
B.1. Abbildungsverzeichnis . . . . .	175
B.2. Tabellenverzeichnis . . . . .	182
B.3. Variablenverzeichnis . . . . .	184
B.4. Chemikalienverzeichnis . . . . .	189
B.5. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	190
B.6. Eidesstattliche Versicherung . . . . .	191



# Kurzzusammenfassung

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Herstellung und Charakterisierung magnetisch schaltbarer Kapseln auf Basis stabiler Ferrofluide, welche beispielsweise als Schalter oder Ventile eingesetzt werden können. Hierbei bestand das Ziel darin, ein System zu entwickeln, das einen Vergleich zwischen theoretischen Berechnungen und experimentellen Ergebnissen ermöglicht. Diese Untersuchungen zur Deformation ferrofluidgefüllter Kapseln in Magnetfeldern wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Theoretische Physik I (Prof. Dr. Jan Kierfeld) durchgeführt. Hierzu musste zunächst ein geeignetes Verkapselungssystem gefunden werden, das ein langzeitstabiles Ferrofluid, dessen Eigenschaften auch bei Verkapselung konstant bleiben, enthält. Um dies zu erreichen wurden zunächst die Grundbausteine dieser Flüssigkeiten, die magnetischen Nanopartikel, mittels verschiedener Methoden charakterisiert. Bei den hier verwendeten Partikeln handelt es sich um in Öl dispergierbare Magnetitpartikel, die von einer Tensidhülle umgeben sind. Die Partikel wurden mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) zur Bestimmung der Größe und der Größenverteilung analysiert. Es erfolgten weiterhin Untersuchungen mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgen-Pulverdiffraktometrie zur Bestimmung der Kristallinität, der Größe und des Kristallsystems. Eine der besonderen Herausforderungen dieser Arbeit stellte die Bestimmung der molaren Masse der Partikel dar, die mit verschiedenen Methoden durchgeführt wurde. Hierfür wurden Messungen der statischen Lichtstreuung, analytische Ultrazentrifugation (in Kooperation mit Johannes Walter, FAU Erlangen-Nürnberg) sowie eine Berechnung aus konzentrationsabhängigen Dichtemessungen herangezogen. Daraus konnten übereinstimmende Ergebnisse von etwa  $6 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  bei einem Kerndurchmesser von 6 nm und einem Durchmesser inklusive Hülle von 10 nm erhalten werden.

Durch die Bestimmung der molaren Masse war es möglich, die Untersuchung der Eigenschaften der Nanopartikel an Grenzflächen um die Berechnung der minimalen mittleren Fläche pro Partikel, für die ein Wert von  $64 \text{ nm}^2$  erhalten wurde, zu ergänzen. Dies entspricht einem Durchmesser von 9 nm, was gut mit den Ergebnissen der Größenanalyse übereinstimmt. Somit konnten erfolgreich die dreidimensionalen Größen mit dem Platzbedarf in 2D korreliert werden. Weiterhin konnten die erhaltenen Schichten mittels Brewsterwinkelmikroskopie (BAM), TEM, Oberflächenpotentialmessungen sowie, in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Experimentelle Physik I der TU Dortmund (Prof. Dr. Tolan), Röntgenreflektivitätsmessungen charakterisiert werden. Um den Einfluss der durch die Synthese vorhandenen freien Tenside abschätzen zu können, wurden diese partiell entfernt und ihr Einfluss mit den oben genannten Methoden bestimmt. Hierbei konnte eine deutliche Abnahme der minimalen mittleren Fläche pro Partikel beobachtet werden. Die Partikel selbst blieben jedoch

in 3D stabil und bildeten keine Aggregate. Durch Röntgenreflektivitätsmessungen konnte kein Einfluss der Entfernung der freien Tenside auf den vertikalen Schichtaufbau festgestellt werden, jedoch zeigten sich in BAM und TEM Veränderungen der Struktur. Anhand der BAM-Aufnahmen wurde eine Erhöhung der Schichtdicke im Laufe der Messung festgestellt. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Ferrofluide in Alginatgelen verkapselt. Eine Herausforderung bestand hierbei in der Entwicklung eines Verkapselungssystems, das zu stabilen, aber leicht deformierbaren, und somit von dünnen Hüllen umgebenen, Kapseln führt. Weiterhin muss die Stabilität der magnetischen Nanopartikel gewährleistet sein und es muss Öl in Alginat verkapselt werden, da die Nanopartikel nur in organischen Phasen dispergierbar sind. Die erste verwendete Methodik bestand aus der Verkapselung von Emulsionen mit in Öl dispergierten Partikeln. Die mechanischen Eigenschaften der Kapseln in Form von zweidimensionalen Elastizitäts- und Schermoduln sowie der Poissonzahl wurden mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Hierfür wurden Messungen mit der Methode der Deformation zwischen parallelen Platten, der Methode der rotierenden Kapsel (*spinning Capsule*) sowie rheologische Messungen durchgeführt. Diese experimentellen Ergebnisse wurden verwendet, um die Poissonzahl zu berechnen. Weiterhin erfolgte eine Charakterisierung der Kapseln mittels Rasterelektronenmikroskopie. Die Stabilität der Partikel wurde durch Messung der DLS und TEM verifiziert. In Magnetfeldern konnten Deformationen dieser Kapseln von etwa 10% erreicht werden. Dieses System ist aufgrund seines zweiphasigen Aufbaus jedoch für theoretische Berechnungen der Kapseldeformation ungeeignet. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Verfahren zur Direktverkapselung von Ölen in Alginat entwickelt. Hierfür wurde 1-Hexanol als Hilfsstoff verwendet, um ausreichende Mengen  $\text{CaCl}_2$  in Ölen in Lösung zu bringen. Für die Verkapselung wurde eine Mischung aus 1-Hexanol und Chloroform verwendet, um eine hohe Dichte zu erreichen. Das Verfahren ist jedoch auf viele weitere Öle, wie etwa Paraffin oder Rapsöl, anwendbar. Die Analyse der mechanischen Eigenschaften der ölgefüllten Kapseln erfolgte analog zu den emulsionsgefüllten Kapseln. In Magnetfeldern wurden Deformationen von etwa 30% erreicht, was Anwendungen im Bereich schaltbarer Ventile für Mikrofluidikapparaturen ermöglichen könnte. Im Vergleich mit den Berechnungen der Kapseldeformation in Magnetfeldern konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Werten und der Theorie erzielt werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass nach einer ausführlichen Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel eine Korrelation zwischen dem Platzbedarf an Grenzflächen und den Bulkeigenschaften hergestellt werden konnte. Weiterhin konnte das Ferrofluidsystem erfolgreich verkapselt werden, wobei Messungen mechanischer und magnetischer Eigenschaften zur Validierung theoretischer Modelle verwendet wurden. Als Resultat konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden. Weiterhin wurde ein neuartiges System zur direkten Verkapselung von Ölen in Alginat entwickelt, das großes Anwendungspotential für die Industrie bietet.

# Abstract

The main aim of this thesis was the production and characterisation of magnetically switchable capsules filled with stable ferrofluids. This offers a great variety of possible applications as switches or valves. Here, the objective was finding a system suitable for the comparison between theoretical and experimental deformation values in magnetic fields. This part of the thesis was carried out in cooperation with Prof. Dr. Jan Kierfeld (Theoretische Physik I). The first step on the experimental side of this project was the development of a stable capsule system with a long-term stable ferrofluid. Here, it is important to mention that the stability of the ferrofluid must not be impaired by encapsulation.

Firstly, the magnetic nanoparticles as the main components for ferrofluids were characterised by several methods. The particles used in this thesis consist of a magnetite core with a stabilising surfactant shell, which can be dispersed in organic phases. The diameters and size distribution were determined by dynamic light scattering. Further analysis consisted of transmission electron microscopy (TEM) and powder X-ray diffractometry for information on size, crystallinity and material. One of the main challenges of this work was the determination of the molar mass of the particles. For this, measurements of static light scattering, analytical ultracentrifugation (in cooperation with Johannes Walter, FAU Erlangen-Nürnberg) and a calculation from concentration-dependent density-measurements were carried out. From these methods concordant results of approximately  $6 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$  for a core size of approximately 6 nm and a total diameter of 10 nm were obtained.

With the knowledge of the nanoparticles' molar mass, it was possible to include the calculation of the minimal mean area per particle in the characterisation of the nanoparticles at interfaces. A minimum area per particle of  $64 \text{ nm}^2$  was obtained, which corresponds to a diameter of 9 nm. Thus, the size determined by three dimensional methods such as light scattering could be correlated with the required space per particle in 2D. Furthermore, the obtained nanoparticle layers were characterised with Brewster angle microscopy (BAM), TEM and surface potential measurements. Additionally, X-ray reflectivity measurements were carried out in cooperation with the group of Prof. Dr. Tolan (Experimentelle Physik I, TU Dortmund). In order to determine the influence of free surfactants on their behaviour at interfaces, they were partially removed. The resulting layers were characterised by the methods mentioned above. A significant reduction of the minimal mean area per particle with removal of surfactants was observed. However, no aggregation occurred in 3D and the particles remained stable. No changes could be detected in the vertical layer composition by X-ray reflectivity measurements. However, structural changes were apparent in the BAM and TEM images.

## *Abstract*

For the second part of this thesis, ferrofluids were encapsulated in alginate gels. The challenge consists in developing an encapsulation system leading to stable, yet easily deformable capsules while not impairing the stability of the ferrofluid. Firstly, an emulsion encapsulation with the nanoparticles dispersed in the organic phase was used. The mechanical properties of the capsules were characterised by different methods. Measurements with the capsule compression and spinning capsule method as well as rheology yielded the two-dimensional elasticity and shear moduli. These results were used to calculate the Poisson ratio. Furthermore, the capsules were characterised with scanning electron microscopy. The particle stability was verified by dynamic light scattering and TEM. In magnetic fields, the capsules could be deformed by 10%. Due to the fact that the inner phase is a two-phase system, these capsules were not suitable for comparison with theoretical results. Thus, a new encapsulation system for the direct encapsulation of oils in alginate was developed. By using 1-hexanol as an additive, it was possible to dissolve sufficient amounts of  $\text{CaCl}_2$  in oils. For the encapsulation of the ferrofluid-filled capsules, a mixture of 1-hexanol and chloroform was used to achieve a high density. However, the general principle is applicable to a wide range of oils, for example paraffin. This method yielded well-deformable capsules filled with a stable ferrofluid. The analysis of mechanical properties was conducted analogous to the emulsion-based capsules. Deformations of approximately 30% were reached. Possible applications are, for example, magnetical switches in microfluidic devices. The comparison of the magnetic deformation showed good agreement between experimental values and theory.

In conclusion, the nanoparticles were characterised in detail and a correlation between the required space per particle in 2D and the particle size could be formed. Furthermore, a successful encapsulation of stable ferrofluids was achieved. The capsule characterisation could be used for the validation of a theoretical model for the deformation of ferrofluid-filled capsules, where the experimental findings could be reproduced with good accordance. Additionally, a new system for the direct encapsulation of oils in alginate was developed, which offers great application potential in industry.

# Einleitung

Magnetische Nanopartikel stellen ein stetig wachsendes Forschungsgebiet mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dar. Sie werden beispielsweise in der Krebstherapie eingesetzt, indem sie durch magnetische Wechselfelder erwärmt werden, wodurch das Tumorgewebe zerstört wird [1, 2]. Dies kann ebenfalls in Kombination mit Medikamenten erfolgen, wodurch die Wirksamkeit weiter erhöht werden kann [3–5]. Für diese Anwendungen, bei denen meist eine Bindung der Wirkstoffe an die Oberfläche erfolgt, ist ein genaues Verständnis der Effekte von und an Grenzflächen nötig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die verwendeten magnetischen Nanopartikel an der Wasser-Luft-Grenzfläche untersucht und der Einfluss freier Tenside auf ihre Eigenschaften charakterisiert. Die hierdurch erzeugten hochgeordneten 2D-Strukturen sind beispielsweise für die Anwendungen in Speichermedien [1, 2, 6] interessant. Ein weiteres Einsatzgebiet magnetischer Nanopartikel ist die Verwendung als Kontrastmittel für die Magnetresonanz- und Computertomographie [7, 8]. Dies kann auch in Kombination mit einem Wirkstofftransport für sogenannte theranostische Anwendungen erfolgen [9].

Weiterhin bieten magnetische Nanopartikel die faszinierende Möglichkeit magnetische Flüssigkeiten, sogenannte Ferrofluide, herzustellen [10, 11]. Diese vereinen die Eigenschaften von regulären Flüssigkeiten mit denen magnetischer Festkörper. Sie finden breite industrielle Anwendung in Form von Dämpfern, Dichtungen und Kraftübertragungsmedien und werden weiterhin als effektive Wärmeleitflüssigkeiten eingesetzt [10, 12, 13]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Verkapselung stabiler Ferrofluide in flexiblen Kapseln erfolgen. Im Gegensatz zu bisherigen Arbeiten am Lehrstuhl wurden in dieser Arbeit in Öl dispergierbare Partikel mit einem Durchmesser unter 10 nm verwendet. Durch die Dispergierung der Partikel in Öl sollte die mangelnde Stabilität wasserdispergierbarer Nanopartikel umgangen werden, was jedoch wiederum die Gelierung von Alginat mittels zweiwertiger Kationen erschwert. Durch die geringe Größe der Partikel sollte sichergestellt werden, dass durch die superparamagnetischen Eigenschaften keine magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auftreten. Nach erfolgter Verkapselung sollten die mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle und die Eigenschaften des Ferrofluids bestimmt werden. Diese Ergebnisse wurden zur Validierung theoretischer Modelle der Kapseldeformation in Magnetfeldern verwendet.

Für diese Verkapselung wurde Alginat als Hüllenmaterial verwendet. Dieses bietet als biokompatibles, ungiftiges und unter milden Bedingungen zu gelierendes Hydrogel vielfältige

Anwendungsmöglichkeiten [14, 15]. Besonders im medizinischen Bereich wird Alginat zum Wirkstofftransport eingesetzt [16]. Weiterhin wurden erfolgreich Versuche zur Maskierung insulinproduzierender Zellen vor dem Immunsystem unternommen [17]. In Kombination mit magnetischen Nanopartikeln können Alginatgele ebenfalls für den Wirkstofftransport eingesetzt werden, da beide Materialien hierfür gut geeignet sind [18]. Eine weitere Anwendung ist etwa die Entfernung von Schwermetallionen aus Abwasser [19]. Bei den meisten dieser Anwendungen liegen die Nanopartikel jedoch in Form von Aggregaten vor. Das Ziel des einen Teils dieser Arbeit bestand deswegen in der Verkapselung stabiler Ferrofluide. Diese bieten den Vorteil als langzeitstabile Systeme vorhersagbare Eigenschaften zu besitzen. Durch die präzise magnetische Steuerbarkeit können solche Systeme als Schalter oder Ventile für Anwendungen auf engem Raum, wie etwa Mikrofluidikapparaturen, eingesetzt werden. Um dieses Ziel zu erreichen wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Verfahren verwendet. Zum einen wurden in organischen Phasen dispergierbare Nanopartikel mittels Emulsionen verkapselt. Hierbei können die zur Verkapselung notwendigen zweiwertigen Ionen in der wässrigen Phase der Emulsion gelöst werden und das Alginat gelieren. In Bezug auf den Vergleich zwischen Experiment und theoretischem Modell ist dieses System jedoch aufgrund des zweiphasigen Aufbaus ungeeignet, weswegen im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres Verkapselungssystem entwickelt wurde. Hierbei handelt es sich um eine Direktverkapselung von Ölen in Alginat. Unter Einsatz des Hilfsstoffs 1-Hexanol konnte Calciumchlorid direkt in Öl gelöst werden. Hierdurch wurde nicht nur ein geeignetes System für den Vergleich zwischen experimenteller und theoretisch vorhergesagter Deformation gefunden, sondern ebenfalls ein für industrielle Anwendungen äußerst interessantes Verkapselungssystem mit bekannt beeinflussbaren Freisetzungskinetiken entwickelt. Mögliche Anwendungen finden sich beispielsweise in der Schmierstoffindustrie.



# Introduction

Magnetic nanoparticles are part of a constantly growing field of research and offer a great variety of applications. For example, magnetic nanoparticles can be used for hyperthermia treatment. In this method they are heated by applying an alternating magnetic field which leads to the destruction of tumour tissue. It is also possible to use a combination with drugs, which enhances the effectivity of the treatment [3–5]. For these applications, a precise knowledge of the effects on interfaces is necessary, since most active ingredients are bound to the nanoparticles' interface. In the context of this thesis, the behaviour of magnetic nanoparticles on air-water interfaces was characterised. By this method, highly ordered 2D structures can be obtained, which are interesting for magnetic storage devices [1, 2, 6]. Furthermore, the influence of free surfactants was analysed. Another important application of magnetic nanoparticles is the use as contrast agent in magnetic resonance imaging or computerized tomography [7, 8]. In combination with drug-delivery, so-called theranostic agents are formed [9].

Additionally, magnetic nanoparticles offer the fascinating possibility of creating magnetic fluids, so-called ferrofluids [10, 11]. They combine the properties of fluids with those of magnetic solids. A broad field of industrial applications of these fluids such as dampers, seals, transmission fluids and effective heat conducting fluids has been formed [10, 12, 13]. In the context of this thesis, an encapsulation of stable ferrofluids in flexible shells should be achieved. In contrast to previous research topics in this workgroup, nanoparticles that could be dispersed in organic solvents were used. The diameter was kept below 10 nm in order to avoid magnetic interparticle interactions and to achieve superparamagnetic behaviour. By dispersing the nanoparticles in oil, the lack of stability of the particles in combination with bivalent cations needed for the gelation of alginate was avoided. However, the problem of dissolving the ions in oil arises. After successful encapsulation, the mechanical properties of the shell and the properties of the ferrofluid were determined. The aim was the validation of a theoretical model for the deformation of capsules in magnetic fields.

For these encapsulations, alginate was used as a shell material. Alginate is biocompatible, non-toxic, can be gelled under mild conditions and offers a great variety of applications [14, 15]. Especially in medicine, alginate is used as a drug delivery agent [16]. Furthermore, there were successful attempts concerning the encapsulation of insulin-producing cells, where the cells were masked from the immune system [17]. The combination of magnetic nanoparticles

and alginate gels can also be used for drug-delivery as both materials are well-suited for this purpose [18]. A further application of these composite materials is the removal of heavy metal ions from wastewater [19]. In most of these applications the nanoparticles are aggregated. In this work the aim was to encapsulate stable ferrofluids. This has the advantage of forming long-term stable systems with predictable properties. Through the precise magnetic control over the capsule shape, such systems can be used as switches or valves in confined spaces such as microfluidic devices. In order to obtain such systems two procedures were used in this work. Firstly, nanoparticles which could be dispersed in organic phases were encapsulated by forming emulsions prior to the encapsulation. This offers the possibility to dissolve the bivalent cations needed for the gel formation in water. Concerning the comparison between experiment and theoretical calculations, this system is not suitable due to the two phases inside the capsule. Thus, a second encapsulation method was developed in this thesis, which leads to the direct encapsulation of oil in alginate gels. By using 1-hexanol as an additive, it was possible to dissolve  $\text{CaCl}_2$  directly in oils. The resulting capsules were not only suitable for the comparison between theory and experiment. Additionally, a novel encapsulating system with tuneable release properties was developed, which offers a great variety of industrial applications. For example, a use in technical lubricants is possible.

# 1. Theoretische Grundlagen

## 1.1. Magnetismus

Magnetismus ist eines der faszinierendsten natürlichen Phänomene, da selbst die Auswirkungen starker Magnetfelder für Menschen nicht direkt spürbar sind. Magnetfelder zeichnen sich durch einen ortsabhängigen Energiegradienten aus, der zu einer Krafteinwirkung auf magnetisierbare Materialien führt [20]. Dies nutzen Tiere wie Tauben oder Meeresschildkröten zur Orientierung am Magnetfeld der Erde, indem die Auswirkung auf magnetische Materialien im Körper der Tiere ausgewertet wird [21]. Die menschliche Ausnutzung magnetischer Minerale wie Magnetit zur Navigation wurde spätestens in der Antike, wahrscheinlich allerdings schon 3000-2500 vor Christus in China entdeckt [22]. Bis jedoch eine Erklärung der theoretischen Hintergründe des Magnetismus folgte, sollte es bis in die Neuzeit dauern. Eine der ersten Theorien zur Wechselwirkung zwischen Kompassnadeln und der Erde stammt von René Descartes, der von einer Art Fäden ausging, die die Erde vom Nord- zum Südpol und umgekehrt umspannen und die in spezielle Kanäle in magnetischen Materialien einhaken und sie führen [22]. Heute ist bekannt, dass magnetische und elektrische Felder miteinander verknüpft sind, genauer gesagt sind bewegte elektrische Ladungen die Quelle magnetischer Felder [20]. Dies wurde erstmals 1820 von Hans Christian Ørstedt beobachtet [20]. So kann außerhalb eines stromdurchflossenen, geraden Leiters ein Magnetfeld beobachtet und durch das Biot-Savart-Gesetz (Gleichung 1.1) beschrieben werden [20].

$$d\vec{H} = \frac{1}{4\pi r_a^2} I d\vec{l} \times \vec{u} \quad (1.1)$$

Hierbei ist  $\vec{H}$  die magnetische Feldstärke,  $dl$  eine infinitesimal kleine Länge des Leiters,  $I$  bezeichnet die Stromstärke,  $r_a$  den radialen Abstand und  $\vec{u}$  den Einheitsvektor, der vom betrachteten Leiterstück zum Ort der betrachteten Felderzeugung zeigt. Die Antwort eines Körpers, die durch ein Magnetfeld der Stärke  $\vec{H}$  verursacht wird, wird als magnetische Induktion oder magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  bezeichnet [20]. Der Zusammenhang zwischen magnetischer Feldstärke und Flussdichte im Vakuum ist in Gleichung 1.2 beschrieben, wobei  $\mu_0$  die magnetische Permeabilität des Vakuums, also eine Konstante, ist.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1.2)$$

## 1. Theoretische Grundlagen

Bei allen anderen Materialien gilt der Zusammenhang 1.2 zwar prinzipiell auch, allerdings ist die magnetische Permeabilität nicht zwangsläufig von der Feldstärke unabhängig, was besonders bei Ferromagneten deutlich wird [20]. Dies wird in sogenannten Magnetisierungs- oder Hysteresekurven, die später in Abbildung 1.1 genauer erläutert werden, gezeigt. Zunächst sollen jedoch weitere, für die Beschreibung magnetischer Phänomene notwendige, Grundlagen und Größen erläutert werden. Hierbei sind besonders das magnetische Moment  $\vec{m}$  und die Magnetisierung  $\vec{M}$  von Bedeutung. Beide beschreiben die Antwort von Materialien auf magnetische Felder, wobei das magnetische Moment ein Maß für die Stärke eines magnetischen Dipols ist [20]. Hierbei kann  $\vec{m}$  nach Gleichung 1.3 über den durch eine magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  erzeugte Drehimpuls  $\vec{\tau}_m$ , das auf einen magnetischen Dipol im Vakuum ausgeübt wird, definiert werden.

$$\vec{\tau}_m = \vec{m} \times \vec{B} \quad (1.3)$$

Die Magnetisierung  $\vec{M}$  wird durch die von einem magnetischem Feld der Stärke  $\vec{H}$  verursachten unkompensierten Spin- und Bahndrehimpulse der Elektronen im Festkörper erzeugt und ist über Gleichung 1.4 mit dem magnetischen Moment pro Volumen  $V$  verknüpft [20].

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (1.4)$$

Unter Berücksichtigung der Beiträge der Magnetisierung und des Feldes zur magnetischen Flussdichte wird Gleichung 1.5 erhalten, die universell gültig ist [20].

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.5)$$

Der Effekt von isotropen Materialien auf äußere Felder kann nach den Gleichungen 1.6 und 1.7 über die magnetische Permeabilität  $\mu$  und die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  beschrieben werden. Hierbei muss beachtet werden, dass Gleichung 1.7 eine lineare Näherung ist, die nur für schwache Felder gilt.

$$\mu = \frac{|\vec{B}|}{|\vec{H}|} \quad (1.6)$$

$$\chi = \frac{|\vec{M}|}{|\vec{H}|} \quad (1.7)$$

Auf atomarer Ebene verhalten sich Elektronen der Atomhülle wie bewegte Ladungen, wobei zwischen den Quantenzuständen der Elektronen unterschieden werden muss. So besitzen alle Elektronen, die eine Bahndrehimpulsquantenzahl größer null aufweisen, ein magnetisches Bahndrehmoment. Zusätzlich besitzen alle Elektronen ein magnetisches Spinnmoment. Die magnetischen Momente aller in einem Atom vorhandenen Elektronen koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls, der ein magnetisches Gesamtmoment verursacht. Allerdings ist dieses nur bei Atomen mit ungepaarten Elektronen ungleich null, da sich die Beiträge sonst aufheben. Ergibt sich kein Gesamtdrehimpuls, wird der entsprechende Stoff als diamagnetisch

bezeichnet. In einem Magnetfeld schwächen diamagnetische Stoffe das Feld ab, da das äußere Feld ein inneres Feld erzeugt, welches dem äußeren Feld entgegenwirkt. Durch die Abwesenheit weiterer Momente ergibt sich eine Abnahme der Feldstärke, somit ist die magnetische Suszeptibilität negativ [20]. Ist hingegen ein von null verschiedener Gesamtdrehimpuls vorhanden, können sich die Spins im Magnetfeld anordnen und somit das Feld mit dem zusätzlichen magnetischen Moment verstärken. Derartige Stoffe werden als paramagnetisch bezeichnet und besitzen eine geringe positive Suszeptibilität  $\chi$  [20]. Das magnetische Moment paramagnetischer Stoffe lässt sich allerdings nur in einem äußeren Magnetfeld beobachten, da die Energieniveaus quantenmechanisch entartet sind. Wird ein äußeres Feld angelegt, besitzen diejenigen ungepaarten Spins, die sich in Richtung des Felds orientieren, eine niedrigere Energie als solche, deren Orientierung entgegengesetzt ist. Hieraus ergibt sich eine Nettomagnetisierung in Richtung des Felds, wodurch dieses verstärkt wird. Nach Ausschalten des Feldes kehren paramagnetische Stoffe wieder in ihren Ursprungszustand zurück. Werden hingegen ferromagnetische Festkörper einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, kann ein außergewöhnlicher Effekt beobachtet werden. Auch Ferromagneten zeigen in ihrem „ursprünglichen“ Zustand keine eigene Magnetisierung. Nach Einwirkung eines äußeren Magnetfelds ist jedoch der vormals nicht magnetische Stoff, im Gegensatz zu einem Paramagneten, ebenfalls magnetisch. Wird bei langsamer Erhöhung der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  eines äußeren Magnetfelds die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  gemessen, wird der in Abbildung 1.1 abgebildete rote Kurvenverlauf erhalten [20].

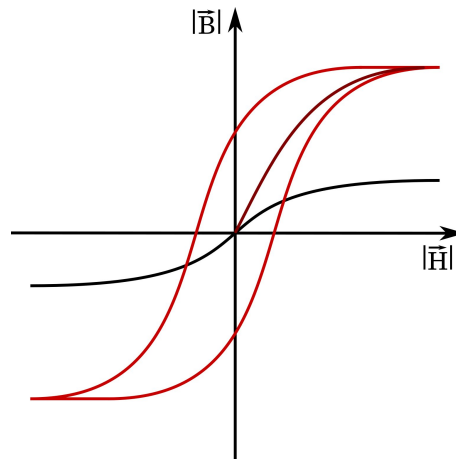


Abbildung 1.1.: Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen *Bulk*-Materials (rot) inklusive Magnetisierung von null (dunkelrot) im Vergleich zu einem Paramagneten (schwarz)

Bei einem Ferromagneten steigt die magnetische Flussdichte zunächst sigmoideal bis zur Sättigungsmagnetisierung  $\vec{M}_S$  an (dunkelrote Kurve). Wird nun  $\vec{H}$  wieder auf null verringert, ist der  $y$ -Achsenabschnitt ungleich null und es bleibt eine Restmagnetisierung, die so-

## 1. Theoretische Grundlagen

nannte Remanenzmagnetisierung  $\vec{M}_R$ . Erst wenn das Feld in umgekehrter Richtung angelegt wird, sinken die magnetische Flussdichte und die Magnetisierung auf null. Die Feldstärke, bei der dies geschieht, wird Coerzitivitätsfeldstärke  $\vec{H}_C$  genannt. Wird das Feld nun weiter erhöht, wird wieder die Sättigungsmagnetisierung erreicht. Auftragungen dieser Art werden als Magnetisierungs- oder Hysteresekurve bezeichnet. Der Vergleich zwischen einem ferromagnetischen und einem paramagnetischen Material ohne Hysterese ist in Abbildung 1.1 dargestellt [20].

Den ersten Ansatz zu einer Erklärung des oben beschriebenen Ferromagnetismus lieferte Pierre Weiss, der diese Festkörper durch ein „mittleres molekulares Feld“ beschrieb [20, 23–27]. Das angenommene mittlere molekulare Feld  $\vec{H}_e$  ist nach Gleichung 1.8 proportional zur Bulk-Magnetisierung  $\vec{M}$  und stellt Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten benachbarter Spins dar, wobei davon ausgegangen wird, dass alle Spins gleichberechtigt miteinander wechselwirken [20].

$$\vec{H}_e = \alpha_m \vec{M} \quad (1.8)$$

Der Term  $\alpha_m$  bezeichnet hierbei die mittlere Feldkonstante. Die Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen führt dazu, dass die Spins sich parallel ausrichten, um ihre Energie zu verringern. Eine derartige vollständige Ausrichtung der Spins im gesamten Festkörper widerspricht jedoch der Beobachtung, dass magnetische Materialien wie Magnetit magnetisiert werden können und Berechnungen, wonach die beobachtbare Restmagnetisierung deutlich geringer ist als die durch vollständig parallel ausgerichtete Spins. Diese ist entropisch disfavorisiert. Dementsprechend schlug Weiss die Existenz von Domänen gleichen Spins, die heute als Weiss'schen Bezirke bekannt sind, vor, die in einem Festkörper verteilt sind und benutzte die Bulk-Magnetisierung  $\vec{M}$  als Parameter für seine Theorie, um über den gesamten Körper zu mitteln. Die in Gleichung 1.8 getroffene Annahme der gleichberechtigten Wechselwirkung ist für Paramagneten gültig, bei Stoffen mit Domänenstruktur wird die Definition heute nur noch auf Bereiche innerhalb der Domänen angewendet [20]. Je nach Material kommt es innerhalb der Weiss'schen Bezirke zu unterschiedlichen Ausrichtungen der Spins zueinander. Bei paramagnetischen Festkörpern wie Aluminium treten keine langreichweitigen Wechselwirkungen auf, in Ferromagneten erfolgt eine vollständige parallele und in Antiferromagneten eine vollständig antiparallele Anordnung der Spins innerhalb der Weiss'schen Bereiche. Einen Zwischenbereich stellt der Ferrimagnetismus dar, bei dem eine antiparallele Anordnung von Spins unterschiedlichen Betrags erfolgt. Das in dieser Arbeit verwendete Mineral Magnetit ist ein solcher Ferrimagnet. In Abbildung 1.2 sind verschiedene Fälle der möglichen Spinausrichtung in Festkörpern dargestellt [20].

Der Übergang zwischen zwei Bezirken erfolgt aufgrund energetischer Effekte graduell. Einerseits wird durch die Wechselwirkung zwischen den Spins, oder genauer durch die Austausch-

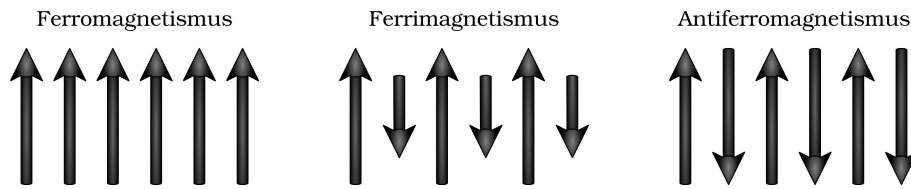


Abbildung 1.2.: Darstellung der unterschiedlichen Spinausrichtungen

energie, eine möglichst langsame Änderung der Spinrichtung energetisch bevorzugt, andererseits ist durch die Anisotropie in Kristallen eine dünne Wand energetisch günstiger [20]. Je nach Material und Temperatur entstehen somit Wände unterschiedlicher Ausdehnung. Eine schematische Darstellung einer solchen Wand ist am Beispiel einer Bloch-Wand in Abbildung 1.3 gezeigt. Im Falle einer Bloch-Wand ändert sich die Spin-Richtung um  $180^\circ$  unter Drehung aus der Spinebene.

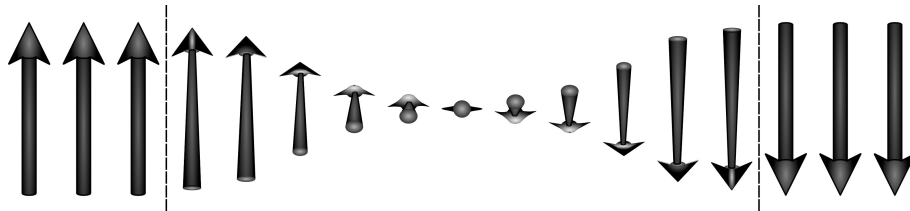


Abbildung 1.3.: Darstellung der graduellen Änderung von Spins zwischen zwei Domänen in einer Bloch-Wand

Zusammengefasst liegen in einem ferromagnetischen Festkörper mehrere Weiss'sche Bereiche mit parallel ausgerichteten Spins vor. Nach außen kann ohne vorherige Magnetisierung allerdings weiterhin kein Magnetfeld beobachtet werden, da die Domänen durch entropische Effekte eine endliche Größe besitzen und sich die Domänen zueinander zufällig ausrichten. In Bezug auf die in Abbildung 1.1 dargestellte Magnetisierungskurve erklärt dieses Verhalten den Beginn im Ursprung. Bei Erhöhung der Feldstärke  $\vec{H}$  dehnen sich Bereiche, in denen die Spins möglichst parallel zum Feld ausgerichtet sind, auf Kosten der übrigen Domänen aus, wodurch eine Magnetisierung entsteht. Die Sättigungsmagnetisierung wird erreicht, wenn alle Spins parallel zum angelegten Magnetfeld stehen. Wird das Feld nun wieder reduziert, bildet sich aus energetischen Gründen wieder eine Domänenstruktur aus, jedoch verbleibt eine Restmagnetisierung (Remanenz).

Magnetfelder weisen im Gegensatz zu elektrischen Feldern die Besonderheit auf, dass magnetische Monopole, im Gegensatz zu isolierten elektrischen Ladungen, bis jetzt nicht nachgewiesen werden konnten [28]. Paul Dirac konnte bereits 1931 zeigen, dass magnetische Monopole bei einer bestimmten Stärke der magnetischen Ladung theoretisch möglich sind [28, 29]. Es konnten zwar bereits Quasi-Monopole in exotischen Systemen wie Bose-Einstein-

## 1. Theoretische Grundlagen

Kondensaten [30] oder Spin-Eis [31] experimentell beobachtet werden, jedoch handelt es sich hierbei um Quasipartikel, die zwar Eigenschaften magnetischer Monopole aufweisen, allerdings nicht die gesuchten fundamentalen Partikel darstellen [32].

## 1.2. Magnetische Nanopartikel

### 1.2.1. Anwendungen von magnetischen und nichtmagnetischen Nanopartikeln

Einen Sonderfall bei der Betrachtung magnetischer Phänomene stellen magnetische Nanopartikel dar. Zunächst sollen jedoch generelle Definitionen und Eigenschaften von Nanopartikeln erläutert werden. Obwohl keine einheitliche scharfe Definitionsgrenze existiert, wird meist von Nanomaterialien gesprochen, wenn ein Objekt in mindestens einer Dimension die Grenze von 100 nm unterschreitet [2]. In diesem Grenzbereich zwischen Bulkmaterialien und Atomen werden die Eigenschaften sowohl von klassischem Festkörperverhalten als auch von quantenmechanischen Effekten beeinflusst. Besonders bekannt ist das Beispiel der sogenannten *quantum dots*. Diese Partikel bestehen aus Halbleitermaterialien wie Cadmiumselenid (CdSe) und weisen größenabhängige Fluoreszenzeigenschaften auf [33, 34]. Je nach Größe der Partikel kann die Farbe des abgegebenen Lichts über den gesamten sichtbaren Bereich variieren. Dieser Effekt tritt auf, wenn die Partikelgröße den Bohr-Radius des Elektronen-Loch-Paares (Exziton) unterschreitet und damit den Bewegungsspielraum des Elektrons sowie des Lochs einschränkt [33, 34]. Hierdurch vergrößert sich die Bandlücke und damit auch die Energie des abgegebenen Lichts. Eine weitere wichtige Eigenschaft, besonders von Edelmetallnanopartikeln, ist die Plasmonenresonanz [34]. Hierbei weisen die Elektronen im Leitungsband eine kollektive Oszillation auf, deren Wellenlänge bei Gold- und Silbernanopartikeln im sichtbaren Bereich liegt [34]. So besitzen Goldnanopartikel eine charakteristische tiefrote Farbe. Anwendung finden Goldnanopartikel unter anderem in der Medizin. Durch ihre Fähigkeit, über Thiolbrücken kovalent Wirkstoffe zu binden, können sogenannte theranostische Systeme, also Systeme, die sowohl der Therapie als auch der Diagnostik dienen, erzeugt werden [7, 35]. Hierdurch konnte zum Beispiel eine Kombination aus Chemo- und Bestrahlungstherapie bei Gehirntumoren erreicht werden [36, 37]. Der Vorteil besteht dabei darin, dass sowohl die Medikamente gezielter an ihren Einsatzort gebracht werden, als auch die Partikel an sich lokal die Wirkung der Strahlentherapie durch Abgabe von Elektronen bei Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen [36] verstärken. Schäden im umgebenden Gewebe werden damit minimiert und die Wirkung deutlich erhöht.



Auch magnetische Nanopartikel, beispielweise aus Magnetit, werden in der Magnetresonanztomographie als Kontrastmittel eingesetzt [7, 35] und können ebenfalls mit Wirkstoffen modifiziert werden. Durch ihre speziellen magnetischen Eigenschaften, die im nächsten Abschnitt erläutert werden sollen, sind speziell im Rahmen der Tumorthherapie ebenfalls analog zu Goldnanopartikeln kombinierte Therapieanwendungen möglich. Beim sogenannten Hyperthermieverfahren werden die, gegebenenfalls mit Medikamenten beladenen, magnetischen Nanopartikel einem magnetischen Wechselfeld ausgesetzt [3, 4]. Hierbei erwärmen sich die Partikel und das umliegende Gewebe wird abgetötet. Dies wird durch verschiedene Mechanismen verursacht. Zunächst erzeugt das angelegte Wechselfeld durch Induktion Wirbelströme, die zur Erwärmung beitragen, weiterhin entsteht durch die Reaktion der Nanopartikel auf das Feld Reibungshitze durch Rotation und Translation der Partikel [38]. Zusätzlich können je nach Art der Partikel Hystereseverluste und Relaxationsprozesse auftreten [3, 38]. Weitere Anwendungen für magnetische Nanopartikel sind der Einsatz in Speichermedien [1, 2, 6], die Entfernung von toxischen Ionen wie Blei, Chrom, Quecksilber und Arsen [39, 40] sowie die Entfernung von organischen Kontaminationen aus Abwasser [41]. Ebenfalls erfolgt eine Nutzung in der Katalyse [1, 42, 43].

### 1.2.2. Magnetische Eigenschaften von Nanopartikeln

Magnetische Nanopartikel weisen, besonders in ihren magnetischen Eigenschaften, starke Unterschiede zu den in Kapitel 1.1 beschriebenen makroskopischen Magneten auf. Dies ist besonders dann stark ausgeprägt, wenn die Größe eine materialspezifische Grenze unterschreitet, ab der die Aufspaltung in Weiss'sche Bezirke nicht mehr energetisch begünstigt ist. Darunter liegt nur noch eine magnetische Domäne vor, was eine im Vergleich zum makroskopischen Material ungleich größere Magnetisierung zur Folge hat. Dies kann bereits bei relativ großen Partikeln auftreten, beispielsweise liegt für Magnetit die Grenze zum Eindomänenteilchen bei etwa 128 nm [1, 2]. Der kritische Durchmesser  $d_C$  kann über Gleichung 1.9 aus der Austauschkonstante  $K_A$ , der Anisotropiekonstante  $K_{\text{eff}}$ , der Vakuumpermeabilität  $\mu_0$  und der Sättigungsmagnetisierung  $\vec{M}_S$  abgeschätzt werden [1].

$$d_C \approx 18 \frac{\sqrt{K_A K_{\text{eff}}}}{\mu_0 \vec{M}_S^2} \quad (1.9)$$

Auch Eindomänenteilchen können sich dennoch in vielen Eigenschaften analog zu makroskopischen Proben verhalten [2]. Eine weitere, für die magnetischen Eigenschaften deutlich wichtigere Grenze, wird bei kleineren Durchmessern erreicht. Unterhalb eines materialspezifischen Volumens  $V$  kann die Magnetisierung des Partikels durch die thermische Energie  $k_B T$  angeregt werden. Eine Richtungsänderung des magnetischen Moments als Reaktion auf

## 1. Theoretische Grundlagen

ein äußeres Feld benötigt zunächst eine Energie  $\Delta E$ , die etwa dem Produkt aus Anisotropiekonstante und Volumen entspricht [2]. Die Relaxationszeit eines Moments eines Teilchens,  $\tau_M$ , kann über die Néel-Brown-Gleichung (Gleichung 1.10) ausgedrückt werden [1, 2].

$$\tau_M = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}}V}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

Der Faktor  $\tau_0$  ist von einer Reihe von Größen wie unter anderem der Temperatur, dem gyromagnetischen Radius und der Sättigungsmagnetisierung abhängig, wird jedoch meist als eine Konstante von  $10^{-9}$  bis  $10^{-13}$  s betrachtet [2]. Wird das Volumen so gering, dass die Fluktuation des magnetischen Moments durch die Temperatur angeregt werden kann, ist der Zeitraum, der benötigt wird, um die Energiebarriere zu überqueren, geringer als die Zeitschrittlänge, mit der das System vermessen wird. Es erfolgt somit eine scheinbar instantane Anpassung des magnetischen Moments auf externe Magnetfelder. Dieses Verhalten wird als Superparamagnetismus bezeichnet, da der gesamte Festkörperpartikel sich wie ein einziges großes paramagnetisches Teilchen verhält. Wird nun eine Messung der magnetischen Flussdichte in Abhängigkeit der Feldstärke durchgeführt, zeigt sich im Gegensatz zu makroskopischen Festkörperproben kein Hystereseverhalten, sondern eine sofortige Reaktion. Der Vergleich zwischen makroskopischen und superparamagnetischen Proben sind in Abbildung 1.4 dargestellt.

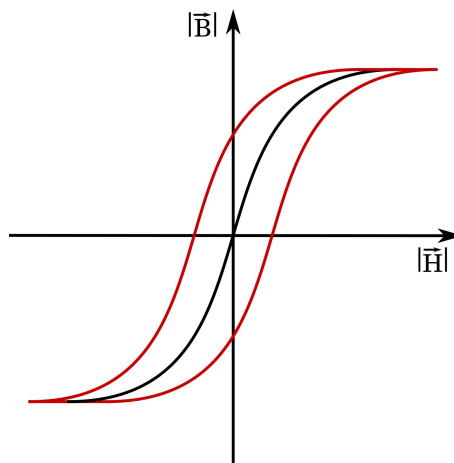


Abbildung 1.4.: Vergleich zwischen den Magnetisierungskurven eines ferromagnetischen Bulkmaterials (rot) und ferromagnetischer Nanopartikel mit  $E_m < k_B T$  (schwarz)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden superparamagnetische Nanopartikel aus Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) verwendet, um diese Eigenschaften ausnutzen zu können. Werden derartige Partikel in einer Trägerflüssigkeit suspendiert, wird ein sogenanntes Ferrofluid erhalten. Die theoretischen Grundlagen hierzu werden im folgenden Kapitel 1.2.4 erläutert.

### 1.2.3. Stabilisierung von Nanopartikeln

Die Stabilisierung der Nanopartikel gegen Aggregation muss gewährleistet werden, da sonst ihre größenspezifischen Eigenschaften verloren gehen. Dies ist besonders bei magnetischen Materialien von Interesse, da dort die magnetischen Wechselwirkungen überwunden werden müssen. Hierzu gibt es für Dispersionen im Wesentlichen zwei Herangehensweisen, die Herstellung elektrostatischer Abstoßung oder die sterische Stabilisierung. Im Falle der elektrostatischen Abstoßung werden die Partikel durch eine Anpassung des pH-Wertes mit Oberflächenladungen versehen. Beispiele hierfür sind Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oder Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), bei denen durch Protonierung der Sauerstoffatome an der Partikeloberfläche bei saurem pH-Wert eine solche positive Oberflächenladung erzeugt wird. Analog kann in basischen Medien eine negative Oberflächenladung erreicht werden. Sterische Stabilisierung wird hingegen häufig durch Tenside erreicht, deren Ketten eine zu starke Annäherung im Falle von Kollisionen der Partikel verhindern [44]. Beide Fälle sind in Abbildung 1.5 skizziert.

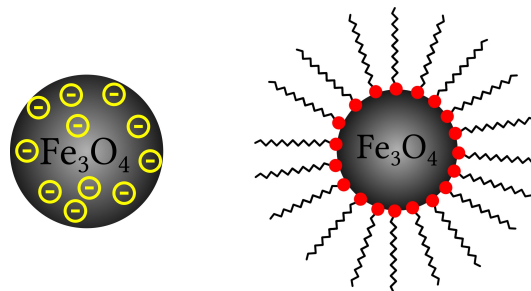


Abbildung 1.5.: Stabilisierungsmechanismen für Nanopartikel: elektrostatische Stabilisierung durch Oberflächenladungen (links), sterische Stabilisierung durch Abstoßung von Ketten (rechts)

### 1.2.4. Ferrofluide

Als Ferrofluide werden generell stabile Dispersionen magnetischer Partikel in einer Trägerflüssigkeit bezeichnet. Durch die Kombination der Eigenschaften von Flüssigkeiten mit dem magnetischen Verhalten von Festkörperpartikeln eröffnen sich vielseitige Anwendungsmöglichkeiten, da als Ergebnis stark auf Magnetfelder reagierende Flüssigkeiten erhalten werden. Dabei erfolgt sowohl eine Anziehung in Richtung des Magneten, als auch die als Rosenzweig-Instabilität bekannte Eigenschaft, in Magnetfeldern charakteristische Stachelmuster entgegen der Schwerkraft bzw. den hydrostatischen Druck und gegen die Oberflächenspannung auszubilden [11, 45]. Eine solche Instabilität ist in Abbildung 1.6 dargestellt.

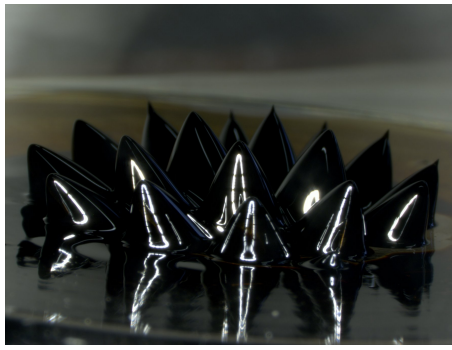


Abbildung 1.6.: Rosensweig-Instabilität eines Ferrofluids

Durch ihre erhöhte Wärmeleitfähigkeit werden Ferrofluide zur Kühlung und Klangverbesserung in Lautsprechern eingesetzt [11, 12], weiterhin können sie zur Realisierung von sehr reibungsarmen Dichtungen eingesetzt werden [10, 11, 46]. Durch den magnetischen Druck im Inneren der Fluide werden diese an ihrem Platz zwischen der mit Magneten versehenen Außenwand und der sich drehenden Welle gehalten [10]. Dabei können zwei Phasen gegeneinander abgedichtet werden. Diese können den gleichen Druck aufweisen, es ist aber ebenfalls möglich, gegen eine Druckdifferenz abzudichten [10, 46].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Reaktion ölbasierter Ferrofluide auf Magnetfelder zur Deformation flüssiggefüllter Kapseln verwendet werden. Mögliche Anwendungen solcher Systeme stellen beispielsweise magnetisch schaltbare Ventile oder Sensorapplikationen dar.

Um diese Eigenschaften nutzen zu können, ist eine zuverlässige Stabilisierung unerlässlich. Wie bereits in Kapitel 1.2.3 beschrieben wurde, können elektrostatische oder sterische Abstoßung zur Verhinderung von Agglomeration verwendet werden. Im Falle von Ferrofluiden wird meist eine sterische Stabilisierung mit Tensiden gewählt [44], insbesondere, wenn sie ölbasiert sind. Echte Ferrofluide sind durch die starke Brown'sche Molekularbewegung gegen Sedimentation geschützt, weiterhin wirkt die thermische Anregbarkeit des magnetischen Moments der Bildung von Ketten entgegen. Im Falle der Kollision zweier Partikel verhindert die Tensidhülle eine Aggregation. In dieser Arbeit werden, wie in vielen technischen Anwendungen auch, Nanopartikel aus Eisenoxid, speziell aus Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), verwendet. Im Gegensatz zu metallischen Partikeln wie Eisen- oder Cobaltnanopartikeln sind oxidische Partikel deutlich weniger oxidationsanfällig und somit auch unter nicht inerten Bedingungen langzeitstabil [44]. Weiterhin ist entscheidend, dass auch in starken Magnetfeldern keine Trennung auftritt. Dies ist bei Partikeln mit einer Größe unterhalb von etwa 10 nm gegeben [47].

Zur Beschreibung der Deformation eines Ferrofluids muss zunächst die Frage der Wechselwirkungen geklärt werden. Während bei normalen Flüssigkeiten die einzige von außen auf die gesamten Flüssigkeitsmenge wirkende Kraft die Gravitation ist, tritt im Falle der Ferrofluide zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den kolloidalen Partikeln und einem äußeren Magnetfeld auf [10].

Je nach Größe der im Ferrofluid vorhandenen Partikel treten unterschiedliche Effekte auf. Bei superparamagnetischen Nanopartikeln, deren magnetisches Moment durch die thermische Energie  $k_B T$  angeregt werden kann, erfolgt lediglich eine Ausrichtung der magnetischen Dipole im äußeren Feld. Die Deformation erfolgt in diesem Fall durch eine Minimierung der Gesamtenergie, die im nächsten Abschnitt erläutert wird. Bei größeren Partikeln mit einem Durchmesser von über etwa 10 nm erfolgt unter Magnetfeldeinfluss eine Kettenbildung in der Trägerflüssigkeit [44]. Hierdurch werden Änderungen der Viskosität und der rheologischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke erreicht. Jedoch werden in der Applikation größtenteils deutlich größere Partikel im Mikrometerbereich verwendet, um einen stärkeren Effekt zu erzielen. Derartige Stoffe werden als magnetorheologische Flüssigkeiten bezeichnet und sind keine langzeitstabilen Dispersionen [47].

Die Verformung zu Rosensweig-Stacheln erfolgt klassisch durch die Einwirkung eines inhomogenen Magnetfelds senkrecht zur Oberfläche und tritt spontan oberhalb einer kritischen Magnetisierung  $\vec{M}_c$  auf. In Gleichung 1.11 ist die kritische Magnetisierung in ihrer dimensionslosen Form für nichtlinear magnetisierbare Flüssigkeiten dargestellt. Diese hängt mit der magnetischen Permeabilität des Vakuums  $\mu_0$ , der Erdbeschleunigung  $g$ , der Dichtedifferenz der beteiligten fluiden Phasen  $\Delta\rho$ , der Oberflächenspannung  $\sigma$  sowie dem dimensionslosen Permeabilitätsverhältnis  $r_p$ , das in Gleichung 1.12 definiert ist, zusammen [44].

$$\frac{\mu_0 M_c^2}{\sqrt{g \Delta \rho \sigma}} = 2 \left( 1 + \frac{1}{r_p} \right) \quad (1.11)$$

$$r_p = \left( \frac{\mu_c \mu_t}{\mu_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

In Gleichung 1.12 bezeichnet  $\mu_c = B(H)/H$  die Permeabilität an der Sehne und  $\mu_t = \partial B(H)/\partial H$  die Permeabilität an der Tangente [44].

## 1.3. Methoden zur Verkapselung von Ölen mit Alginat

### 1.3.1. Alginat

Das in dieser Arbeit als Verkapselungsmaterial verwendete Natriumalginat ist ein lineares Biopolymer, das aus  $\alpha$ -L-Guluronsäure (G) und  $\beta$ -D-Mannuronsäureeinheiten (M) besteht. Die Monomerkomponenten können sowohl alternierend, als auch in Blöcken vorliegen. Von besonderem Interesse für die Gelierung sind Blöcke aus Guluronsäure. Durch die charakteristische Struktur der G-Blöcke können mehrwertige Kationen mit passendem Ionenradius komplexiert werden und so zwei räumlich benachbarte G-Blöcke verbinden, was zu einer Gelierung unter sehr milden Bedingungen führt. Aufgrund der Anordnung des Komplexes wird die entsprechende Modellvorstellung als Eierkartonmodell oder *egg box model* bezeichnet. In Abbildung 1.7 ist eine Skizze dieses Modells inklusive der Struktur des Polymers dargestellt [14, 48].

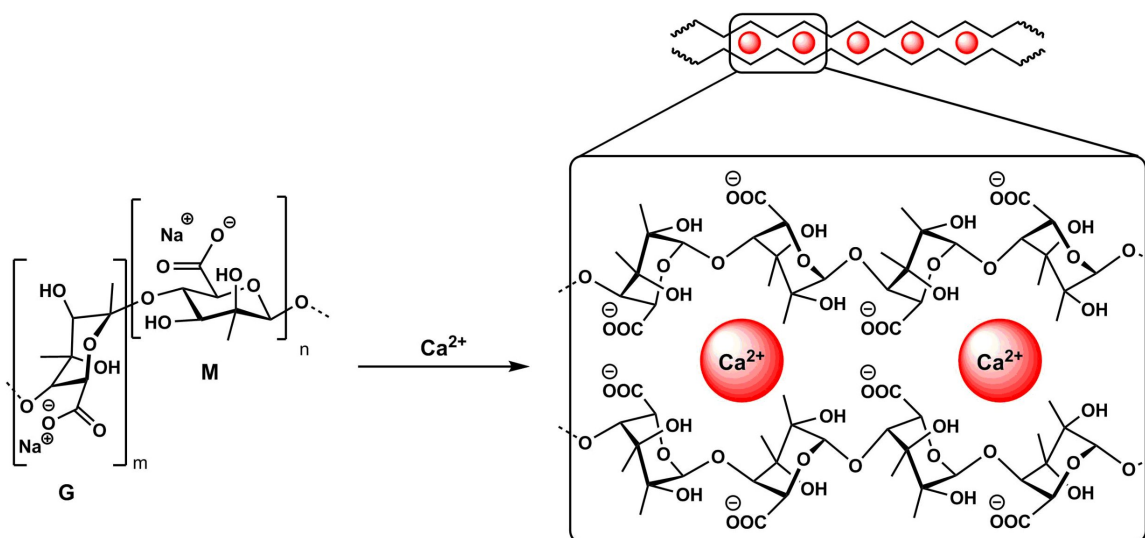


Abbildung 1.7.: Prozess der Alginatgelbildung und Ausbildung der Verknüpfungspunkte nach dem *egg box model*, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49]

Das am häufigsten zur Gelierung verwendete Kation ist  $\text{Ca}^{2+}$ , allerdings können je nach gewünschten Eigenschaften verschiedene zwei- und dreiwertige Kationen wie etwa Eisen oder Blei verwendet werden [50, 51]. Dieses Verhalten kann ebenfalls zur Komplexbildung und Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwasser verwendet werden [52–54]. Calciumalginat wird als biokompatibles, nicht toxisches und preisgünstiges Verkapselungsmaterial unter anderem für medizinische Zwecke verwendet. Antosiak-Iwanska *et al.* gelang die Verkapselung von insulinproduzierenden Langerhans-Inseln [17]. Durch die Verkapselung mit Alginat wurden diese Zellen vor der Immunabwehr maskiert und so eine Abstoßung dieser Zellen

umgangen. Dieses Verfahren könnte zukünftig Anwendung bei der Therapie von Diabetes finden. Neben Möglichkeiten zur Verkapselung von biologischen Systemen und wassermischbaren Wirkstoffen, existieren ebenfalls Verfahren zum Transport von öllöslichen Substanzen. Da viele Arzneistoffe eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, stellen Verkapselungen von Ölen auch eine wichtige Möglichkeit zum Wirkstofftransport im medizinischen Bereich dar. Wichtige Anwendungen sind beispielsweise die kontrollierte Freisetzung von Furosemid oder Transport des schlecht wasserlöslichen Aceclophenac [55, 56]. Weiterhin können durch Verkapselung beispielsweise Geschmack oder Geruch der verkapselten öllöslichen Substanzen maskiert werden. Die Verkapselung von Ölen in Alginat stellt jedoch aufgrund der Wasserlöslichkeit beider zur Gelierung benötigten Komponenten eine besondere Herausforderung dar. Meist wird hierzu eine Technik zur Emulsionsverkapselung eingesetzt, bei der eine wässrige Calciumchloridlösung mit Emulgatoren und einem Öl emulgiert wird [57]. Die Gelierung erfolgt bei Kontakt der wässrigen Phase mit der Alginatlösung [58]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verkapselung von Salzsuspensionen [59], jedoch wird meist die Emulsionsverkapselung verwendet.

#### 1.3.2. Emulsionen und Emulsionsverkapselung

Emulsionen sind zweiphasige Gemische, die aus mindestens zwei flüssigen, nicht oder nur schlecht ineinander löslichen Stoffen bestehen. Unterschieden wird hierbei zwischen Öl in Wasser (Ö/W) und Wasser in Öl (W/Ö) Emulsionen, wobei die erstgenannte Komponente fein verteilt in der zweiten vorliegt. Dementsprechend besteht eine Wasser in Öl-Emulsion hauptsächlich aus Öl, in dem fein verteilte Tröpfchen aus Wasser oder wässriger Lösung vorliegen und umgekehrt. Zur Stabilisierung werden Emulsionen häufig Emulgatoren zugegeben, die über verschiedene Mechanismen zur Verhinderung der Entmischung beitragen. Weitere Stabilisierung kann durch das Einbringen von Mikro- oder Nanopartikeln erreicht werden, die die Koaleszenzwahrscheinlichkeit der Tröpfchen der dispersen Phase herabsetzen. Derartige Emulsionen werden auch als Pickering-Emulsionen bezeichnet.

In Bezug auf die Verkapselung von Ölen in Alginat bieten Emulsionen einen erprobten und sinnvollen Weg, die aufgrund der Biokompatibilität und milden Gelierungsbedingungen beliebten Eigenschaften des Alginats um den Transport öllöslicher Substanzen zu erweitern. Der zugrundeliegende Mechanismus ist analog zu dem in Kapitel 1.3.1 dargestellten Gelierungsmechanismus für Alginat. Weiterhin kommt jedoch hinzu, dass der größte Anteil der flüssigen Phase, das Öl, nicht zur Gelierung beitragen kann. Lediglich über die calciumhaltige Wasserphase kann dieser Mechanismus in Gang gesetzt werden. Dementsprechend ist gegebenenfalls mit einer verlängerten Polymerisationszeit zu rechnen. Einen Sonderfall

## 1. Theoretische Grundlagen

stellen bestimmte, besonders mit Span<sup>®</sup>-Emulgatoren stabilisierte, Emulsionen dar. Hier kommt es trotz eines Überschusses an Öl zur Bildung von Ö/W-Emulsionen [60]. Die Gelierung erfolgt hier ähnlich schnell wie bei geringer konzentrierten Ö/W-Emulsionen. Eine solche Ö/W-Emulsion mit hohem Ölanteil wurde in dieser Arbeit eingesetzt. In Abbildung 1.8 sind die Prozesse für die Emulsionsverkapselung von W/Ö- und Ö/W-Emulsionen schematisch dargestellt.

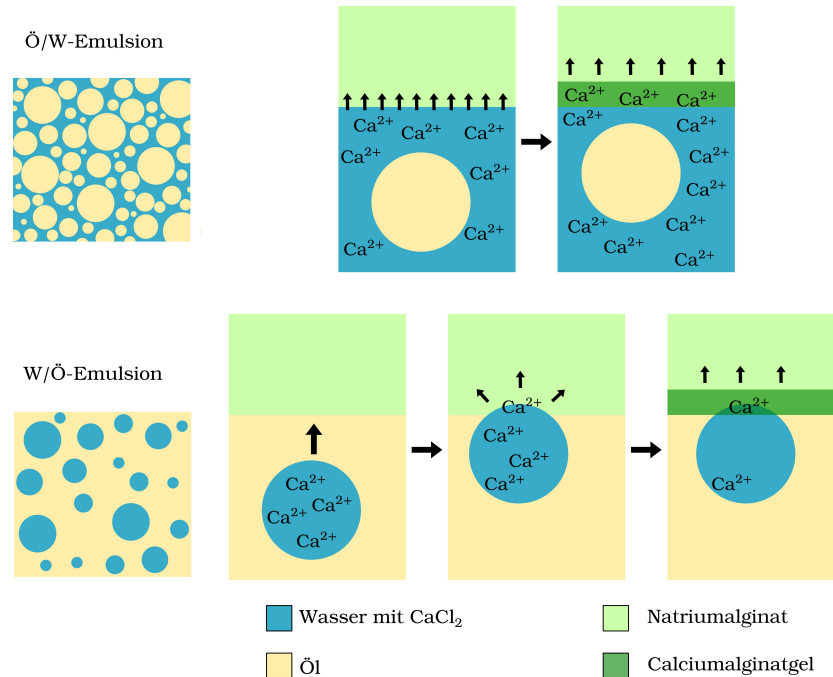


Abbildung 1.8.: Prozess der Alginatgelbildung bei Verwendung von Emulsionen als innere Phase

Ein wichtiger Vorteil dieser Methode besteht in der Fähigkeit der Kapseln, bei Trocknung intakt zu bleiben und eine flüssige innere Phase zu behalten. Werden mit einer Emulsion gefüllte Kapseln an der Luft aufbewahrt, kann beobachtet werden, dass die zuvor trübe innere Füllung (Emulsion) klar wird. Weiterhin verringert sich der Durchmesser der Kapseln. Dieser Vorgang ist in Abbildung 1.9 dargestellt. Durch Anfärben der Ölphase kann gezeigt werden, dass diese im Inneren der Kapsel verbleibt. Das Wasser wird hingegen durch die Alginathülle transportiert und verdunstet. Da das im Calciumalginatgel vorhandene Wasser ebenfalls verdunstet wird die Hülle der Kapseln sichtbar dünner und deutlich härter. Werden diese getrockneten Kapseln wieder in wässrige Lösungen gegeben, erfolgt eine Rückdiffusion ins Innere der Kapsel sowie in die Membran. Dieser Vorgang ist im rechten Teil von Abbildung 1.9 dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit wurde die organische Phase mit dem Farbstoff *Solvent blue* angefärbt.



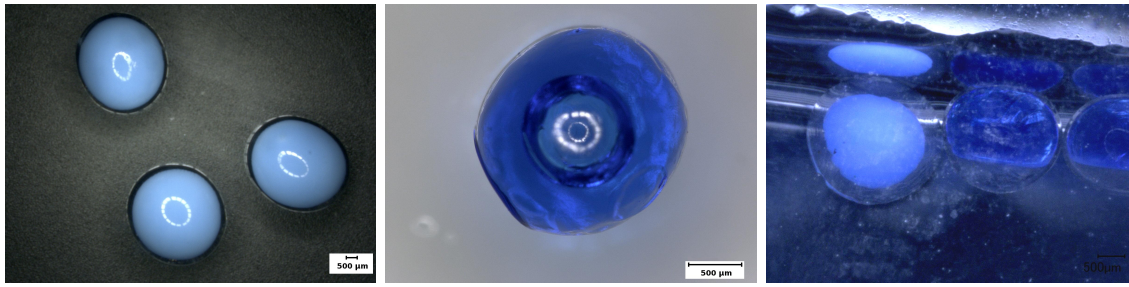


Abbildung 1.9.: Vergleich von mit *Solvent blue* angefärbten emulsionsgefüllten Alginatkapseln, nicht getrocknete Kapseln (links), getrocknete Kapsel (Mitte) sowie Vergleich nicht getrockneter zu rehydrierten Kapseln (rechts)

Die linke Kapsel im rechten Bild in Abbildung 1.9 zeigt eine emulsionsgefüllte Kapsel nach Lagerung in NaCl-Lösung, wohingegen die mittlere und rechte Kapsel im selben Bild zunächst getrocknet und dann über Nacht in NaCl-Lösung gegeben wurden. Deutlich erkennbar ist die Rückdiffusion des Wassers, das im unteren Teil der Kapseln eingelagert wird. Da kein Energieeintrag erfolgte, liegt das Zweiphasensystem getrennt, also unemulgiert, vor.

### 1.3.3. Direkte Verkapselung von Ölen in Alginat

Die direkte Verkapselung von Ölen in Alginat stellt aufgrund der Löslichkeitsverhältnisse eine besondere Herausforderung dar. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, bietet die Verkapselung von festen, in dem entsprechenden Öl suspendierten, Calciumsalzpulvern [59]. Im Rahmen dieser Arbeit stellte dieses Verfahren jedoch keine sinnvolle Alternative dar, da eine Interaktion von Salzkristallen und magnetischen Nanopartikeln nicht auszuschließen war. Somit mussten von der inneren Phase folgende Kriterien erfüllt werden: möglichst hohe Löslichkeit des Calciumsalzes, möglichst hohe Löslichkeit der Nanopartikel und möglichst geringe Wassermischbarkeit. Aufgrund einer Betrachtung der Polarität und der Wasserlöslichkeit wurden unterschiedliche Lösungsmittel ausgewählt und in Kombination mit verschiedenen Calciumsalzen getestet.

## 1.4. Magnetisch schaltbare Kapseln

Da in dieser Arbeit magnetisch steuerbare und deformierbare Kapseln hergestellt und charakterisiert wurden, ist die Möglichkeit zum Einbau magnetischer Nanopartikel bei der Wahl des Verkapselungssystems entscheidend. Als Verkapselungsmaterial wurde aufgrund der in Kapitel 1.3.1 erwähnten Eigenschaften Calciumalginat verwendet. Die Kombination von

## 1. Theoretische Grundlagen

Polysacchariden mit magnetischen Partikeln wird, vor allem in der Medizin, seit einigen Jahren erfolgreich eingesetzt. So kann beispielsweise die Eigenschaft der Polysaccharide, an Schleimhäuten zu haften (Muko adhesivität), zur Verlängerung der Verweilzeit von medikamentengefüllten Kapseln im Magen eingesetzt werden [61, 62]. Dies kann besonders bei Medikamenten, die im Verdauungstrakt wirken sollen, die notwendige Dosis sowie darauf folgende Nebenwirkungen minimieren [62]. Durch den Einsatz magnetischer Nanopartikel kann ein Weitertransport weiter verzögert werden, was besonders bei Wirkstoffen mit schlechter Löslichkeit die Aufnahme deutlich verbessern kann [63]. Auch zur Krebstherapie stellt eine Kombination von magnetischen Nanopartikeln und Medikamenten eine vielversprechende Entwicklung dar, wie bereits in Kapitel 1.2 erläutert wurde. Hierbei können die magnetischen Nanopartikel mit Antikörpern oder entsprechend wirksamen Medikamenten funktionalisiert und am gewünschten Ort angereichert werden [64]. Die Wirkweise beruht hierbei auf der Kombination zweier Effekte. Bei der bereits erläuterten Hyperthermiebehandlung kann, speziell bei verkapselten Substanzen, zusätzlich der Effekt von Wärmeentwicklung auf die Freisetzungskinetik ausgenutzt werden [5, 64, 65]. Eine weitere Anwendung von Kompositensystemen aus magnetischen Nanopartikeln und Alginatgelen besteht in der Entfernung von Farben und Schwermetallionen aus Abwasser [19, 66, 67]. Für die meisten dieser Anwendungen werden in wässriger Lösung dispergierbare Nanopartikel verwendet, deren Stabilität bei der Verkapselung häufig verloren geht [68].

In dieser Arbeit sollten hingegen explizit Verfahren zur Verkapselung stabiler Nanopartikelsuspensionen entwickelt werden. Da die Verkapselung wasserlöslicher Nanopartikel mit Alginat und Calciumchlorid nicht ohne Aggregation und Ausfällung der Nanopartikel erreicht werden konnte [68], wurden öllösliche Magnetitpartikel nach Sun *et al.* verwendet [69]. Zur Verkapselung dieser Partikel wurden zwei verschiedene Verfahren verwendet. Zunächst wurde das klassische Verfahren zur Verkapselung von Ölen mit Emulsionen verwendet. Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, um mit Hilfe von 1-Hexanol Öle direkt zu verkapseln.

Um eine zuverlässige magnetische Steuerung der Kapseln zu erreichen ist die Langzeitstabilität der flüssigen inneren Phase der Kapseln entscheidend. Hierfür ist die Größe der magnetischen Nanopartikel von herausragender Bedeutung. Dementsprechend wurden Magnetitnanopartikel mit einem Kerndurchmesser unter 10 nm verwendet. Ferrofluide, die aus Partikeln dieses geringen Durchmessers bestehen, sind, wie in Kapitel 1.2 bereits erläutert wurde, durch die thermische Anregbarkeit des magnetischen Moments weitgehend stabil.

Die Kapseldeformation wird durch den Druck ausgelöst, den das Ferrofluid auf die Kapselhülle ausübt, während die elastischen Eigenschaften der Kapselhülle und die Grenz-

flächenspannung ihm entgegenwirken. Eine genauere Ausführung zu der Deformation ferrofluidgefüllter Kapseln in Magnetfeldern ist in Kapitel 1.4.1 zu finden. Mit dieser Methode wurde die theoretische Beschreibung der Kapseldeformation der in dieser Arbeit verwendeten Kapseln durchgeführt.

### 1.4.1. Theoretische Beschreibung der Kapseldeformation in Magnetfeldern

Die theoretische Beschreibung der Kapseldeformation von ferrofluidgefüllten Hohlkapseln wurde in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Theoretische Physik I der TU Dortmund (Prof. Dr. Jan Kierfeld) durchgeführt. Zur Beschreibung eines komplexen Kapselsystems werden verschiedenste Parameter wie der E-Modul und die Dicke der Hülle, die Eigenschaften der inneren Phase und der Nanopartikel sowie eine genaue Beschreibung des zur Deformation verwendeten Magnetfelds benötigt. Aus Sicht der Physikalischen Chemie bestand die Aufgabenstellung in der Synthese und Charakterisierung eines geeigneten Kapselsystems, während der von Christian Wischniewski (M. Sc., Lehrstuhl für Theoretische Physik I, Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jan Kierfeld) durchgeführte Projektteil aus der Entwicklung eines geeigneten theoretischen Modells zur Berechnung der Kapseldeformation bestand. Das Ziel dieser Zusammenarbeit ist die Optimierung und Validierung des theoretischen Modells anhand geeigneter experimenteller Daten, wodurch in Zukunft eine Extrapolation der Eigenschaften von Hüllen unbekannter Kapseln bei bekanntem Magnetfeldverlauf erfolgen soll.

Die Grundlagen der theoretischen Beschreibung der Deformation sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

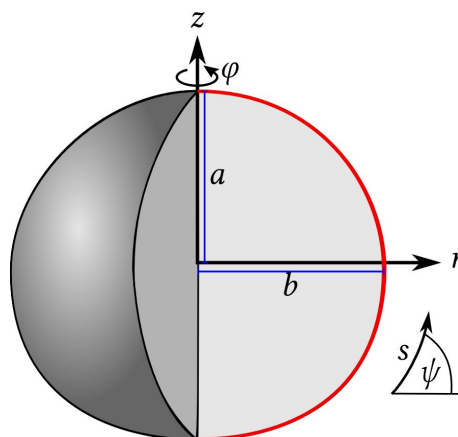


Abbildung 1.10.: Zur Beschreibung der Kapselkontur verwendete Koordinaten und Parameter, die Konturlinie  $z(r)$  ist rot dargestellt

## 1. Theoretische Grundlagen

Zunächst muss eine Beschreibung der Kontur vorgenommen werden. Hierzu wird die Rotationssymmetrie der Kapsel ausgenutzt, sodass die Beschreibung mittels Zylinderkoordinaten  $r, z$  und  $\phi$  erfolgen kann und lediglich die Konturlinie  $z(r)$  berechnet werden muss [70]. Zusätzlich wird die Kontur über Abschnitte der Bogenlänge  $s_B$  und dem Winkel der Kontur mit der  $r$ -Achse,  $\psi$ , beschrieben. Aufgrund der im Vergleich zur Gesamtgröße geringen Hüllendicke erfolgt die theoretische Beschreibung der Hülle durch eine zweidimensionale, elastische Oberfläche. Im Falle eines statischen Zustands müssen lediglich die hydrostatischen Kräfte senkrecht zur Oberfläche betrachtet werden. In diesem Fall kann die in Gleichung 1.13 definierte magnetische Kraftdichte  $f_m(r, z)$ , die die Normalkomponente des magnetischen Spannungstensors an der Oberfläche darstellt, nach Rosensweig [10] verwendet werden [70].

$$f_m(r, z) = \mu_0 \int_0^{H(r,z)} M(r, z) dH(r, z) + \frac{\mu_0}{2} M_n^2(r, z) \quad (1.13)$$

Hierbei bezeichnet  $M = |\vec{M}|$  den Betrag der Gesamtmagnetisierung und  $M_n$  den senkrecht zur Oberfläche wirkenden Anteil, wobei sowohl die Magnetisierung als auch die Feldstärke an der Innenseite der Kapselhülle bestimmt wurden [70]. Anschaulich beschreibt  $f_m(r, z)$  den Druck, den das Ferrofluid auf die Kapselhülle ausübt.

Die Magnetisierungskurve superparamagnetischer Ferrofluide kann nach Gleichung 1.14 über die Langevinfunktion  $L(\alpha_L)$  beschrieben werden [10].

$$\frac{M}{M_d \phi_V} = \coth(\alpha_L) - \frac{1}{\alpha_L} \equiv L(\alpha_L) \quad ; \quad \alpha_L = \frac{\pi \mu_0 M_d H d^3}{6 k_B T} \quad (1.14)$$

Die resultierende Magnetisierungskurve ist neben der Sättigungsmagnetisierung des Bulkmaterials  $M_d$  und dem Volumenanteil der magnetischen Komponente  $\phi_V$  vom Durchmesser  $d$  der Partikel abhängig. Hierbei muss weiterhin beachtet werden, dass durch Störungen der Kristallstruktur an der Oberfläche der Anteil des tatsächlich magnetischen Festkörperkerns unterhalb des Partikeldurchmessers liegt. Auch können durch Reaktionen der stabilisierenden Tenside mit der Festkörperoberfläche nichtmagnetische Schichten ausgebildet werden [10]. Die Dicke dieser Oberflächenschicht,  $d_o$ , muss somit vom Gesamtdurchmesser  $d_i$  abgezogen werden. Um diesem Effekt sowie der Tatsache, dass die meisten Partikel in Ferrofluiden nicht monodispers vorliegen, Rechnung zu tragen, wird die Magnetisierungskurve über Gleichung 1.15 beschrieben [10].

$$\frac{M}{M_d \phi_V} = \sum_i n_i (d_i - d_o)^3 L \left[ \frac{\pi \mu_0 M_d H}{6 k_B T} (d_i - d_o)^3 \right] \left( \sum_i n_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (1.15)$$

Die Sättigungsmagnetisierung des Ferrofluids ist durch  $M_s = M_d \phi_V$  gegeben. Die Berechnung des Gesamtfelds erfolgt durch die Kombination aus äußerem Feld und der Magnetisierung des Ferrofluids nach der Poisson-Gleichung der Magnetostatik (Gleichung 1.16). Hierfür

wird das skalare magnetische Potential  $u$  verwendet, was möglich ist, da das Ferrofluid nicht elektrisch leitend ist [70].

$$\nabla^2 u(r, z) = -\nabla \cdot \vec{M}(r, z) \quad (1.16)$$

Die numerische Lösung dieser Gleichung wird eine Kombination aus einer Finite-Elemente-Methode und einer Randelementmethode verwendet. Hierbei wird Gleichung 1.16 für das Innere der Kapsel mit der Finite-Elemente-Methode und für die nicht-magnetische äußere Phase sowie die Kontur mit der Randelementmethode gelöst. Zur besseren Beschreibung der Kontur wird eine Verdichtung der Berechnungspunkte am Kapselrand und besonders an den Polen vorgenommen. Die Berechnung von  $u$  für jeden Punkt der Kapsel erfolgt durch Lösen eines Integralgleichungssatzes nach Gleichung 1.17 [70].

$$c_t u(\vec{r}_0) - \int_0^L \left[ u(\vec{r}) \frac{\partial u_{ax}^*(\vec{r}_0, \vec{r})}{\partial n} - \frac{\partial u(\vec{r})}{\partial n} u_{ax}^*(\vec{r}_0, \vec{r}) \right] r \, ds = u_{\text{ext}}(\vec{r}_0) \quad (1.17)$$

Hierbei ist  $u_{ax}^*(\vec{r}_0, \vec{r})$  die achsensymmetrische Fundamentallösung der Laplacegleichung und  $\vec{n}$  der Normalenvektor, während der Punkt, an dem das magnetische Potential  $u$  berechnet wird, als  $\vec{r}_0$  bezeichnet wird. Weiterhin beschreibt  $c_t$  einen geometrischen Faktor, der für Punkte auf der Kontur  $1/2$  und für Punkte außerhalb der Kapsel  $1$  ist. Das Potential des externen Felds wird als  $u_{\text{ext}}(\vec{r}_0)$  bezeichnet. Für die Lösung werden Integrale über die Punkte  $\vec{r}(s)$  gebildet.

Zur theoretischen Beschreibung der Deformation von Kapseln müssen zusätzlich die elastischen Eigenschaften der Hülle berücksichtigt werden. Diese wirken gemeinsam mit der Grenzflächenspannung der Deformation durch das Ferrofluid entgegen. Das Kräftegleichgewicht in der deformierten elastischen Membran kann durch Gleichung 1.18, die den Anteil der Normalkraft beschreibt, und Gleichung 1.19, die den Tangentialteil in Richtung des Krümmungsvektors darstellt, beschrieben werden [70].

$$0 = \tau_s \kappa_s + \tau_\phi \kappa_\phi + (\kappa_s + \kappa_\phi) \gamma_O - p \quad (1.18)$$

$$0 = \frac{\cos(\psi)}{r} \tau_\phi - \frac{1}{r} \frac{d(r\tau_s)}{ds_B} \quad (1.19)$$

Hierbei sind  $\tau_s$  und  $\tau_\phi$  die Stresstensoren und  $\kappa_s$  und  $\kappa_\tau$  die Krümmungen entlang der entsprechenden Koordinaten, wobei der Index  $s$  für die Bogenlänge  $s_B$  und  $\psi$  für den Winkel der Kontur mit der  $r$ -Achse steht. Weiterhin bezeichnet  $\gamma_O$  die Grenzflächenspannung. Für eine genauere Beschreibung der Kontur wird weiterhin der Biegemodul  $M_B$  verwendet. Die Beschreibung der Kräftegleichgewichte erfolgt durch die in den Gleichungen 1.20-1.25 dargestellten Formgleichungen [70].

$$r'(s_0) = \lambda_s \cos(\psi) \quad (1.20)$$

$$z'(s_0) = \lambda_s \sin(\psi) \quad (1.21)$$

## 1. Theoretische Grundlagen

$$\psi'(s_0) = \lambda_s \kappa_s \quad (1.22)$$

$$\tau'_s(s_0) = \lambda_s \left( \frac{\tau_\varphi - \tau_s}{r} \cos(\psi) + \kappa_s q - p_s \right) \quad (1.23)$$

$$m'_s(s_0) = \lambda_s \left( \frac{m_\varphi - m_s}{r} \cos(\psi) - q \right) \quad (1.24)$$

$$q'(s_0) = \lambda_s \left( -\kappa_s(\tau_s + \gamma_0) - \kappa_\varphi(\tau_\varphi + \gamma_0) - \frac{q}{r} \cos(\psi) + p_0 + \Delta \rho g z + f_m \right) \quad (1.25)$$

Anschaulich beschreiben die Formgleichungen die Geometrie und den Verlauf der elastischen Spannungen in der Kapselhülle, wobei die Gleichungen 1.20-1.22 geometrische Zusammenhänge beschreiben. Die Gleichungen 1.23-1.25 stellen die Beschreibung der Kräftegleichgewichte dar. Hierbei ist jeder einzelne Punkt der Hülle im Kräftegleichgewicht.

## 1.5. Physikalisch-chemische Methoden zur Partikelcharakterisierung

### 1.5.1. Lichtstreuung

Das Phänomen der Lichtstreuung wurde zuerst an Solen kolloidalen Goldes, die seitlich zum einfallenden polychromatischen Licht bläuliches Streulicht emittieren, wissenschaftlich erklärt [71]. Nach den Beschreibern dieses Effekts wird dieser als Tyndall oder Faraday-Tyndall-Effekt bezeichnet [72]. Durch dieses Phänomen wurden kolloidale Teilchen erstmals nachweisbar und das Gebiet der Kolloidchemie entstand [72]. Für kolloidale Systeme ist die sogenannte elastische Streuung maßgeblich, bei der das gestreute Licht die gleiche Frequenz wie das eingestrahlte Licht hat. Bei der elastischen Streuung von Licht an kolloidalen Systemen wird durch einen Teil der Energie der eingestrahnten elektromagnetischen Welle ein oszillierender elektrischer Dipol induziert. Dieser sendet seinerseits wieder Licht gleicher Frequenz in alle Raumrichtungen aus [73]. Im Falle eines idealen Einkristalls tritt jedoch eine destruktive Interferenz des gestreuten Lichts auf, außerhalb des Primärstrahls ist also kein Licht beobachtbar [72]. Bei inhomogenen Dispersionen wie kolloidalen Lösungen, Rauch oder Mikroemulsionen hingegen tritt durch die statistisch bedingte inhomogene Verteilung und die Brown'sche Molekularbewegung in der dispersen Phase seitlich gestreutes Licht auf [72].

Das Phänomen der Lichtstreuung wird heute zur Analyse von Partikeldispersionen eingesetzt und die entsprechenden Methoden stellen Standardverfahren in der Analytik dar. In dieser Arbeit sind sowohl die dynamische Lichtstreuanalyse, auch DLS genannt, als auch die statische Lichtstreuungsanalyse oder SLS, von Bedeutung. Beide Verfahren beruhen auf der

Streuung von Licht und liefern durch unterschiedliche Aufbauten und Auswertemethoden Informationen über die Probe. Während bei der statischen Lichtstreuung, die in Abschnitt 1.5.1.1 besprochen wird, ein zeitlicher Intensitätsmittelwert  $\langle I(t) \rangle$  in Abhängigkeit der Konzentration  $c$  und eventuell des Streuwinkels  $\theta$  gebildet wird, erfolgt im Falle der dynamischen Lichtstreuung (siehe Kapitel 1.5.1.2) die Analyse der zeitlichen Fluktuation der Intensität  $I(t)$  bei einem festen Winkel, meist unter großen Winkeln (Rückstreuung). Ein Vergleich beider Verfahren ist in Abbildung 1.11 dargestellt.

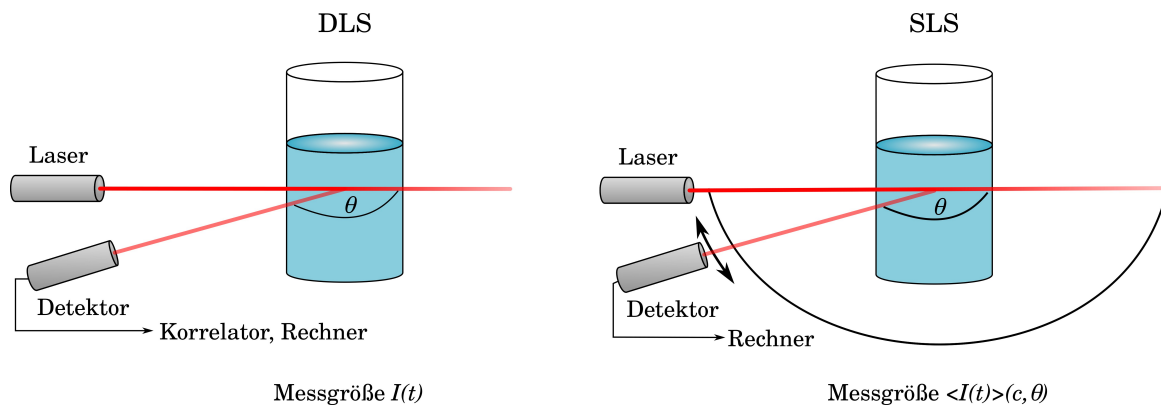


Abbildung 1.11.: Vergleich der Messaufbauten von dynamischer und statischer Lichtstreuung

Durch die unterschiedliche Auswertung werden bei der dynamischen Lichtstreuung Informationen über Eigenschaften, die auf der Geschwindigkeit der Teilchenbewegung und somit der Fluktuation beruhen, wie der Diffusionskoeffizient und der hydrodynamische Radius erhalten. Die statische Lichtstreuung hingegen liefert Informationen über Parameter, die von der absoluten Streuintensität abhängen, wie den Gyrations- oder Trägheitsradius, die molare Masse oder den zweiten Virialkoeffizienten.

### 1.5.1.1. Statische Lichtstreuung (SLS)

Bei der theoretischen Beschreibung der statischen Lichtstreuung hängt das zur Berechnung notwendige Theorieniveau stark von der Größe der streuenden Teilchen in Relation zur Wellenlänge  $\lambda$  des eingestrahnten Lichts ab. Dies liegt im Vorhandensein mehrerer Streuzentren pro Teilchen begründet, wenn sich die Partikelgröße der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts nähert. Durch Interferenzerscheinungen ist für derartige Teilchen die Streuintensität je nach Streuwinkel  $\theta$  unterschiedlich. Der Unterschied ist in Abbildung 1.12 dargestellt, zur Veranschaulichung sind dort lediglich zwei Streuzentren gezeigt [73].

## 1. Theoretische Grundlagen

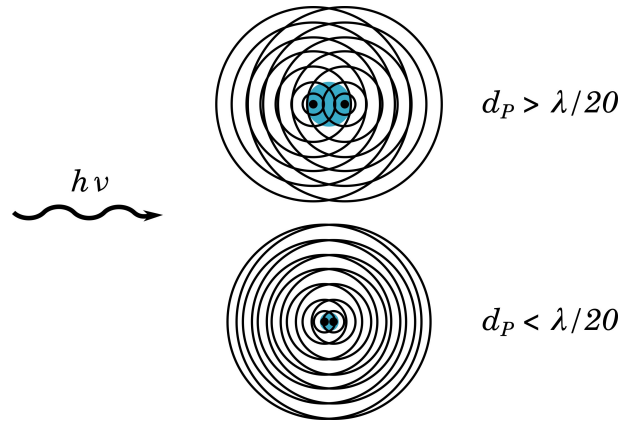


Abbildung 1.12.: Darstellung des Interferenzmusters kleiner und großer Teilchen anhand zweier Streuzentren

Für Teilchen, deren Durchmesser  $d$  weniger als  $\lambda/20$  beträgt, ist die gemessene Streuintensität  $I_S$  winkelunabhängig [73]. In diesem Bereich spricht man von Rayleigh-Streuung, und die Intensität der Streustrahlung kann für ideale Gase über die Rayleigh-Gleichung (Gleichung 1.26) ausgedrückt werden [72].

$$I_S = \frac{8}{3} \pi I_0 \left( \frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \alpha_P^2 \quad (1.26)$$

Hierbei ist  $I_0$  die Intensität des eingestrahnten Lichts,  $I_S$  die Streuintensität und  $\lambda_0$  die Wellenlänge des einfallenden Lichts,  $\alpha_P$  bezeichnet die Polarisierbarkeit des streuenden Dipols. Für Partikel mit  $d < \lambda/20$  in stark verdünnter Lösung hängt die Intensität nach Gleichung 1.27 näherungsweise nur vom Streuvermögen  $w$  der dispergierten Teilchen, deren Massenkonzentration  $c_m$  und dem osmotischen Druck  $\pi$  ab.

$$I \propto w^2 k_B T \frac{c_m}{\left( \frac{\partial \pi}{\partial c_m} \right)_{T,N}} \quad (1.27)$$

Das Streuvermögen eines einzelnen Partikels  $w^2$  hängt von der Differenz der Polarisierbarkeit  $\Delta\alpha_P$  zwischen Lösungsmittel und gelösten Partikeln ab, und damit von den entsprechenden Brechungsindizes  $n$ . Üblicherweise wird für die Beschreibung dieses Zusammenhangs das Brechungsindexinkrement  $\frac{\partial n}{\partial c_m}$  verwendet, wobei  $n$  der Brechungsindex der Teilchen ist. Über Gleichung 1.28 kann der Kontrastfaktor  $K$  definiert werden, der dem Streuvermögen entspricht [73–75].

$$w^2 = K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} n_{LM}^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c_m} \right)^2 \quad (1.28)$$

Für die Auswertung muss weiterhin beachtet werden, dass das Streuvolumen winkelabhängig mit einem Minimum bei  $90^\circ$  ist. Dementsprechend muss die gemessene Intensität mit dem Faktor  $\sin(\theta)$  normiert werden. Durch Definition des sogenannten Rayleigh-Verhältnisses  $R_\theta$



als absolute, von Streuvolumen  $V_S$  und Probe-Detektor-Abstand  $r_D$  unabhängige, Streuintensität werden diese Faktoren aus der Berechnung eliminiert. Es gilt Gleichung 1.29.

$$R_\theta = w^2 \cdot \frac{c_m M}{N_A} = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} n_{LM}^2 \left( \frac{\partial n_P}{\partial c_m} \right)^2 \frac{c_m M}{N_A} = (I_{Lsg} - I_{LM}) \frac{r_D^2}{V_S} = (I_{Lsg} - I_{LM}) \cdot \frac{I_{Std,abs}}{I_{Std}} \quad (1.29)$$

Hierbei ist  $N_A$  die Avogadro-Zahl, während  $I_{Lsg}$  und  $I_{LM}$  die Streuintensität der Lösung bzw. des Lösungsmittels bezeichnen. Weiterhin ist  $M$  die molare Masse, mit dieser Gleichung wird somit ein Zusammenhang zwischen der Streuintensität und der Masse der Partikel hergestellt. Messtechnisch wird  $R_\theta$  über den rechten Teil von Gleichung 1.29 bestimmt. Hierfür wird zusätzlich die Streuintensität eines Standards  $I_{Std}$ , meist Toluol, sowie dessen absolute Streuintensität  $I_{Std,abs}$  benötigt, die in Tabellen nachgeschlagen werden kann. Für kleine Teilchen in verdünnter Lösung können Mehrfachstreuung und Interferenz vernachlässigt werden, somit hängt die Streuintensität lediglich vom Streuvermögen der Partikel und der Teilchenanzahl  $N$  im Streuvolumen  $V_S$ , sowie der quadrierten Partikelmasse  $m$  ab.

$$R_\theta = w^2 \frac{N}{V_S} \frac{M^2}{N_A^2} = w^2 \frac{N}{V_S} m^2 \quad (1.30)$$

Schlussendlich gilt für verdünnte Lösungen kleiner Partikel die Debye-Gleichung 1.31 [73, 74].

$$\frac{K c_m}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2 c_m + \dots \quad (1.31)$$

Um die molare Masse sowie den zweiten Virialkoeffizienten  $A_2$  zu erhalten, wird für kleine Systeme wie Mizellen häufig der sogenannte Debye-Plot verwendet, der auf Gleichung 1.31 beruht [73–76]. Hierbei wird die Massenkonzentration  $c_m$  gegen den Term  $K c_m R_\theta^{-1}$  aufgetragen

Für die Analyse größerer Teilchen wird häufig der Zimm-Plot verwendet. Die zugrundeliegende Zimm-Gleichung ist in Formel 1.32 dargestellt [73].

$$\frac{K c_m}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{1}{3} r_G^2 q^2 \right) + 2A_2 c_m \quad (1.32)$$

Hierbei ist  $q$  der Betrag des Streuvektors und  $r_G$  der Gyrationradius. Da die Teilchen größer  $\lambda/20$  sind, können durch die Winkelabhängigkeit der Streuung weitere Informationen wie der Gyrationradius erhalten werden. In der vorliegenden Arbeit kann aufgrund der Größe der verwendeten Nanopartikel lediglich mit dem Debye-Plot gearbeitet werden.

### 1.5.1.2. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Für die praktische Anwendbarkeit der dynamischen Lichtstreuung wird kohärentes, polarisiertes Licht benötigt, da sonst die geringe statistische Fluktuation der Intensität überdeckt

## 1. Theoretische Grundlagen

wird. Diese Fluktuation wird durch die Bewegung der Partikel in dem umgebenden Medium und dem Dopplereffekt verursacht und ist durch die Geschwindigkeit der Brown'schen Molekularbewegung größenabhängig. Dieser Zusammenhang kann über Gleichung 1.33 ausgedrückt werden [77].

$$\langle I(q) \rangle = \lim_{t_k \rightarrow \infty} t_k^{-1} \int_0^{t_k} I(q, t) dt \approx \lim_{k \rightarrow \infty} k^{-1} \sum_{i=1}^k I(q, i \cdot \delta t) \quad (1.33)$$

Durch Interferenz entsteht eine zeitliche Intensitätsfluktuation  $I(t)$  um den Intensitätsmittelwert  $\langle I(t) \rangle$ , die genutzt werden kann um die Partikelgröße zu bestimmen. Eine zusätzliche Abhängigkeit der Intensität vom Wellenvektor  $q$ , der als  $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$  definiert ist, wird durch die jeweiligen Indizes ausgedrückt. Hierbei bezeichnet  $t_k$  die komplette Messdauer über alle Zeitschritte  $\delta t$ , wobei  $\tau = i\delta t$  die zeitliche Verzögerung zwischen zwei Messpunkten  $I(q, i \cdot \delta t)$  und  $I(q, (i+j) \cdot \delta t)$  ist. Die Auswertung erfolgt über eine Autokorrelationsfunktion  $C(q, t)$ , bei der die Korrelation zwischen der Intensität zum Zeitpunkt  $t_1$ ,  $I(q, t_1)$ , mit der zu verschiedenen Zeitpunkten  $I(q, t_1 + \tau)$  unter Variation von  $\tau$  gebildet wird. Der höchste Wert der Autokorrelationsfunktion besteht bei  $\tau = 0$ , je größer  $\tau$  wird, desto schwächer wird die Korrelation des Signals. Für nicht periodische  $I(q, t)$  wird, wie in Gleichung 1.34, der sogenannten Siegert-Beziehung, beschrieben, ein monotoner Abfall von  $C(q, \tau)$  bei steigendem  $\tau$  beobachtet.

$$\frac{C(q, \tau)}{\langle I(q) \rangle^2} = g^{(2)}(q, \tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle^2}{\langle I(t) \rangle^2} = 1 + \xi |g^{(1)}(q, t)|^2 \quad (1.34)$$

Hierbei ist  $\xi$  eine Gerätekonstante, deren Zahlenwert ungefähr eins ist,  $g^{(1)}(q, t)$  ist die normierte Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes und  $g^{(2)}(q, t)$  die normierte Autokorrelationsfunktion [77, 78]. In Abbildung 1.13 sind die Intensitätsfluktuationen unterschiedlich großer Partikel sowie hieraus berechnete Autokorrelationsfunktionen dargestellt [77].

Durch die höhere Geschwindigkeit und der daraus resultierenden schnelleren Fluktuation kleinerer Partikel fällt deren Autokorrelationsfunktion schneller auf null ab, wie im unteren Teil von Abbildung 1.13 dargestellt ist. Für monodisperse sphärische Partikel kann  $g^{(1)}(q, t)$  durch Gleichung 1.35 direkt mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  verknüpft werden, der wiederum über die Stokes-Einstein-Gleichung (rechter Zusammenhang in Gleichung 1.35) verwendet werden kann, um den hydrodynamischen Radius  $r_h$  zu erhalten [72, 77, 79]. Hierfür wird die Viskosität  $\eta$  benötigt.

$$g^{(1)}(q, \tau) = e^{-Dq^2\tau} \quad \text{mit} \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \quad (1.35)$$

In der Realität wird die Korrelationsfunktion durch eine Kombination mehrerer überlagerter exponentieller Abfälle besser beschrieben, da selten perfekt monodisperse Verteilungen vorliegen [79]. Dementsprechend wird der Verlauf der Autokorrelationsfunktion besser über

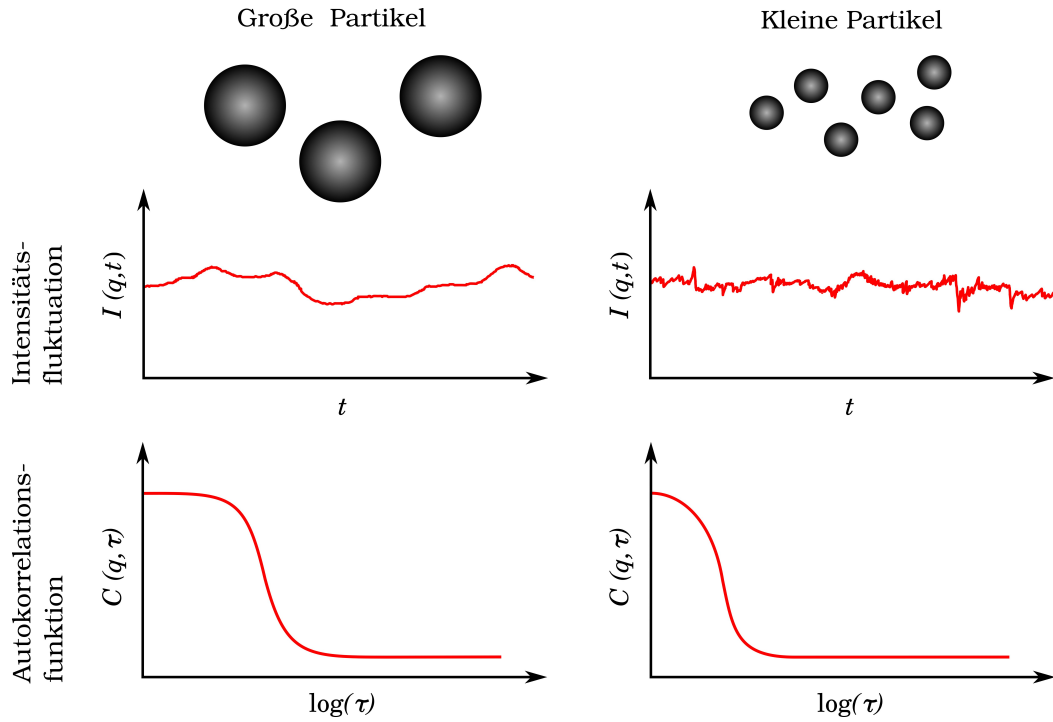


Abbildung 1.13.: Messprinzip der dynamischen Lichtstreuung: Größenabhängigkeit der Intensitätsfluktuation (oben) und Autokorrelationsfunktion (unten)

Gleichung 1.36 ausgedrückt.

$$g^{(1)}(q, \tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (1.36)$$

Hierbei ist  $G(\Gamma)$  die Verteilung der Abfallraten  $\Gamma$ . Für eine enge monomodale Verteilung von  $\Gamma$  kann die sogenannte Kumulantenanalyse zur Analyse verwendet werden [77, 78]. In diesem Zusammenhang gilt für die normierte Korrelationsfunktion Gleichung 1.37 [77].

$$\ln(g^{(1)}(q, \tau)) = -\langle\Gamma\rangle\tau + \frac{\mu_2}{2}\tau^2 \quad (1.37)$$

Hier ist  $\langle\Gamma\rangle$  die mittlere Abfallrate und  $\mu_2$  die Varianz der Abfallratenverteilung. Als Maß für die Abweichung von monodispersen Verteilungen wird häufig der in Gleichung 1.38 dargestellte Polydispersitätsindex  $PDI$  verwendet. Dieser kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 0 eine ideal monodisperse Verteilung bedeutet.

$$PDI = \frac{\mu_2}{\langle\Gamma\rangle} \quad (1.38)$$

Der mittlere hydrodynamische Radius kann nach Gleichung 1.39 berechnet werden.

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta\langle\Gamma\rangle} q^2 \quad (1.39)$$

Ein üblicher Weg, die aus DLS-Messungen erhaltenen Partikelgrößen anzugeben, stellt der sogenannte  $z$ -average dar. Dieser Parameter gibt den mittleren Durchmesser der gesamten

## 1. Theoretische Grundlagen

Probe an und sollte jenseits von monomodalen, sphärischen und monodispersen Proben nur mit Vorsicht angewendet werden [77]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das zahlengewichtete Mittel, der sogenannte *number mean*, verwendet, um Verfälschungen durch Staub und ähnliche Verunreinigungen auszuschließen.

### 1.5.2. Analytische Ultrazentrifugation

Die analytische Ultrazentrifugation (AUZ) ist eine besonders genaue Möglichkeit, molare Massen von schwer charakterisierbaren Stoffen zu erhalten. Die Basis ist, wie bei regulären Zentrifugen auch, die Trennung nach Dichte im Zentrifugalfeld. Da bei sehr kleinen Teilchen die Brown'sche Molekularbewegung sehr schnell ist, genügt diese, um eine Trennung in einer regulären Zentrifuge nicht zuzulassen. Dementsprechend muss mit sehr hohen Rotationsgeschwindigkeiten gearbeitet werden, um eine Abtrennung zu erreichen. Die Analyse des Zentrifugationsfortschritts erfolgt orts aufgelöst über eine Reihe Sensoren, die gegenüber einer Lichtquelle innerhalb der Ultrazentrifuge angeordnet sind. Durch diesen Zwischenraum bewegt sich das Zentrifugenröhrchen mit der Probe. Eine Skizze des Aufbaus einer analytischen Ultrazentrifuge ist in Abbildung 1.14 dargestellt.

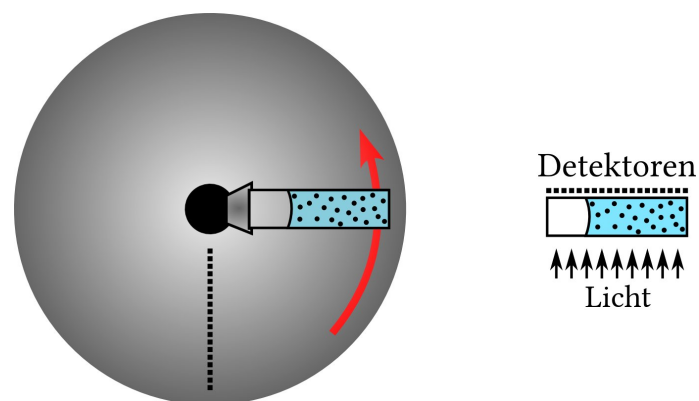


Abbildung 1.14.: Aufbau einer analytischen Ultrazentrifuge: Draufsicht (links) und Querschnitt durch Detektionsebene (rechts)

Zu Beginn ist die Probe auf gesamter Länge des Röhrchens trüb beziehungsweise farbig. Mit zunehmender Sedimentation wird der weniger dichte Teil der Lösung, das Lösungsmittel, am inneren Teil des sich drehenden Röhrchens und der zu untersuchende Stoff am äußeren Ende angereichert, was photometrisch über die Sensoren in Abhängigkeit des Ortes  $x$  und der Zeit  $t$  verfolgt wird. Der Messfortschritt ist in Abbildung 1.15 dargestellt, wobei die roten Kurven die orts aufgelöste Extinktion als Maß für die Konzentration  $c$  beschreiben.

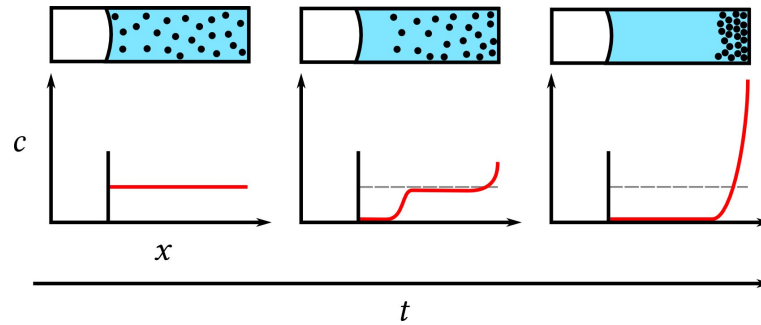


Abbildung 1.15.: Darstellung der Änderungen der Messgrößen während einer Messung mittels analytischer Ultrazentrifugation

Es existieren prinzipiell zwei Modi, nach denen die Auswertung erfolgen kann. Wird mit, relativ zum betrachteten System, hoher Rotationsgeschwindigkeit und damit großer Zentrifugalkraft gearbeitet, wird der zeitliche Verlauf der Zentrifugation verfolgt. Dieser Ansatz wird als *sedimentation velocity* (SV) bezeichnet. Alternativ kann bei genauer Kenntnis der Eigenschaften des Systems eine relativ niedrige Rotationsgeschwindigkeit so lange angepasst werden, bis der Einfluss der Diffusion die weitere Sedimentation verhindert. Bei diesem als *sedimentation equilibrium* (SE) bekannten Verfahren kann ein zeitlich konstanter Konzentrationsgradient beobachtet werden [80].

Die maßgeblichen Einflussfaktoren auf den Sedimentationsprozess sind die im Zentrifugalfeld wirkende Gravitationskraft  $F_{\text{sed}}$ , der Auftrieb  $F_{\text{at}}$  und die hydrodynamische Reibung  $F_r$  [80]. Die Gravitationskraft kann nach  $F_{\text{sed}} = m\omega^2 a$  aus der Masse  $m$  des zu analysierenden Moleküls oder Partikels, der Kreisfrequenz  $\omega$  und dem Abstand  $a$  zur Rotationsachse berechnet werden [80]. Je nach Masse des zu untersuchenden Stoffes kann die Rotationsgeschwindigkeit so angepasst werden, dass eine optimale Auswertbarkeit gegeben ist. Der vom Volumen des Teilchens abhängige Auftrieb wirkt der Sedimentation entgegen und kann über Gleichung 1.40 berechnet werden [80].

$$F_{\text{at}} = -m\bar{v}\rho_{\text{LM}}\omega^2 \quad (1.40)$$

Hierbei ist  $\bar{v}$  das partielle spezifische Volumen und  $\rho_{\text{LM}}$  die Lösungsmitteldichte. Weiterhin kann die Reibung  $F_r$  über Gleichung 1.41 beschrieben werden, wobei  $s$  der Sedimentationskoeffizient,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $D$  der Diffusionskoeffizient ist [80].

$$F_r = \omega^2 s \frac{k_B T}{D} \quad (1.41)$$

Alle genannten Kräfte spielen bei der Zentrifugation eine Rolle und können in der Svedberg-Gleichung (Gleichung 1.42) zusammengefasst werden, wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante ist [80].

$$\frac{s}{D} = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{RT} \quad (1.42)$$

## 1. Theoretische Grundlagen

Die analytische Ultrazentrifugation wird vor allem zur Charakterisierung von Proteinen eingesetzt. Diese sind durch ihre Homogenität besonders zur Analyse mittels AUZ geeignet. Bei der Verwendung mit Nanopartikeln tritt das Problem auf, dass meist eine Molmassenverteilung vorliegt, die zusätzlichen Einfluss auf die Art der Abtrennung im Zentrifugalfeld nimmt [81]. Weiterhin stellt der zur Stabilisierung der Partikel notwendige Kern-Hülle-Aufbau vieler nanopartikulären Systeme in Bezug auf die Auswertung eine Herausforderung dar, die erst vor wenigen Jahren gelöst wurde [81, 82]. Die Gesamtdichte kann besonders bei kleinen Partikeln nicht ohne weiteres bestimmt werden, da durch die Stabilisierung ein signifikanter Anteil des Gesamtpartikels aus seiner Hülle besteht. Besonders bei polydispersen Partikeln ist weiterhin das Verhältnis von Hülle zu Kern nicht konstant [83]. Die Auswertung erfolgt bei derartigen Systemen über die Auswertung der Lamm-Gleichung (Gleichung 1.43) unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Diffusion (erster Teil der Gleichung) und Sedimentation (zweiter Teil der Gleichung) [81, 83].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial a^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial a} \right) - \omega^2 s \left( a \frac{\partial c}{\partial a} + 2c \right) \quad (1.43)$$

In Gleichung 1.43 steht  $c$  für die Konzentration und  $t$  für die Zeit. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden von Herrn Johannes Walter an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg mit einer 2D-Analyse mit **UltraScan3** anhand der Lamm-Gleichung und mit **Sedfit** durchgeführt, die gleichzeitig eine Bestimmung des Kern-Hülle-Verhältnisses ermöglichte.

### 1.5.3. Dichtemessungen mittels Biegeschwingerprinzip

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dichtemessungen verwendet um unter Verwendung von Verdünnungsreihen die molare Masse der Magnetitnanopartikel zu bestimmen. Hierzu fand ein kombiniertes Schallgeschwindigkeits- und Dichtemessgerät Anwendung. Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung der Eigenfrequenz eines zur Schwingung angeregten U-Rohrs [84, 85]. In das Rohr wird die zu vermessende Flüssigkeit gegeben, wodurch ein definierter Teil der Masse und des Volumens von der Flüssigkeit bestimmt wird [86]. Hierbei wird die Eigenfrequenz  $f$  der Schwingung nach Gleichung 1.44 bestimmt, wobei  $k_H$  die Federkonstante und  $m$  die Gesamtmasse bezeichnet [86].

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_H}{m}} \quad (1.44)$$

Weiterhin gilt  $m = m_0 + \rho V$ . Hierbei ist  $m_0$  die Leermasse des Schwingers und  $\rho V$  der Anteil des Messmediums an der Gesamtmasse, wobei  $V$  das Gesamtvolumen und  $\rho$  die gesuchte Dichte ist. Hierdurch kann die Dichte über Gleichung 1.45 ausgedrückt werden [86].

$$\rho = \xi_A S^2 - \xi_B \quad (1.45)$$

Hierbei sind  $\xi_A$  und  $\xi_B$  Apparatekonstanten, die zuvor aus Kalibriermessungen mit Medien bekannter Dichte, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Tetrachlorethylen, bestimmt werden müssen und  $S = f^{-1}$  ist die Schwingungsdauer [85]. Für das U-Rohr wird meist Borosilikatglas als Material verwendet, wobei die genauen Spezifikationen von der benötigten Stabilität einerseits und der für die Schwingung notwendigen Biegesteifigkeit und Flexibilität andererseits abhängig sind. Weiterhin werden an beiden Enden relativ große Gewichte befestigt, um Wechselwirkungen mit anderen Teilen der Apparatur auszuschließen [85]. Bei neueren Geräten werden unterschiedliche Verfahren zur Erzeugung der Schwingung und Frequenzmessung verwendet. Möglich sind beispielsweise piezoelektrische und magnetische Antriebe sowie das Erfassen der Frequenz über Laser und Magneten [85].

### 1.5.3.1. Bestimmung der molaren Masse über Dichtemessungen

Die Berechnung der molaren Masse über Dichtemessungen erfolgte über die Auswertung von Verdünnungsreihen. Zunächst wurde ein Zusammenhang zwischen dem Partikelvolumen  $V_{\text{NP}}$  und den Dichten des Lösungsmittels  $\rho_{\text{LM}}$  und der dispergierten Nanopartikel  $\rho_{\text{NP}}$  über Gleichung 1.46 hergestellt. Hierbei wurde die Annahme getroffen, dass sich die Volumina zum Gesamtvolumen  $V_{\text{ges}}$  addieren lassen.

$$\rho_{\text{ges}} = \frac{m_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{m_{\text{NP}} + \rho_{\text{LM}}V_{\text{LM}}}{V_{\text{NP}} + V_{\text{LM}}} \quad (1.46)$$

Unter der Annahme eines Gesamtvolumens von  $V_{\text{ges}} = 1 \text{ l}$  und Umstellen nach dem Partikelvolumen  $V_{\text{NP}}$  ergibt sich Gleichung 1.47.

$$V_{\text{NP}} = \frac{m_{\text{NP}} - \rho_{\text{ges}} + \rho_{\text{LM}}}{\rho_{\text{LM}}} \quad (1.47)$$

Da die Massenkonzentration  $c_m$  in  $\text{g l}^{-1}$  bekannt ist, ist ebenfalls die Masse der Partikel in einem Liter bekannt. Der Einfluss der freien, nicht an Nanopartikel gebundenen, Tenside wird hierbei jedoch nicht gesondert betrachtet, da eine genaue Quantifizierung sehr aufwändig ist. Das Gesamtvolumen der Partikel kann unter Annahme einer Kugelform der Partikel und Einsetzen des aus unterschiedlichen Methoden erhaltenen Partikelradius  $r$  nach Gleichung 1.48 in die Partikelanzahl  $N_{\text{NP}}$  umgerechnet werden.

$$N_{\text{NP}} = \frac{3V_{\text{NP}}}{4\pi r_{\text{NP}}^3} \quad (1.48)$$

Hieraus kann wiederum mittels Division durch die Avogadrokonstante  $N_A$  die Stoffmenge  $n_{\text{NP}}$  erhalten werden. Die molare Masse der Nanopartikel  $M_{\text{NP}}$  kann nun über Gleichung 1.49 erhalten werden.

$$M_{\text{NP}} = \frac{m_{\text{NP}}}{n_{\text{NP}}} \quad (1.49)$$

#### 1.5.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie, meist TEM abgekürzt, ist eine wertvolle Methode zur bildlichen Darstellung von sehr kleinen Strukturen. Im Jahr 1873 publizierte Ernst Abbe seine bahnbrechende Arbeit zur begrenzten Auflösung photonenbasierter bildgebender Methoden [87]. Er stellte fest, dass mit sichtbarem Licht nur ein begrenztes Auflösungsvermögen erreicht werden kann. Dies liegt im Huygens'schen Prinzip begründet, das besagt, dass jeder Punkt einer Wellenfront Ausgangspunkt einer Elementarwelle ist. Dementsprechend werden durch Interferenz von Elementarwellen Lichtwellen, z.B. nach Durchtritt durch eine Lochblende, gebeugt. Für den minimalen noch aufzulösenden Abstand  $x_{\min}$  zwischen zwei Punkten gilt Gleichung 1.50 [88].

$$x_{\min} = \frac{\lambda}{n \cdot \sin(\varphi_0)} \quad (1.50)$$

Hierbei bezeichnet  $\lambda$  die Wellenlänge,  $n$  den Brechungsindex und  $\varphi_0$  den Öffnungswinkel des Objektivs. Je kleiner die Wellenlänge, desto kleiner werden auch die Strukturen, die aufgelöst werden können. Die TEM beruht darauf, dass dieses Prinzip auf Elektronen übertragen wird. Da Elektronen sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter aufweisen, können sie beschleunigt und über spezielle Linsen gebeugt und fokussiert werden. Während das Auflösungsvermögen eines klassischen Lichtmikroskops etwa  $0,2 \mu\text{m}$  beträgt, ist mit Transmissionselektronenmikroskopen inzwischen eine Auflösung einer Distanz von  $45 \text{ pm}$  gelungen, somit können Atome unter bestimmten Bedingungen unterschieden werden [89].

Um dies zu erreichen, ist ein im Vergleich zum Lichtmikroskop deutlich komplizierterer Aufbau nötig. So muss der gesamte Strahlengang im Ultrahochvakuum liegen, um Wechselwirkungen der Elektronen mit Molekülen oder Stoffen außerhalb der Probe zu vermeiden. Weiterhin wird der Strahl bei einem TEM durch die Probe geleitet (Transmission), weswegen nur sehr dünne Proben gemessen werden können, da sonst der Strahl diese nicht mehr durchdringen kann. Ein schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 1.16 gezeigt. Zunächst wird der Elektronenstrahl durch eine Elektronenkanone erzeugt und in einem elektrischen Feld in Richtung Kathode beschleunigt. Die hierfür verwendete Beschleunigungsspannung ist abhängig von der Art der Probe (für organische Stoffe wie Proteine muss zur Vermeidung von Strahlenschäden eine geringere Beschleunigungsspannung gewählt werden als für die kristallographische Charakterisierung von anorganischen Feststoffschliffen in den Materialwissenschaften) und bestimmt das Auflösungsvermögen [90, 91]. Der austretende Elektronenstrahl wird durch elektromagnetische oder elektrische Linsensysteme fokussiert und durch die Probe geleitet [91]. Der Strahl wird dann auf einen Leuchtschirm projiziert. Alternativ oder zusätzlich kann mit einer CCD-Kamera das Bild aufgezeichnet werden.



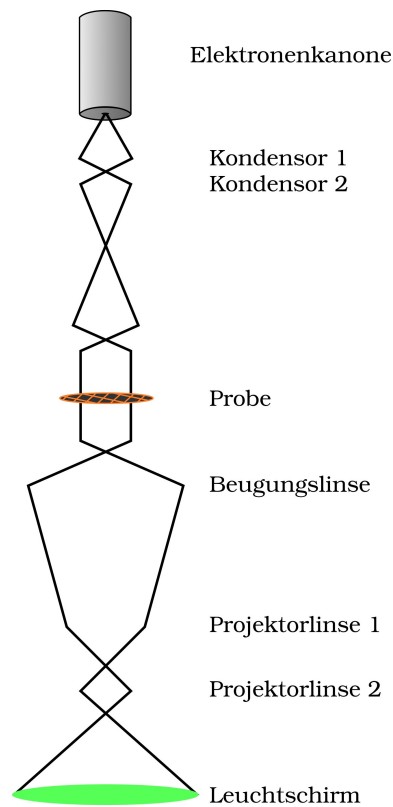


Abbildung 1.16.: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Transmissionselektronenmikroskop

Das resultierende Bild stellt im Wesentlichen Intensitätsunterschiede im ankommenden Elektronenstrahl dar. Dieser kann durch unterschiedliche Arten des Kontrasts verursacht werden [92]. Zunächst entsteht durch unterschiedliche Stärken oder Elektronendichten des Materials der sogenannte Massendickenkontrast, der durch die unterschiedlichen Streuquerschnitte entsteht. Je schwerer ein Atomkern, desto stärker werden die Elektronen gestreut. Durch diese stärkere Streuung kann durch eine geeignete Linsengeometrie verhindert werden, dass betroffene Elektronen auf die Abbildungsebene weitergeleitet werden. Somit erscheinen massenreichere Bereiche im Bild dunkler [91]. Ein weiterer sehr charakteristischer, aber nur bei bestimmten Proben auftretender, Mechanismus ist die Diffraktion. So weisen etwa kristalline Proben Diffraktion auf [91]. Die Grundlage ist die Streuung an den Netzebenen (auch als Gitterebenen bezeichnet), die sogenannte Bragg-Reflexe verursacht. Durch die periodische Anordnung der Atome in einem Kristallgitter werden elektromagnetische Wellen entsprechend kleiner Wellenlänge an jeder Netzebene partiell gestreut, während der Großteil des Strahls das Material durchdringt. Über Gleichung 1.51 kann der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge  $\lambda$ , dem Abstand  $d_N$  der Netzebenen im Kristall und dem sogenannten Bragg-Winkel  $\theta_{\text{Bragg}}$  hergestellt werden [88, 93]. Dieser bezeichnet den Winkel zwischen den

## 1. Theoretische Grundlagen

parallelen Netzebenen und dem einfallenden Strahl, wobei  $n_B$  eine ganze Zahl ist.

$$n_B \lambda = 2d_N \sin(\theta) \quad (1.51)$$

Zur Veranschaulichung ist das Prinzip der Diffraktion in Abbildung 1.17 dargestellt. Durch Interferenz kommt es zu charakteristischen Beugungsmustern. Weiterhin kann aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Kristallen diese Methode auch zu Materialbestimmung eingesetzt werden. Dies ist in dieser Arbeit sowohl in Form von Diffraktion innerhalb des TEMs, als auch separat mittels Röntgendiffraktometrie geschehen.

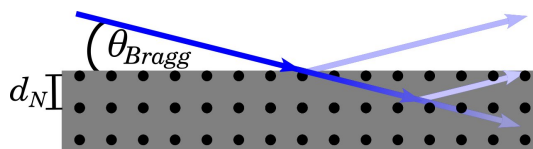


Abbildung 1.17.: Schematische Darstellung der Bragg-Beugung kurzwelliger Strahlung an Netzebenen

Der Effekt der Diffraktion liefert einen deutlich stärkeren Kontrast im TEM als der reine Massendickenkontrast. Weiterhin ist die Diffraktion stark winkelabhängig. Für eine vorliegende Wellenlänge tritt nur in einem engen Winkelbereich Diffraktion auf [88]. Dementsprechend sind bei TEM-Aufnahmen von mehreren kleinen Kristallen oft starke Helligkeitsunterschiede sichtbar, je nachdem, ob ausschließlich der Massenkontrast oder zusätzlich Diffraktion die Elektronen ablenkt [91]. Dieser Effekt ist bei den TEM-Aufnahmen der in dieser Arbeit verwendeten Magnetitnanopartikel ebenfalls sichtbar. Weiterhin gibt es eine dritte Möglichkeit zur Erzeugung von Kontrast im TEM, den sogenannten Phasenkontrast. Dieser entsteht beim Durchtritt des Elektronenstrahls durch die Probe [91]. Der Phasenkontrast reagiert empfindlich auf die Anordnung der Atome innerhalb einer Probe und beruht auf der Periodizität von Strukturen. Innerhalb eines Kristalls verkürzt sich die Wellenlänge des Elektronenstrahls und die Phasenverschiebung spiegelt die Periodizität des Kristallgitters wieder [91].

## 1.6. Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung zweidimensionaler Schichten

### 1.6.1. Langmuir-Isothermen

Eine der bekanntesten Methoden zur Charakterisierung wasserunlöslicher monomolekularer Schichten stellt die Langmuir-Technik dar. Hierzu wird ein Langmuir-Trog verwendet, auf dem die Oberfläche mittels Barrieren komprimiert werden kann, ohne dabei auf die Volumenphase zu wirken. Diese Methode stellt eine wertvolle Charakterisierungsmöglichkeit von in der Subphase praktisch unlöslichen Stoffen, wie etwa Tensiden, dar. Wichtig ist hierbei die möglichst geringe Löslichkeit, da sonst Moleküle während der Kompression in die Subphase übergehen. Durch die Verringerung der zur Verfügung stehenden Oberfläche wird durch die dort befindlichen Moleküle ein Oberflächendruck erzeugt [72]. Dieser wird mit Hilfe einer Wilhelmy-Waage ermittelt. Bei dieser Methode wird mit einer sehr genauen Waage die Kraft, die durch Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms auf ein eingebrachtes Plättchen ausgeübt wird, gemessen. Hierfür wird das Plättchen so weit eingetaucht, dass sich die Unterkante auf Höhe der Grenzfläche befindet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Wilhelmy-Plättchen aus Filterpapier als auch aus Platin verwendet. Beiden Materialien ist gemein, dass der auftretende Kontaktwinkel  $\Theta$  an der Platte  $0^\circ$  beträgt. Nach Gleichung 1.52 kann so direkt die Grenzflächenspannung  $\gamma_0$  aus der Messung der Kraft  $F$  bei bekanntem Plättchenumfang  $L$  errechnet werden [72]. Der Oberflächendruck  $\Pi$  wird aus der Differenz der jeweiligen Oberflächenspannungen zum Ausgangswert  $\gamma_0$  der reinen Subphase ermittelt.

$$\gamma_0 = \frac{F}{L \cos(\Theta)} \quad (1.52)$$

In Abbildung 1.18 sind ein Langmuir-Trog sowie die Wilhelmy-Plattenmethode dargestellt.

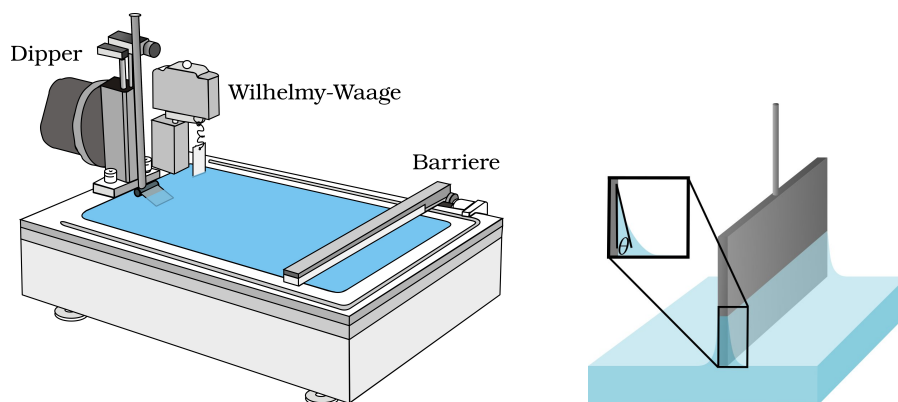


Abbildung 1.18.: Skizze des Messprinzips eines Langmuir-Trogs (mit Genehmigung modifiziert aus [94]) sowie einer Wilhelmy-Waage

## 1. Theoretische Grundlagen

Im linken Teil der Abbildung 1.18 ist ein kompletter Langmuir-Trog mit Wilhelmy-Waage und einem sogenannten *Dipper* dargestellt. Letzterer dient zur Übertragung von Grenzflächenschichten auf feste Substrate, um diese unter anderem elektronenmikroskopisch oder mittels Rasterkraftmikroskopie untersuchen zu können. Dieser Transfer von einer fluiden Grenzfläche auf einen festen Träger wurde von Irving Langmuir und Katherine Blodgett entwickelt und die damit erzeugten definierten Filme werden deshalb als Langmuir-Blodgett-Schichten bezeichnet. Mit dieser Methode werden zweidimensionale Materialien vergleichsweise einfach zugänglich. Es sind verschiedenste Anwendungen bekannt, von der Erzeugung hochgeordneter Tensid- oder Lipidmultischichten sowie von Graphenschichten [95] bis zur gezielten lateralen Anordnung von Nanopartikeln [96, 97] und zur Membranherstellung [98]. Derartige Schichtsysteme können beispielsweise als Biosensoren verwendet werden [99]. Weiterhin findet diese Methode Anwendung zur Ordnung magnetischer Nanopartikel, die dann großflächig auf Substrate übertragen werden können, was beispielsweise für Anwendungen in der Speichertechnik genutzt werden kann [100, 101]. Allerdings muss erwähnt werden, dass durch die Kompression und den Transfer signifikante Änderungen in der transferierten Schicht im Vergleich zu der ursprünglichen Anordnung an einer fluiden Grenzfläche auftreten können [102]. In dieser Arbeit wurden Langmuir-Filme magnetischer Nanopartikel komprimiert und auf sogenannte TEM-*Grids*, kohlenstoffbeschichtete Kupfernetze für die Transmissionselektronenmikroskopie, aufgetragen.

Für eine Langmuir-Messung wird der Oberflächendruck  $\Pi$  gegen den Flächeninhalt  $A$  aufgetragen. Je nach System werden unterschiedliche zweidimensionale Phasenzustände erhalten. Eine für Tenside repräsentative schematische Darstellung einer  $\Pi/A$ -Isotherme ist in Abbildung 1.19 aufgetragen [72].

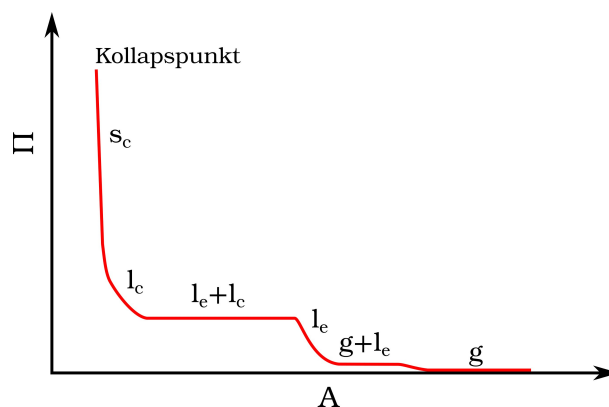


Abbildung 1.19.: Idealisierte Langmuir-Isotherme eines Tensids mit Zweiphasengebieten

Dort sind die Änderungen des Oberflächendrucks mit sinkender Fläche aufgetragen, weiterhin sind die korrespondierenden zweidimensionalen Phasenzustände eingezeichnet. Entgegen

## 1.6. Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung zweidimensionaler Schichten

der Intuition bewegt man sich einer Kompression auf der  $x$ -Achse von rechts (große Fläche) nach links (geringe Fläche). Zunächst finden praktisch keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Tensidmolekülen statt und es wird von einem gasanalogen Zustand ( $g$ ) gesprochen. Wird die Fläche weiter verkleinert, bilden sich Inseln flüssig-expandierten ( $l_e$ ) Tensids. Da die Umwandlung vom gasanalogen zum flüssig-expandierten Zustand graduell erfolgt, existieren beide Phasen gleichzeitig. Dieser Bereich konstanten Oberflächendrucks wird als Zweiphasengebiet bezeichnet. Im Fall des Zweiphasengebiets zwischen  $g$  und  $l_e$  ist der Druckunterschied zum reinen gasanalogen Zustand meist so niedrig, dass dieses in der Messung nicht zu erkennen ist. Bei weiterer Reduktion der Fläche wird die gesamte Oberfläche von flüssig-expandiert gepackten Tensidmolekülen bedeckt, bis sich ein weiteres Zweiphasengebiet zwischen flüssig-expandierter und flüssig-kondensierter Phase ( $l_c$ ) bildet. Es schließt sich der flüssig-kondensierte Bereich an, der in einen festkörperanalogen Zustand ( $s$ ) übergeht. Bei letzterem sind die Moleküle maximal dicht gepackt, die hydrophoben Ketten stehen senkrecht. Wird weiter komprimiert, kann der zweidimensionale Film nicht mehr dichter gepackt werden und bricht.

Aus der Steigung am Kollapsunkt kann der minimale Flächenbedarf eines Moleküls berechnet werden. Bei bekannter molarer Masse wird auf der  $x$ -Achse meist die mittlere molekulare Fläche (MMA), also die Zahl der Moleküle pro Flächeneinheit angegeben. Um den Flächenbedarf eines Moleküls zu bestimmen wird die Steigung kurz vor dem Zusammenbruch auf  $y = 0$  extrapoliert, wobei die Nullstelle der Extrapolation der minimalen Fläche entspricht. Dies ermöglicht wertvolle Informationen über das Verhalten von Tensiden an Grenzflächen sowie über die zweidimensionalen Größenverhältnisse von grenzflächenaktiven Molekülen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte überprüft werden, ob sich dieses Verfahren zur Größenvalidierung von Nanopartikeln und der Abschätzung des Anteils freier Tenside einsetzen lässt.

### 1.6.2. Brewsterwinkelmikroskopie

Die Brewsterwinkelmikroskopie ist eine wichtige Methode zur optischen Darstellung von dünnen Filmen an Grenzflächen. Trifft Licht unter einem bestimmten Einstrahlwinkel, dem sogenannten Brewsterwinkel, auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien unterschiedlichen Brechungsindexen, wird parallel zur Oberfläche polarisiertes Licht vollständig gebrochen. Für alle anderen Polarisierungen und Winkel wird immer ein Teil des Lichts reflektiert. Dieses Prinzip ist in Abbildung 1.20 dargestellt.

## 1. Theoretische Grundlagen

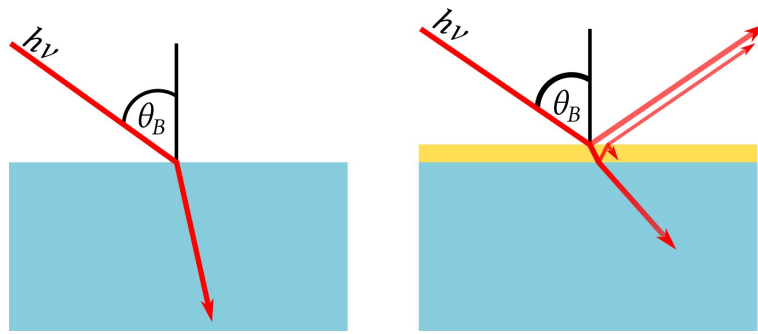


Abbildung 1.20.: Prinzip der Brewsterwinkelmikroskopie: vollständige Brechung des einfallenden Lichts unter Brewster-Bedingungen (links), partielle Reflexion nach Aufbringen einer Schicht unterschiedlichen Brechungsindex (rechts)

Der Brewsterwinkel  $\theta_B$  kann für ideale Systeme nach Gleichung 1.53 aus den Brechungsindizes  $n$  der beiden beteiligten Medien 1 und 2 berechnet werden [103].

$$\tan(\theta_B) = \frac{n_1}{n_2} \quad (1.53)$$

Dieser von Sir David Brewster entdeckte Effekt [104] wird bei der Brewsterwinkelmikroskopie (BAM) ausgenutzt. Hierbei wird mit entsprechend  $p$ -polarisiertem Licht zunächst der Brewsterwinkel, bei dem keine Reflexion auftritt und somit auch kein Signal am Detektor empfangen wird, eingestellt. Durch Aufbringen eines Films auf der Oberfläche entsteht bei Kompression des Films eine Schicht mit abweichendem Brechungsindex, wodurch eine partielle Reflexion erfolgt [103, 105, 106]. Hierdurch wird eine direkte nicht-invasive Darstellung der kondensierten Strukturen an der Grenzfläche ermöglicht. In Kombination mit einem Langmuir-Trog können die auftretenden Strukturen mit Oberflächendrücken und -potentialen korreliert werden, um weitere Informationen zu erhalten. In Abbildung 1.21 ist der Messaufbau schematisch dargestellt.

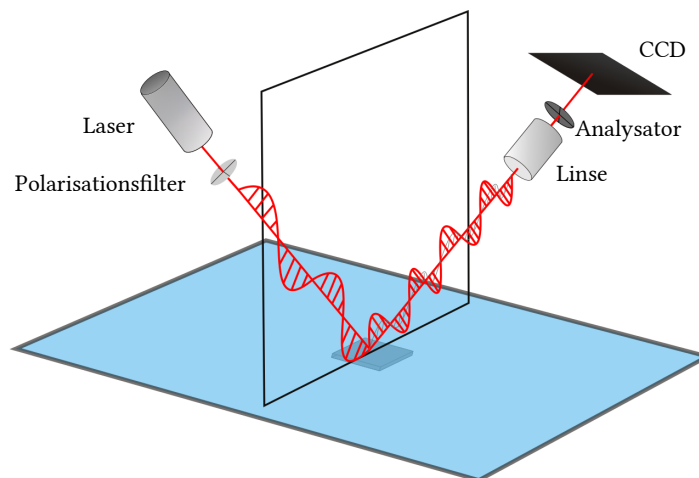


Abbildung 1.21.: Skizze eines Brewsterwinkelmikroskops

## 1.6. Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung zweidimensionaler Schichten

Die laterale Auflösung des verwendeten Brewsterwinkelmikroskops beträgt etwa  $2\ \mu\text{m}$ , jedoch ist die vertikale Auflösung prinzipbedingt auf wenige Ångström genau. Durch entsprechende Kalibrierung besteht somit die Möglichkeit, über die Helligkeit die Schichtdicke abzuschätzen, wenn der Brechungsindex der aufgespreiteten Schicht bekannt ist.

Zusätzliche Informationen können über Änderung der Polarisationsrichtung gewonnen werden, die bei chiralen Molekülen oder durch unterschiedliche Orientierungsrichtungen der Ketten auftritt [103, 107, 108]. Derartige Strukturen sind unter anderem für Phospholipide beobachtet worden und sind in BAM-Aufnahmen ohne Verwendung von Polarisationsfiltern als teilweise scharf begrenzte Helligkeitsunterschiede erkennbar [108]. Durch den Einsatz zweier Polarisationsfilter können derartige Änderungen selektiv dargestellt werden. Ein Polarisationsfilter wird hierbei vor Interaktion des Lasers mit der Probe in den Strahlengang eingebracht, dieser wird Polarisator genannt. Ein weiterer Polarisationsfilter, der sogenannte Analysator, befindet sich im reflektierten Strahl vor dem Detektor. Durch Änderungen der Winkel zwischen Filter und Strahl können gezielt bestimmte Polarisationsrichtungen beobachtet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen mit Hilfe der optischen Darstellung der Grenzfläche Monofilme magnetischer Nanopartikel auf ihre Eigenschaften untersucht werden.

### 1.6.3. Oberflächenpotentialmessungen mittels Schwingplattenkondensator

Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die Filmeigenschaften an fluiden Grenzflächen zu erhalten, stellen Messungen des Oberflächenpotentials dar. Dieses wird parallel zur Messung des Oberflächendrucks ( $\Pi/A$ -Isotherme) aufgenommen und liefert Informationen über die elektrischen Eigenschaften des Films über das Oberflächenpotential  $\Phi$ . Wie der Oberflächendruck wird auch das Oberflächenpotential relativ zum Ursprungswert der Subphase angegeben. Die entsprechende Potentialdifferenz wird im weiteren Verlauf als  $\Delta V$  bezeichnet. Diese werden durch vorliegende permanente Ladungen und/oder Dipolmomente der untersuchten Systeme an der Grenzfläche verursacht [72] und können beispielsweise durch polare oder geladene Kopfgruppen von Tensiden erklärt werden. Durch die Unlöslichkeit in der Subphase, die bei Langmuir-Filmen gegeben sein muss, befinden sich die untersuchten Tenside an der Grenzfläche und beide Methoden können einfach miteinander korreliert werden.

Die Messung erfolgt über die Schwingplattenmethode und gibt Potentiale relativ zur reinen Wasseroberfläche an. Hierbei wird eine als Kondensatorplatte fungierende Metallplatte unter der Wasseroberfläche platziert. Die zweite Kondensatorplatte befindet sich in einem Abstand

## 1. Theoretische Grundlagen

von ca. 1 mm über der Wasseroberfläche und wird in Schwingung versetzt [109]. Der Aufbau ist in Abbildung 1.22 dargestellt.

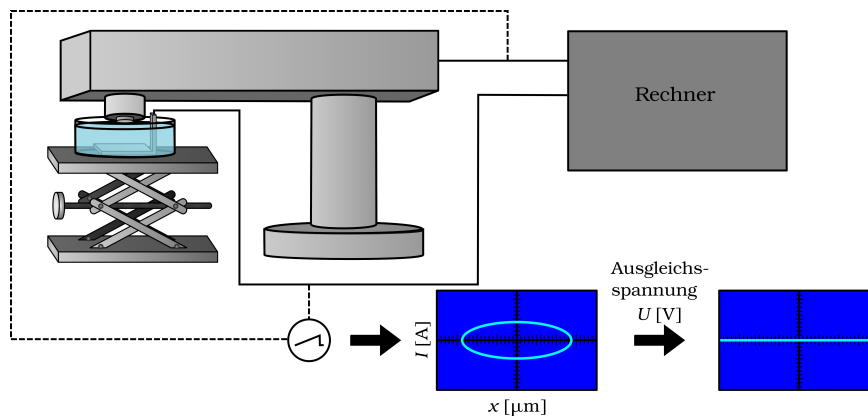


Abbildung 1.22.: Darstellung des Messprinzips zur Ermittlung des Oberflächenpotentials mittels Schwingplattenkondensator

Das Grundprinzip dieser Methode wurde von Lord Kelvin entwickelt. Werden zwei Metalle unterschiedlicher potentieller Energie verbunden, fließen zum Ausgleich Elektronen, was in einer Ladung der beiden Metalle resultiert [110]. Wird nun eine Ausgleichsspannung angelegt, sodass beide Platten elektrisch neutral sind, entspricht diese Spannung der Potentialdifferenz der Metalle, welche in die Energiedifferenz umgerechnet werden kann. Um den Einfluss von Störfaktoren zu minimieren und somit die Messgenauigkeit zu erhöhen, wird eine der beiden Kondensatorplatten in Schwingung versetzt [111]. Dies hat den messtechnischen Vorteil, dass Störungen und überlagerte Gleichspannungen einfach gefiltert werden können [109, 111]. Im unteren Teil der Abbildung 1.22 ist zur besseren Übersicht dargestellt, was ein angeschlossenes Oszilloskop anzeigen würde. Ohne Ausgleichsspannung ergibt sich aufgrund der Sinusschwingung der oberen Kondensatorplatte ein elliptischer Verlauf der Stromstärke  $I$  gegen den Weg  $x$ . Bei korrekter Ausgleichsspannung ergibt sich hingegen eine Linie. Das heißt, dass unabhängig von der Position der oberen Kondensatorplatte kein Strom fließt. Aus der Höhe der Ausgleichsspannung kann das Oberflächenpotential berechnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit Langmuir-Filme magnetischer Nanopartikel und ihrer stabilisierenden Tenside mit Hilfe von Oberflächenpotentialmessungen charakterisiert werden können.



#### 1.6.4. Röntgenreflektometrie

Röntgenreflektivitätsmessungen zählen zu den wertvollsten Methoden der *in situ*-Charakterisierung fluider Grenzflächen, da aus dem Intensitätsprofil des reflektierten Strahls über eine Fouriertransformation das Elektronendichteprofil an der Grenzfläche gewonnen werden kann, ohne die Schicht zuvor auf einen festen Träger übertragen zu müssen. Für diese Messungen wird intensives Röntgenlicht benötigt. Generell wird als Röntgenstrahlung elektromagnetisches Licht einer Photonenenergie  $E$  von 1 keV bis 500 keV bezeichnet, was wiederum einer Wellenlänge im Ångströmbereich entspricht [112]. Demnach können, auch in Bezug auf chemische Skalen, sehr kleine Strukturen aufgelöst werden. Röntgenlicht weist im Gegensatz zu sichtbarem Licht einige Besonderheiten bezüglich seiner Reflektions- und Brechungseigenschaften an Grenzflächen zwischen Materialien unterschiedlicher Brechungsindizes auf. Für elektromagnetische Strahlung in einer Frequenz, die deutlich größer ist als die Anregungsfrequenzen der Atome, kann der Brechungsindex  $n_P$  über Gleichung 1.54 ausgedrückt werden [113, 114].

$$n_P = 1 - \delta_n + i\beta_n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_{\text{el}} + i \frac{\lambda}{4\pi\mu_n} \quad (1.54)$$

Der Realteil  $\delta_n$  wird als Dispersion und der Imaginärteil  $\beta_n$  als Absorption bezeichnet, die wiederum über die ebenfalls in Gleichung 1.54 aufgeführten Terme ausgedrückt werden können. Hierbei steht  $r_e$  für den klassischen Elektronenradius,  $\lambda$  für die Wellenlänge,  $\rho_{\text{el}}$  für die Elektronendichte und  $\mu_n$  für den Absorptionskoeffizienten.

Trifft Röntgenstrahlung auf eine Grenzfläche zwischen zwei Stoffen unterschiedlicher Elektronendichte, tritt für Winkel  $\alpha$ , die unterhalb des sogenannten kritischen Winkels  $\alpha_c$  liegen, Totalreflektion des einfallenden Strahls auf. Bei allen Winkeln, die größer als  $\alpha_c$  sind, tritt der größte Teil des einfallenden Strahls im Winkel  $\alpha_t$  durch die Probe oder wird absorbiert, nur ein geringer Teil wird gebeugt und durch den Detektor registriert. Der kritische Winkel  $\alpha_c$  kann über  $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta_n}$  approximiert werden.

In Abbildung 1.23 ist die Streugeometrie dargestellt. Der im Winkel  $\alpha_i$  einfallende Strahl mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  ( $|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) wird an den Grenzflächen unter dem Winkel  $\alpha_f$  gebeugt. Aus der Differenz der Wellenvektoren der gestreuten ( $\vec{k}_f$ ) und der eingestrahlten ( $\vec{k}_i$ ) Welle kann der Wellenvektorübertrag  $q_R = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  berechnet werden. Bei Messungen unter der Bedingung  $\alpha_i = \alpha_f$  in der Reflektionsebene sind die Wellenvektorüberträge in  $x$ - und  $y$ -Richtung gleich null und  $q_R$  in  $z$ -Richtung ( $q_z$ ) kann über Gleichung 1.55 berechnet werden [113, 115].

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_i) \quad (1.55)$$

## 1. Theoretische Grundlagen

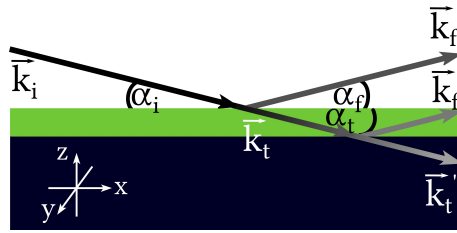


Abbildung 1.23.: Skizze der Streugeometrie bei Röntgenreflektivitätsmessungen

Im Falle einer einzigen, ideal glatten Grenzfläche mit dem Vakuum kann die Beugung über die Fresnel-Gleichungen beschrieben werden.

Da der Brechungsindex  $n_P$  für die verwendete Strahlung nahe 1 ist, muss nicht zwischen s- und p-polarisiertem Licht unterschieden werden. Die sich aus den Fresnel-Gleichungen für ideal glatte Grenzflächen ergebende Intensität  $R_F$  des reflektierten Strahls wird auch Fresnel-Reflektivität genannt und kann nach Gleichung 1.56 berechnet werden [113].

$$R_F = \frac{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \quad \text{mit} \quad p_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta_n^2} \pm (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right) \quad (1.56)$$

Der Ausdruck  $p_+^2$  stellt den Realteil und  $p_-^2$  den Imaginärteil des Transmissionswinkels  $\alpha_t$  dar, es gilt  $\alpha_t = p_+ + ip_-$ .

Für die ideale Fresnel-Reflektivität fällt die Elektronendichte als Stufenfunktion von dem Wert der dichteren zu dem der weniger dichten Phase ab. Unter Einbeziehung der Rauigkeit realer Proben erhält wird ein stetiger Abfall der Elektronendichte erhalten. Wenn, wie in Abbildung 1.23 dargestellt, eine dünne Schicht auf einem Substrat aufliegt, wird der einfallende Röntgenstrahl sowohl an der ersten als auch an der zweiten Grenzfläche gebeugt. Durch die Interferenz der beiden gestreuten Strahlen entstehen charakteristische Oszillationen der Intensität, aus denen über den sogenannten Parratt-Algorithmus mit modifizierten Fresnel-Koeffizienten das Elektronendichteprofil rauher Mehrschichtprofile berechnet werden kann [113, 114]. Jedoch muss für diese Methode die Rauigkeit signifikant geringer als die Probendicke sein. Für sehr dünne Schichten ist dieses Modell jedoch nicht mehr geeignet, da Probenrauigkeit und Schichtdicke in derselben Größenordnung liegen. Die Auswertung solcher Systeme erfolgte über das effektive Dichtemodell. Hierbei wird ein Elektronendichteprofil angenommen und in mehrere Scheiben mit einer Dicke von  $1 \text{ \AA}$  unterteilt, welche wiederum mit dem Parratt-Algorithmus berechnet werden können [113, 114]. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms `LSFit`, indem unter Variation der Parameter Dispersion, Absorption, Rauigkeit und Schichtdicke ein Elektronendichteprofil berechnet wurde.

## 1.7. Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung von Gelen und Kapseln

### 1.7.1. Methode des rotierenden Tropfens

Die Methode des rotierenden Tropfens, auch *spinning Drop* genannt, stellt eine Methode zur Messung der Grenzflächenspannung zwischen zwei fluiden Phasen dar [116, 117]. Hierbei wird die Phase höherer Dichte in eine Kapillare gefüllt und ein Tropfen der Phase geringerer Dichte hierin erzeugt. Durch Rotation um die Längsachse wird die leichtere Phase durch die Zentrifugalkraft in die Mitte der Kapillare befördert und abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit deformiert. In Abbildung 1.24 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Der besondere Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit, auch extrem geringe Grenzflächenspannungen messen zu können [118, 119]. Die Analyse erfolgt über eine Kamera, wobei die Form in Polarkoordinaten beschrieben wird.

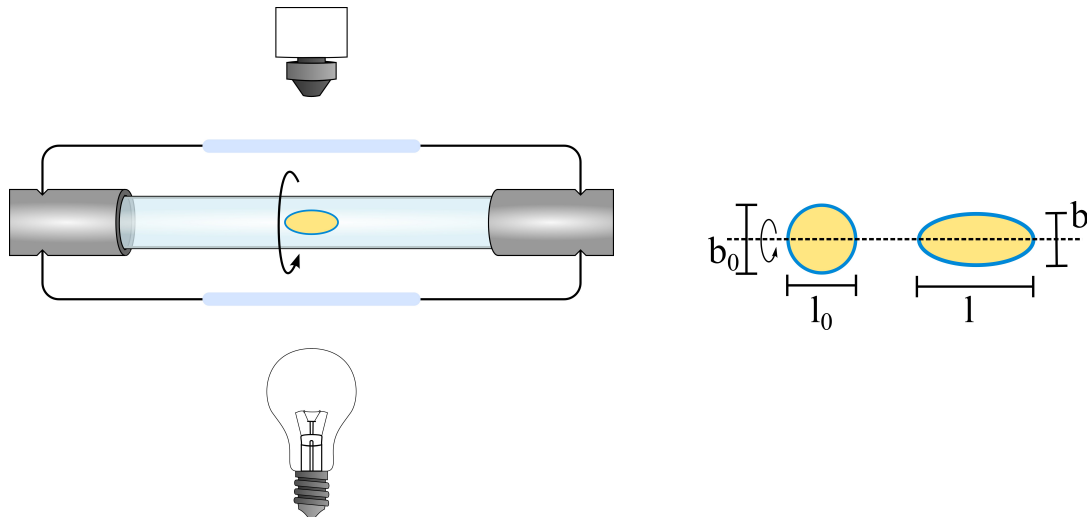


Abbildung 1.24.: Aufbau einer *spinning Drop*-Apparatur (links) sowie Darstellung der rotationsgeschwindigkeitsabhängigen Deformation eines Tropfens oder einer Kapsel (rechts), mit Genehmigung wiederverwendet aus [49]

Die Methode, aus der Deformation einer Luftblase in einer rotierenden Kapillare die Grenzflächenspannung zu berechnen, wurde von Vonnegut entwickelt [117]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Gravitation durch entsprechende Wahl der Rotationsgeschwindigkeit vernachlässigt werden kann. Weiterhin muss die Länge der Blase groß gegen ihren Radius sein. Beides ist erst bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten der Fall, es resultiert die Form eines Zylinders mit abgerundeten Enden. Wird zur Vereinfachung eine Zylinderform angenommen, kann aus einem recht einfachen Ausdruck nach der Vonnegut-Gleichung (Glei-

## 1. Theoretische Grundlagen

chung 1.57) die Oberflächenspannung  $\sigma$  aus der Dichtedifferenz zwischen den fluiden Phasen  $\Delta\rho$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  und des Radius des Zylinders  $r_Z$  ermittelt werden.

$$\sigma = \frac{\Delta\rho\omega^2 r_Z^3}{4} \quad (1.57)$$

Zur Verbesserung der Beschreibung der Deformation von fluiden Phasen wurden mehrere weitere Theorien, etwa von Princen *et al.* aufgestellt, die die Form der Blase bzw. des Tropfens genauer über Ellipsoide beschreiben [116].

Basierend auf der Oberflächenspannungsmessung mittels dieser Methode wurden theoretische Beschreibungen der Deformation elastischer Kapseln von Barthès-Biesel *et al.* entwickelt [120]. Die Beschreibung der Kapselform erfolgt über den Taylor-Parameter  $D$ , der aus dem Verhältnis von Länge  $l$  zu Breite  $b$  der Kapsel nach Gleichung 1.58 berechnet werden kann, wobei für die Berechnung meist die Änderung der Deformation  $\Delta D$  in Bezug auf den Ursprungszustand  $D_0$  angegeben wird ( $\Delta D = D - D_0$ ) [120–122].

$$D = \frac{l - b}{l + b} \quad (1.58)$$

Für den Fall, dass die Auftriebskräfte deutlich geringer sind als die Zentrifugalkräfte, kann angenommen werden, dass die Kapsel perfekt zentriert ist und somit Achsensymmetrie besteht [120]. Hiermit ist eine Beschreibung über Polarkoordinaten  $(r, \theta, \phi)$  möglich [120]. Zusätzlich muss die Kapsel sich in einem statischen, möglichst gering deformierten, Zustand befinden, sodass die Auswertung nach der linearen Hüllentheorie anwendbar ist [120]. Somit wird die Kapsel in der Kapillare zunächst bei einer relativ geringen Rotationsgeschwindigkeit beobachtet, sodass von einer Kugelform ausgegangen werden kann. Die auf die Kapsel wirkende Last  $\vec{L}_K$  kann für geringe Deformationen über Gleichung 1.59 ausgedrückt werden [120].

$$\vec{L}_K = \left( P + \frac{1}{2} \Delta\rho\omega^2 r_0^2 \sin^2 \phi \right) \vec{n} \quad (1.59)$$

Hierbei muss der an den Achsen wirkende zusätzliche Druck  $P$ , der Winkel  $\phi$  zwischen der Rotationsachse und der Radialkoordinate  $r$ , sowie der äußere Normalenvektor  $\vec{n}$  an der Kapseloberfläche berücksichtigt werden. Da die Hülle im Vergleich zur Kapsel dünn ist, können die dreidimensionalen Belastungen durch Integration über die Dicke in elastische Oberflächenbelastungen oder Spannungen  $\vec{T}$  überführt werden, welche in die Beiträge  $T_\theta$  und  $T_\phi$  zerlegt werden können [120]. Somit ist es möglich, die Bedingungen im Gleichgewicht über die Gleichungen 1.60 und 1.61 auszudrücken [120].

$$\frac{d}{d\phi} (r_0 \sin(\phi T_\phi)) - r_0 T_\theta \cos(\phi) = 0 \quad (1.60)$$

$$\frac{T_\phi}{r_0} + \frac{T_\theta}{r_0} = \vec{L}_K \cdot \vec{n} = \left( P + \frac{1}{2} \Delta\rho\omega^2 r_0^2 \sin^2(\phi) \right) \quad (1.61)$$

Für eine lineare Deformation nach dem Hooke'schen Gesetz können die Beiträge der elastischen Spannungen mit dem Oberflächendehntensor  $\varepsilon$  sowie dem Oberflächenelastizitätsmodul (Young-Modul)  $Y$  und der zweidimensionalen Poissonzahl  $\nu$  nach den Gleichungen 1.62 und 1.63 korreliert werden [120].

$$\varepsilon_\phi = \frac{T_\phi - \nu T_\theta}{Y} \quad (1.62)$$

$$\varepsilon_\theta = \frac{T_\theta - \nu T_\phi}{Y} \quad (1.63)$$

Weiterhin können nun über Gleichung 1.64 die Oberflächendehntensoren mit den sogenannten *displacement*-Vektoren  $\vec{d}$  der jeweiligen Koordinaten-Richtungen, die auf die Punkte in der Hülle wirken, verknüpft werden [120].

$$\varepsilon_\phi = \left( \frac{dd_\phi}{d\phi} + d_r \right) r_0^{-1}; \quad \varepsilon_\theta = \frac{d_\phi \cot \phi + d_r}{r_0} \quad (1.64)$$

Unter der Voraussetzung einer unendlich dünnen elastischen Membran und unter der Annahme, dass beide Phasen inkompressibel sind, ergibt sich der in Gleichung 1.65 dargestellte Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul  $Y$  und des Taylor-Parameters  $D$  [120] in Abhängigkeit der Poissonzahl  $\nu$ , der Dichtedifferenz der inneren und äußeren Phase  $\Delta\rho$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  sowie des Radius der undeformierten Kapsel  $r_0$ .

$$D = - \frac{\Delta\rho\omega^2 r_0^3}{16Y} (5 + \nu) \quad (1.65)$$

Obwohl die Auswertung nur für unendlich dünne Kapselwandstärken gültig ist, wurden bereits erfolgreich Experimente mit Kapseln nicht zu vernachlässigender Wanddicke durchgeführt [122, 123]. In dieser Arbeit wurden die Messungen nach der Methode der rotierenden Kapsel auch für Kapseln mit dickeren Hüllen durchgeführt und mit Ergebnissen anderer Methoden verglichen.

### 1.7.2. Kapseldeformation zwischen zwei parallelen Platten

Eine weitere Methode, den Oberflächenelastizitätsmodul  $Y$  von Kapseln zu bestimmen, besteht in der Deformation zwischen zwei parallelen Platten. Hierbei wird die Kapsel zwischen den Platten positioniert und durch Annäherung der Platten deformiert, während die hierfür benötigte Kraft aufgezeichnet wird. Hierbei wird zu Beginn der Deformation eine lineare Abhängigkeit der Kraft vom sogenannten „displacement“  $d$ , des Weges, um den die Kapsel komprimiert wurde, beobachtet. Eine Skizze der Versuchsanordnung sowie eines typischen Kurvenverlaufs ist in Abbildung 1.7.2 dargestellt.

## 1. Theoretische Grundlagen

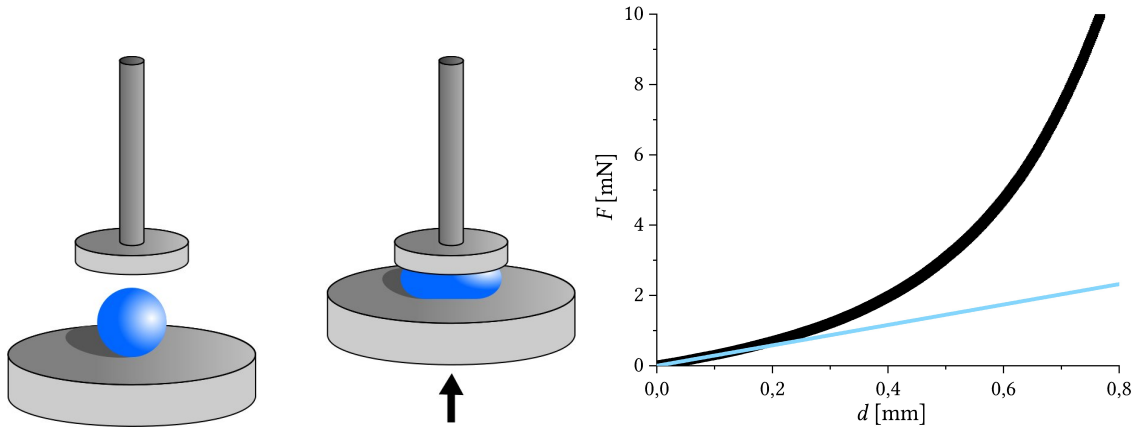


Abbildung 1.25.: Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung des 2D  $E$ -Moduls mittels Kompression zwischen zwei parallelen Platten (links) sowie Darstellung einer typischen Messkurve mit linearem Anfangsbereich (rechts), mit Genehmigung wiederverwendet aus [49]

Die Berechnung des Elastizitätsmoduls kann über unterschiedliche Modelle erfolgen. Beispielsweise kann mit dem Modell von Barthès-Biesel [124, 125] der komplette Kurvenverlauf gefittet werden. Jedoch geben Alginatekapseln unter Druckbelastung Wasser aus der Kapsel ab, wodurch eine Verfälschung der Messwerte erfolgt [68]. Deswegen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die Auswertung nach dem Modell von Reissner [126–128]. Dieses berücksichtigt lediglich den linearen Anfangsbereich der Kurve, in dem aufgrund der geringen auf die Kapsel einwirkenden Kräfte noch kein Wasseraustritt beobachtet werden kann.

Die Betrachtung der mechanischen Eigenschaften in diesem Bereich erfolgt unter der Annahme, dass sich das isotrope Material elastisch nach dem Hooke'schen Modell verhält. Für dünne Hüllen hängt der Dehnungstensor ausschließlich von dem effektiven Spannungstensor und der Biegetensor ausschließlich vom Tensor der effektiven Momente ab [128]. Weiterhin werden zwei Proportionalitätskonstanten verwendet, die Dehnsteifigkeit  $k_{DS}$  und die Biegesteifigkeit  $k_{BS}$ , deren Abhängigkeit von der Poissonzahl  $\nu_{3D}$ , des  $E$ -Moduls  $E_{3D}$  und der Hüllendicke  $h$  in den Gleichungen 1.66 und 1.67 beschrieben sind [128].

$$k_{DS} = \frac{E_{3D}h}{1 - \nu_{3D}^2} \quad (1.66)$$

$$k_{BS} = \frac{E_{3D}h^3}{12(1 - \nu_{3D}^2)} \quad (1.67)$$

Die jeweiligen auf die Fläche bezogenen Energien der Dehnung  $E_D$  und Biegung  $E_B$  können für den vereinfachten Fall, einer gleichmäßigen Ausdehnung einer Kugel, über die Gleichungen 1.68 abgeschätzt werden, wobei  $r$  der Radius ist [128].

$$E_D \propto k_{DS} \left(\frac{d}{r}\right)^2 \quad E_B \propto k_{BS} \left(\frac{d}{r^2}\right)^2 \quad (1.68)$$

Für den Fall einfacher, punktförmiger Deformation der Kapsel an den Polen kann nach Reissner ein linearer Zusammenhang zwischen *displacement* und einwirkender Kraft hergestellt werden [126–128].

$$F = \frac{4E_{3D}h^2}{r\sqrt{3(1-\nu_{3D}^2)}} d \quad (1.69)$$

Da die erhaltenen Elastizitätsmoduln aus der Methode der rotierenden Kapsel mit jenen aus der Methode der Deformation zwischen parallelen Platten sowie dem Speichermodul aus scherrheologischen Messungen verglichen werden sollen, werden in dieser Arbeit die zweidimensionalen Moduln verwendet, um Einflüsse unterschiedlicher Schichtdicken auszugleichen. Für den zweidimensionalen Fall wird der 2D-E-Modul (Young-Modul)  $Y$  durch Gleichung 1.70 beschrieben [123]. Für eine bessere Übersicht werden im Folgenden alle dreidimensionalen Elastizitätsmoduln mit  $E_{3D}$  und alle 2D-Elastizitätsmoduln mit  $Y$  bezeichnet. Das selbe Verfahren wird für die Poissonzahl angewendet.

$$F = \frac{4Yh}{r\sqrt{3(1-\nu^2)}} d \quad (1.70)$$

Mit Hilfe der Kompression zwischen parallelen Platten können so ebenfalls Informationen über die E-Moduln der Hülle in Abhängigkeit der Poissonzahl gewonnen werden.

### 1.7.3. Rasterelektronenmikroskopie

Das erste Rasterelektronenmikroskop wurde 1838 von Manfred von Ardenne entwickelt und stellt eine wichtige Möglichkeit dar, kleine dreidimensionale Objekte mit hoher Tiefenschärfe darzustellen [129–131]. Die Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ähneln stark denen der in Abschnitt 1.5.4 erläuterten Transmissionselektronenmikroskopie. Auch hier werden beschleunigte Elektronen eingesetzt um eine Strukturaufklärung kleiner Objekte mit hoher Auflösung zu erreichen. Der entscheidende Unterschied besteht darin, dass nicht der abgeschwächte Elektronenstrahl nach Durchtritt durch die Probe gemessen wird, sondern die durch den Strahl aus der Probe herausgelösten Sekundärelektronen oder rückgestreute Elektronen. Außerdem ist eine Analyse der abgegebenen elektromagnetischen Strahlung, wie Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung, möglich [132]. Im Vergleich zum TEM ist die Auflösung begrenzt, dafür können durch Abrastern der Oberfläche auch deutlich größere Objekte dargestellt werden. Durch die Zusammensetzung der Bilder aus einzelnen Rasterbildpunkten werden Bilder mit extrem hoher Tiefenschärfe erreicht. Bei diesem Verfahren muss jedoch darauf geachtet werden, dass die zu untersuchende Probe möglichst leitfähig ist, da sich sonst aufgrund des Kontakts mit den Elektronen eine negative Ladung aufbaut, welche wiederum die Bildqualität durch die Interaktion mit dem Elektronenstrahl deutlich verschlechtert [131, 132]. Nicht leitfähige Proben können mit

## 1. Theoretische Grundlagen

einer dünnen Schicht eines inertten Materials beschichtet werden [132]. Beim REM werden drei unterschiedliche Wechselwirkungsarten des Elektronenstrahls mit der Probe zur Analyse verwendet. Am häufigsten wird die Analyse der rückgestreuten Sekundärelektronen durchgeführt. Auch beim REM existieren, analog zum TEM, verschiedene Mechanismen, nach denen Kontrast in der Probe erzeugt wird. Zunächst verursacht die unterschiedliche Eindringtiefe, die durch Abweichungen in den Ordnungszahlen der Elemente hervorgerufen wird, einen Unterschied in der Anzahl der rückgestreuten Elektronen und damit einen Helligkeitsunterschied [132, 133]. Der topographische Kontrast, der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurde, wird durch die Interaktion des Elektronenstrahls mit der Oberfläche der Probe erhalten. Die herausgelösten Sekundärelektronen stammen meist aus Tiefen, die wenige Nanometer von der Oberfläche entfernt liegen und, im Gegensatz zu den rückgestreuten Elektronen, eine vergleichsweise niedrige Energie besitzen. Durch die sich ändernden Winkel zwischen dem auftreffenden Elektronenstrahl und der Oberflächennormalen des Objekts an diesem Punkt entstehen unterschiedliche Intensitäten an Sekundärelektronen, deren Analyse die Topographie des Objekts liefert [131].

### 1.7.4. Rheologie

Die Rheologie beschreibt das Fließen und die Deformation von Substanzen. Zwischen den Modellvorstellungen einer idealviskosen Flüssigkeit und eines idealelastischen Festkörpers finden sich die meisten realen Systeme, die zwischen beiden Extremen liegen und damit viskoelastische Eigenschaften aufweisen. Das Grundprinzip rheologischer Messungen kann mit dem in Abbildung 1.26 dargestellten Zwei-Platten-Modell gut veranschaulicht werden [134, 135]. Stellt man sich zwei Platten der Fläche  $A$  vor, zwischen denen eine Substanz im Scherspalt der Höhe  $h$  homogen verteilt ist, tritt bei Verschieben der oberen Platte um den Winkel  $\varphi$  eine Scherung der Flüssigkeit auf. Voraussetzung für dieses Modell ist, dass die Probe an beiden Platten haftet, und die Kraft  $F$  damit vollständig auf die Probe übertragen wird. Weiterhin muss eine laminare Strömung gewährleistet sein, es dürfen also keine Verwirbelungen auftreten [134].

Wie in Abbildung 1.26 durch die roten Pfeile angedeutet, ist die Geschwindigkeit  $v$  je nach Höhe der betrachteten Ebene unterschiedlich. Direkt an der bewegten Platte gilt  $v = v_{\max}$ , direkt an der unbewegten Platte gilt  $v = 0$ . Um die Stärke der Deformation zu charakterisieren, wird die Scherdeformation  $\gamma$  verwendet, wobei  $s$  die Auslenkung der oberen Platte ist [134].

$$\gamma = \frac{s}{h} \tag{1.71}$$



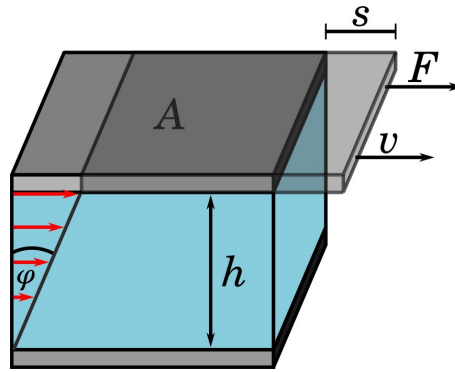


Abbildung 1.26.: Skizze des Zwei-Platten-Modells

Die aus der Scherdeformation resultierende mechanische Belastung wird über die Scherrate  $\dot{\gamma}$  beschrieben, die über die Geschwindigkeitsänderung mit der Höhe definiert ist (Gleichung 1.72) [135]. Die Scherrate kann weiterhin über die zeitliche Ableitung von  $\gamma$  definiert werden [134].

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (1.72)$$

Um die auf die Probe einwirkende Spannung durch eine tangential angreifende Kraft zu beschreiben, wird die Schubspannung  $\tau$  verwendet. Es gilt Gleichung 1.73 [134].

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1.73)$$

Wie bereits oben erwähnt, bewegen sich reale Systeme meist zwischen idealelastischem und idealviskosem Verhalten. Im Fall von idealviskosem Fließverhalten, das oft auch als Newton'sches Fließverhalten bezeichnet wird, gilt das Newton'sche Viskositätsgesetz (Gleichung 1.74). Hierbei ist  $\eta$  die Viskosität. Beispiele für idealviskose Flüssigkeiten sind Wasser und Aceton. Dieses Verhalten kann über ein Dämpfer-Element (siehe Abbildung 1.27) beschrieben werden.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.74)$$

Für idealelastische Festkörper wird hingegen eine Hooke'sche Feder als Modellvorstellung herangezogen (Abbildung 1.27). Der Schermodul  $G$  ist durch das Verhältnis zwischen Schubspannung und Deformation gegeben (Gleichung 1.75).

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1.75)$$

Dieser Schermodul ist im sogenannten linear-viskoelastischen (LVE)-Bereich bei idealelastischen Festkörpern eine Materialkonstante [134]. Der LVE-Bereich bezeichnet den Bereich, in dem nur reversible elastische Deformation auftritt und der Körper somit nach Beendigung der Scherung in den Ausgangszustand zurückkehrt.

## 1. Theoretische Grundlagen

Die Eigenschaften viskoelastischer Systeme können über verschiedene Kombinationen von Feder-Dämpfer-Modellen angenähert werden. Ein Modell zur Veranschaulichung viskoelastischer Flüssigkeiten ist das Maxwell-Modell, das aus einer Hintereinanderschaltung von einem Dämpfer und einer Feder besteht [134]. Hierdurch wird bei Belastung erst die Feder deformiert, welche dann den Dämpfer langsam so lange auslenkt, bis die Feder wieder im Ruhezustand angekommen ist (Abbildung 1.27). Viskoelastische Festkörper können über das Kelvin-Voigt-Modell theoretisch beschrieben werden [134]. Bei diesem Modell sind Feder und Dämpfer parallel geschaltet, sodass jede Reaktion auf einwirkende Kraft gedämpft wird. Ein Vergleich der unterschiedlichen Modelle ist in Abbildung 1.27 dargestellt [134].

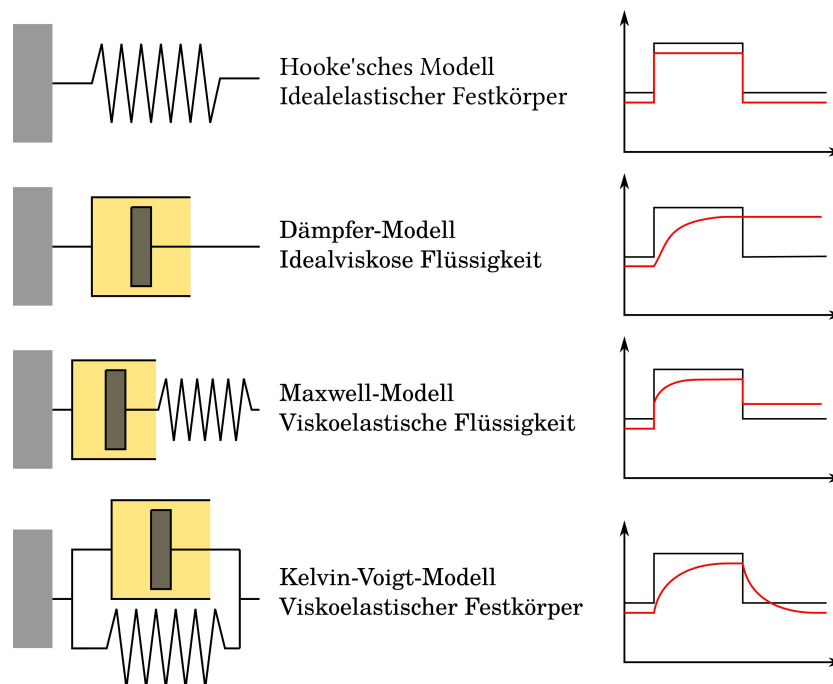


Abbildung 1.27.: Darstellung unterschiedlicher Modelle zur Erklärung verschiedener Fließverhalten; schematische Darstellung von Feder und Dämpfer (links), Modell (Mitte) und Antwortsignal (rot) auf vorgegebene Deformation (schwarz, rechts)

Neben den klassischen rheologischen Messungen mit konstanter Scherung können auch Oszillationsmessungen durchgeführt werden. Hierbei wird statt einer konstanten Bewegung eine sinusförmige periodische Auslenkung um den Winkel  $\varphi$  durchgeführt. Hieraus ergeben sich einige Änderungen an den Definitionen. Für idealelastische Substanzen gelten die Gleichungen 1.76 - 1.77 [134].

$$\pm\tau = \pm\frac{F}{A} \quad ; \quad \tau(t) = G^* \cdot \gamma(t) \quad (1.76)$$

$$\pm\gamma = \pm\frac{s}{h} = \pm\tan(\varphi) \quad (1.77)$$

### 1.7. Physikalisch-chemische Methoden zur Charakterisierung von Gelen und Kapseln

Statt des Schermoduls  $G$ , der über stetige rheologische Versuche bestimmt werden kann, wird bei Oszillationsmessungen der komplexe Schermodul  $G^*$  berechnet. Dieser wiederum setzt sich nach Gleichung 1.78 aus dem Speichermodul  $G'$  (Realteil) und dem Verlustmodul  $G''$  (Imaginärteil) zusammen,  $i$  ist die imaginäre Einheit.

$$G^* = G' + iG'' \quad (1.78)$$

In Abbildung 1.28 ist der Zusammenhang zwischen der Schubspannung  $\tau$ , der Scherdeformation  $\gamma$  und der Scherrate  $\dot{\gamma}$  bei Oszillationsmessungen dargestellt.

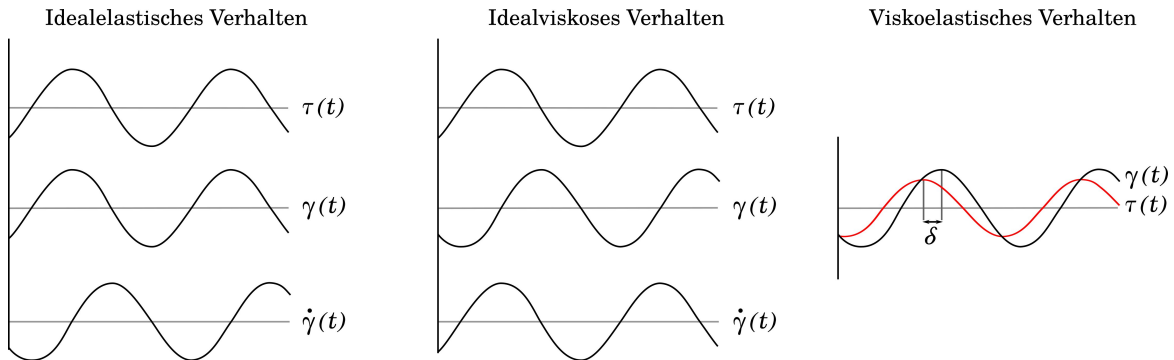


Abbildung 1.28.: Darstellung der rheologischen Parameter bei Oszillationsmessungen

Für idealelastische Stoffe sind  $\tau$  und  $\gamma$  in Phase, es gibt keine Verzögerung zwischen der Vorgabe und der Deformation des Systems. Durch die zeitliche Ableitung ist  $\dot{\gamma}$  hingegen um den Phasenverschiebungswinkel  $\delta=90^\circ$  verschoben, wodurch aus der sinusförmigen Vorgabe eine cosinusförmige Antwort wird. Für idealviskose Systeme wird, wie in Abbildung 1.28 in der mittleren Graphik dargestellt, die Schubspannung und die Scherrate um  $90^\circ$  phasenverschoben, sodass die Antwort des Systems entsprechend verzögert erfolgt. Die Scherrate ist wiederum zur Scherdeformation um  $90^\circ$  phasenverschoben und somit in Phase mit  $\tau$ . Bei viskoelastischen Systemen ist  $\delta$  relativ zu  $\tau$  entsprechend zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  verschoben, somit liegt das Verhalten zwischen den beiden Extremfällen [134].

Bei der Durchführung von Oszillationsmessungen können unterschiedliche Parameter variiert werden. In der Regel werden die Deformationsamplitude  $\gamma_A$ , die Kreisfrequenz  $\omega$  und, besonders bei sich aufbauenden Netzwerken, die Zeit  $t$  betrachtet. Die entsprechenden Messungen werden nach dem Parameter, der variiert wird, als Amplituden-, Frequenz- und Zeittest bezeichnet [135]. Bei einem Frequenztest wird also bei konstanter Amplitude die Frequenz variiert. Da die Frequenz die inverse Größe zur Zeit ist, können Informationen über Kurzzeit- und Langzeitverhalten gewonnen werden, wobei das Kurzzeitverhalten durch hohe, das Langzeitverhalten durch niedrige Frequenzen abgebildet wird [134]. Ein bekanntes Beispiel stellt hier die „hüpfende Knete“ dar [136]. Solche Systeme bestehen meist aus

## 1. Theoretische Grundlagen

unvernetzten Polymeren und zeigen bei schneller Beanspruchung, wie beispielsweise beim Aufprall auf harte Flächen, elastisches Verhalten. Das bedeutet, dass eine hieraus geformte Kugel zurückspringt. Hält man ein solches System jedoch still in der Hand, kann man einen langsamen Fließprozess beobachten, die Kugel zerfließt und passt ihre Form der Umgebung an. Somit zeigt sie viskoses Langzeitverhalten. Ein solches System kann beispielsweise über drei parallel geschaltete Maxwell-Modelle beschrieben werden [137]. Im Frequenztest weist ein derartiges System entsprechend eine frequenzabhängige Antwort auf. Bei hohen Frequenzen ist der Speichermodul  $G'$  höher als der Verlustmodul  $G''$ , da die Probe, wie oben bereits erläutert, in diesem Bereich elastisches Verhalten zeigt. Wird hingegen bei niedrigen Frequenzen gemessen ist  $G''$  höher als  $G'$ , denn in diesen Messbereich überwiegen die viskosen Eigenschaften. Bei chemisch vernetzten Systemen wird im Gegensatz zu hüpfender Knete frequenzunabhängiges Verhalten beobachtet. Hier ist  $G'$  durchgehend größer als  $G''$ , die elastischen Eigenschaften überwiegen damit [123, 134]. Somit kann der Frequenztest zur Überprüfung der Vernetzungsstruktur von Polymeren eingesetzt werden [134].

Weitere Informationen können aus dem Amplitudentest gewonnen werden. Hierbei wird bei konstanter Frequenz die Amplitude immer weiter erhöht. Aus den resultierenden Verläufen des Speichermoduls  $G'$  sowie des Verlustmoduls  $G''$  können Rückschlüsse auf das Deformationsverhalten der Probe gezogen werden. Bei Systemen mit überwiegend elastischen Eigenschaften ist, wie bereits oben erläutert,  $G'$  höher als  $G''$ . Die Messung wird bei kleiner Amplitude begonnen, die stetig erhöht wird. Hierbei bleiben im Idealfall beide Moduln zunächst konstant. Der entsprechende Bereich wird als linear-viskoelastischer Bereich (LVE-Bereich) bezeichnet [123, 134]. Wird die Amplitude über den LVE-Bereich hinaus erhöht steigt  $G''$ , während  $G'$  abfällt. Bei hohen Amplituden wird häufig einen Schnittpunkt der beiden Kurven beobachtet. Jedoch bedeutet dies nicht zwangsläufig, dass die viskosen Eigenschaften überwiegen oder die Struktur der Probe zerstört wird, da der Messbereich, für den die oben erwähnten Gesetze gelten, verlassen wird. Bei hohen Amplituden kann eine Zerstörung der Probe durch die Scherwirkung eintreten, etwa durch das Zerstören der chemischen und physikalischen Struktur der Probe. Beispielsweise können etwa chemische Bindungen gebrochen oder Verschlaufungspunkte (sogenannte *Entanglements*) bei physikalischen Netzwerken getrennt werden [123].

### 1.7.5. Poissonzahl und Berechnungsmethoden

Die Poissonzahl, auch Querkontraktionszahl genannt, ist eine Materialkonstante, die das Verhältnis von Längen- zu Breitenänderung eines Materials unter Zugbelastung beschreibt [134]. Ein bekanntes Beispiel für das mittels der Poissonzahl beschriebene Phänomen ist der Zug

an einem Gummiband. Während sich das Band in Zugrichtung ausdehnt, erfolgt ein sichtbares Zusammenziehen in die beiden übrigen Raumrichtungen. Schematisch ist ein solcher Zugversuch in Abbildung 1.29 dargestellt.

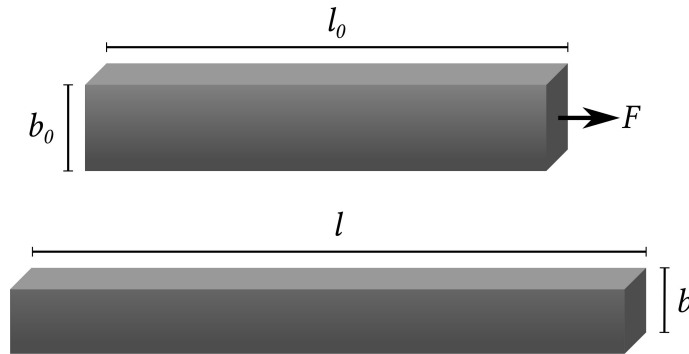


Abbildung 1.29.: Darstellung des Verhaltens eines isotropen Materials mit positiver Poissonzahl unter Zugbelastung

Die Poissonzahl ist nach Gleichung 1.79 im dreidimensionalen Fall über die Änderung der Breite  $b$  gegenüber der Länge  $l$  definiert und kann im Allgemeinen Werte zwischen  $+1$  und  $-1$  annehmen [120, 138, 139].

$$\nu = -\frac{\Delta b/b_0}{\Delta l/l_0} \quad (1.79)$$

Eine negative Poissonzahl entspricht einer Verbreiterung der übrigen Dimensionen bei Zug in eine Richtung, was beispielsweise bei Schaum- oder Wabenstrukturen möglich ist [140, 141]. Bei zweidimensionalen Systemen kann eine negative Poissonzahl über die Glättung eines zerknüllten Blatts Papier veranschaulicht werden. Dieses wird sich bei Zug in eine Richtung in beide Richtungen breiter.

Die Poissonzahl als Materialkonstante wird in den meisten Gleichungen zur Bestimmung von Moduln aus Scher-, Dehn- oder Kompressionsversuchen benötigt. Hierbei gilt es insbesondere zu beachten, dass die Poissonzahl frequenz- und temperaturabhängig ist [142]. Weiterhin darf streng genommen die Poissonzahl nicht aus unabhängigen Messungen bestimmt werden [142]. In den meisten Veröffentlichungen zu dem Thema werden für die Poissonzahlen aufgrund ihres relativ geringen Einflusses auf die Moduln feste Werte angenommen [58, 120, 122]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei Methoden, deren Auswertgleichungen jeweils einen Modul sowie die Poissonzahl enthalten, zur Bestimmung der Poissonzahl nach einem Verfahren von Leick *et al.* gleichgesetzt [143]. Dies ist im Rahmen der Fehlertoleranz aufgrund des oben erwähnten geringen Einflusses möglich.

## 1. Theoretische Grundlagen

Um aus den Messergebnissen die Parameter E-Modul  $Y$  und Poissonzahl  $\nu$  zu erhalten, wurden die Gleichungen 1.65 und 1.70 nach  $Y$  umgestellt und gleichgesetzt. Die erhaltene Gleichung 1.80 enthält ausschließlich  $\nu$  als unbekannte Variable, welches somit einfach berechnet werden kann [49, 143].

$$4\sqrt{3} m_{\text{KK}} m_{\text{SC}} \frac{r}{h} = \frac{(5 + \nu)}{\sqrt{1 - \nu^2}} \quad (1.80)$$

In Gleichung 1.80 sind  $m_{\text{SC}}$  und  $m_{\text{KK}}$  die Steigungen der jeweiligen Methoden *spinning Capsule* und Kapselkompression,  $h$  die Hüllendicke und  $r$  der Radius der Kapseln. Diese Gleichung gilt nur für  $-1 < \nu < +1$ , da für  $\nu = \pm 1$  Singularitäten auftreten. Die erhaltene Poissonzahl wurde daraufhin verwendet, um aus den Steigungen der jeweiligen Methoden den E-Modul zu berechnen. Weiterhin kann bei bekannter Poissonzahl nach Gleichung 1.81 eine Korrelation zwischen E- und Speichermodul erfolgen, die einen Vergleich mit rheologischen Messungen ermöglicht [120, 121, 123].

$$Y = 2\mu'(1 + \nu) \quad (1.81)$$

## 2. Experimentelles

### 2.1. Synthese der magnetischen Nanopartikel

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten magnetischen Nanopartikel wurden entsprechend einer Vorschrift von Sun *et al.* [69], nach dem in Abbildung 2.1 dargestellten Schema synthetisiert. Hierfür wurden 4 mmol Eisenacetylacetonat ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) mit 20 mmol 1,2-Hexadecandiol, 4 ml Oleylamin und 4 ml Ölsäure in 40 ml Diphenylether unter Rühren im Argongegenstrom gelöst. Die Reaktionsmischung wurde unter starkem Rühren zunächst für 30 min bei  $200^\circ\text{C}$  und schließlich weitere 30 min bei  $255^\circ\text{C}$  unter Argonatmosphäre erhitzt. Nach langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur wurden unter Luftzutritt 80 ml Ethanol zugegeben, wodurch die entstandenen Nanopartikel im Lösungsmittelgemisch ausfielen. Der ausgefallene schwarze Feststoff wurde durch Zentrifugation (30 min, 4400 rpm) abgetrennt, in *n*-Hexan redispergiert und mit je  $100\ \mu\text{l}$  Ölsäure und Oleylamin versetzt. Nach erneuter Zentrifugation (15 min, 4400 rpm) zur Abtrennung nichtdispergierter Bestandteile wurde der schwarze Überstand abdekantiert und mit 10 ml Ethanol teilweise gefällt. Durch diesen Zusatzschritt konnte eine engere Größenverteilung der übrigen Partikel erreicht werden. Die in diesem Schritt ausgefallenen Partikel wurden durch Zentrifugation (15 min, 4400 rpm) von dem noch immer schwarzen Überstand getrennt. Redispergierung dieser Partikel in *n*-Hexan lieferte eine schwarze Dispersion, die durch Lichtstreuemessungen ermittelte Polydispersitätsindizes (*PDI*) um 0,2 aufwies. Der Überstand wurde mit weiteren 40 ml Ethanol vollständig gefällt und diese Partikel ebenfalls in *n*-Hexan redispergiert. Es wurden Partikel mit einem *PDI*, der üblicherweise unter 0,1 lag, erhalten.

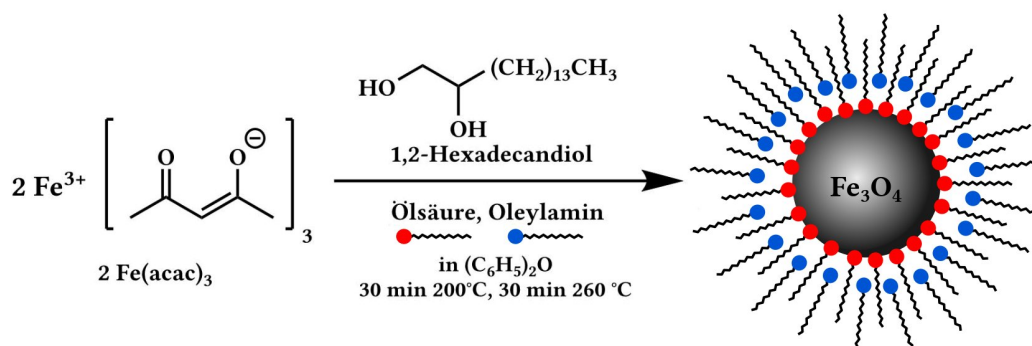


Abbildung 2.1.: Syntheschema für die Herstellung der Magnetitnanopartikel

## 2.2. Charakterisierung der Nanopartikel

### 2.2.1. Dichtemessungen

Die Bestimmung der Dichte von flüssigen Proben erfolgte mit dem nach dem Biegeschwingerprinzip arbeitenden Messgerät DSA 5000 M der Firma Anton Paar. Die Lösungen wurden mittels einer Spritze in das Gerät gegeben, wobei der in das Abfallvorratsgefäß führende Schlauch entfernt wurde, um Kontaminationen der Lösungen zu vermeiden. Alle Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei 20,00°C durchgeführt. Um Messfehler zu vermeiden, wurde vor jeder Messung eine Überprüfung des Messwerts für die luftgefüllte Kapillare (sog. Luft-Check) durchgeführt. Jeder Wert wurde über die geräteinterne Mehrfachmessung drei Mal bestimmt und der entsprechend resultierende Mittelwert aufgeschrieben.

### 2.2.2. Analytische Ultrazentrifugation

Die Probe der magnetischen Nanopartikel wurde nach Auswertung von UV/Vis-Spektren mit einer Massenkonzentration  $c_m = 0,05\text{g l}^{-1}$  in Toluol angesetzt und durch Herrn Johannes Walter an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg vermessen. Die Auswertung erfolgte mit den Programmen UltraScan3 anhand der Lamm-Gleichung und mit Sedfit.

### 2.2.3. Dynamische und statische Lichtstreuung

Die Messungen der statischen und dynamischen Lichtstreuung erfolgten am Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments mit der dazugehörigen Zetasizer Software 7.12. Zur Analyse der Ergebnisse wurde geräteintern der CONTIN-Fit verwendet. Vor Beginn der Messung wurde die Probe 180 s zum Temperaturgleich im Gerät belassen. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten wurden pro Probe fünf, aus je 15 10-sekündigen Einzelmessungen bestehende, Messungen durchgeführt. Auf diese Art können Abweichungen aufgrund noch nicht vollständig erfolgter Temperaturgleichung während der ersten Messung erkannt werden. Zur Analyse wurde, wie bereits in Kapitel 1.5.1.2 erläutert, der *number mean*, also der anzahlgewichtete Durchmesser, verwendet. Die Messung des für die statische Lichtstreuung notwendigen Brechungsindexinkrements erfolgte am Messgerät Dn-2010 der Firma WGE Dr. Bures GmbH & Co KG.



#### 2.2.4. Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie

Die Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie erfolgte durch Frau Monika Meuris am Elektronenmikroskopischen Zentrum der Technischen Universität Dortmund am Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften von Prof. Dr. Jörg Tiller. TEM-Messungen wurden mit dem Gerät CM200 der Philips GmbH durchgeführt. Hierfür wurde die Probe auf kohlenstoffbeschichtete Kupfernetze (*Grids*) der Firma PLANO GmbH mit 400er *mesh* aufgebracht. Zur Untersuchung allgemeiner Partikeleigenschaften wurden 2-3  $\mu\text{l}$  verdünnte Nanopartikeldispersion auf das Kupfernetz aufgetropft und das Lösungsmittel verdampft. Die Übertragung von Oberflächenfilmen auf die Netze erfolgte mittels der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Langmuir-Blodgett-artigen Transfermethode.

Dreidimensionale Proben wurden am selben Lehrstuhl mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops H-S4500 FEG der Firma Hitachi charakterisiert. Kapseln wurden vor dem Transfer in die Probenkammer gezielt geöffnet, um ein Zerplatzen im Ultrahochvakuum zu vermeiden.

#### 2.2.5. Pulverdiffraktion

Die Röntgen-Pulverdiffraktionsmessungen wurden von Dr. Christian Sternemann und Dr. Michael Paulus an der Strahllinie BL9 an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA [144] durchgeführt. Hierfür wurden die Nanopartikel in *n*-Hexan dispergiert und in ein Probenröhrchen überfüllt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde dieser Vorgang mehrfach wiederholt, um möglichst viele Partikel in das Röhrchen füllen zu können.

### 2.3. Eigenschaften zweidimensionaler Grenzflächen

#### 2.3.1. Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektivitätsmessungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Metin Tolan (Lehrstuhl für Experimentelle Physik 1) zusammen mit Herrn Dr. Paul Salmen an einer Röntgenröhre des Typs AXS D8 Advantage von Hersteller Bruker mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei 40 kV und 40 mA durchgeführt. Die Strahlgröße betrug  $10 \cdot 1 \text{ mm}^2$ . Die gemessene Intensität wurde zur Normierung durch die Fresnel-Reflektivität geteilt. Die Auswertung erfolgte mittels des Programms *LSFit* durch Dr. Paul Salmen. Die Messungen wurden an einem Langmuir-Trog bei unterschiedlichen, durch die Steuerung des Trogs konstant gehaltenen, Oberflächendrücken durchgeführt.

### 2.3.2. Langmuir-Isothermen, BAM und TEM

Die Langmuir-Isothermen wurden, kombiniert mit Messungen des Oberflächenpotentials sowie Brewsterwinkelmikroskopieaufnahmen, am Nanofilm UltraBAM der Firma Accurion GmbH durchgeführt. Der Langmuirtrog besaß eine maximale Fläche von  $783 \text{ cm}^2$ , die durch zwei Barrieren auf  $265 \text{ cm}^2$  komprimiert werden konnte. Die verwendete Kompressionsgeschwindigkeit betrug  $10 \text{ mm min}^{-1}$ . Diese recht geringe Geschwindigkeit wurde gewählt um Wellenbildung zu vermeiden. Der Oberflächenpotentialsensor gehörte, wie der Trog und das Brewsterwinkelmikroskop, zum selben System. Das Mikroskop besitzt eine laterale Auflösung von  $2 \mu\text{m}$ , die vertikale Auflösung ist prinzipbedingt deutlich besser und liegt bei wenigen Ångström. Bei allen BAM-Bildern beträgt die Größe  $720 \times 400 \mu\text{m}$ . Die BAM-Aufnahmen wurden mit unterschiedlichen Einstellungen aufgenommen. Bei der Kompression konnte keine einheitliche Einstellung für die Belichtungszeit (*exposure*, geräteinterne Einheit) gewählt werden. Diese musste typischerweise bei  $12 \text{ mN m}^{-1}$  von 6000 auf 4000 und oberhalb von  $25 \text{ mN m}^{-1}$  auf 3000 gesenkt werden, da sonst einzelne Bereiche zu hell wurden. Für Bereiche nach dem Kollapspunkt wurde meist eine *exposure* von 1000 gewählt. Der sogenannte *gain* (Verstärkungsfaktor), über den ebenfalls die Helligkeit des Bildes verändert werden konnte, wurde kontant auf dem niedrigsten Wert 0 belassen. Interferenzmuster wurden mit der geräteinternen Hintergrundkorrektur kompensiert, auf diesen Effekt wird im Ergebnisteil noch einmal genauer eingegangen.

Der Transfer der Nanopartikel-Langmuirschichten erfolgte an einem Trog des Typs 611 der Firma NIMA Technology. Hierfür wurden mit Hilfe der Messdaten der Wilhelmy-Waage Oberflächendrucke eingestellt und automatisch durch Nachfahren der Barrieren gehalten. Nun wurde der Film durch die in Abbildung 2.2 dargestellte Konstruktion auf TEM-*Grids* übertragen.

Die Untersuchungen der TEM-*Grids* erfolgten, ebenso wie sämtliche andere TEM-Aufnahmen, durch Frau Monika Meuris.

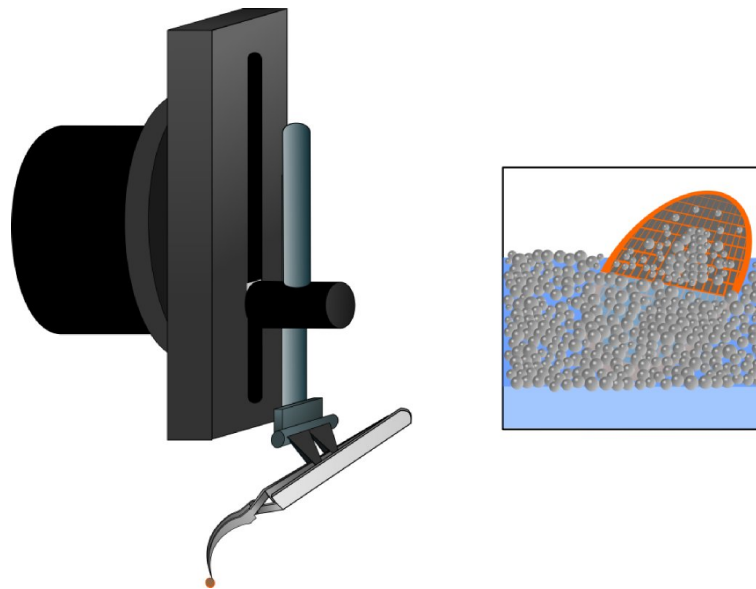


Abbildung 2.2.: Skizze der Transfermethode für Nanopartikel von der Wasser-Luft-Grenzfläche auf TEM-Grids

### 2.3.3. Entfernung der freien Tenside

Für die Entfernung der freien Tenside wurde ein für die Aufreinigung der Partikel verwendetes Verfahren modifiziert. Wie in Abschnitt 2.1 bereits erläutert wurde, werden die Partikel zur Reinigung mit Ethanol gefällt. Durch die Änderung der Polarität sind die Magnetitpartikel nicht mehr in Lösung stabilisiert und können durch Zentrifugation abgetrennt werden. Die zur Stabilisierung der Partikel verwendeten Tenside, Ölsäure und Oleylamin, sind hingegen gut löslich in Ethanol. Durch wiederholtes Fällen mit Ethanol kann somit der Anteil der nicht an die Partikel gebundenen Tenside gesenkt werden. Die aus einer Charge erhaltenen Nanopartikel wurden für jeden Waschschrift in 3 ml *n*-Hexan dispergiert und mit 6 ml Ethanol gefällt.

## 2.4. Verkapselung von Ferrofluiden mit Alginat

### 2.4.1. Verkapselung emulgierter Ferrofluide

Die Methode, mit Hilfe einer Emulsion Öl in Alginat zu verkapseln, ist bereits seit längerem bekannt. Sie bietet den Vorteil, dass das Öl je nach zu verkapselndem Stoff fast frei gewählt werden kann. Meist wird eine mehrheitlich aus Öl bestehende Emulsion verkapselt. Das zur Gelierung benötigte Calciumchlorid oder ein anderes hierfür geeignetes Salz kann im

## 2. Experimentelles

wässrigen Anteil der Emulsion gelöst werden. Hierbei ist es interessant zu erwähnen, dass besonders Emulsionen, die einen Span<sup>®</sup>-Emulgator enthalten, trotz hohem Ölanteils Öl-in-Wasser (Ö/W)-Emulsionen bilden. Das bedeutet, dass Wasser die durchgehende Phase stellt, in der Öltröpfchen dispergiert sind [145]. Zur Gelierung genügen recht geringe Mengen an Ionen, weswegen der Wasseranteil entsprechend gering ausfallen kann. Die Herstellung der Kapseln erfolgt mehrschrittig. Zunächst wird die Emulsion hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Paraffinöl, Calciumchloridlösung sowie die Emulgatoren Span<sup>®</sup> 85 und Tween<sup>®</sup> 80 zusammengegeben und mittels eines Dispergierers vom Typ Ultra-Turrax T25 des Herstellers IKA<sup>®</sup>-Werke GmbH & Co. KG für zwei Minuten bei 100 Umdrehungen pro Sekunde emulgiert. Diese Emulsion wurde in eine Spritze gefüllt und durch eine Kanüle mit definiertem Durchmesser (Dosierspitzen der Firma Nordson Corporation mit einem Innendurchmesser von 0,61 mm) unter Rühren in eine einprozentige Alginatlösung getropft. Hierbei entsteht durch Kontakt der calciumhaltigen Emulsion mit der Natriumalginatlösung eine flexible Calciumalginathülle. Nach einer Polymerisationszeit von zwei Minuten wurden die Kapseln in ein Sieb gegeben und mit VE-Wasser gespült, um die Polymerisation zu beenden. Anschließend wurden die Kapseln in wässriger Calciumchloridlösung (0,5%<sub>w</sub>) oder gesättigter Natriumchloridlösung gelagert. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

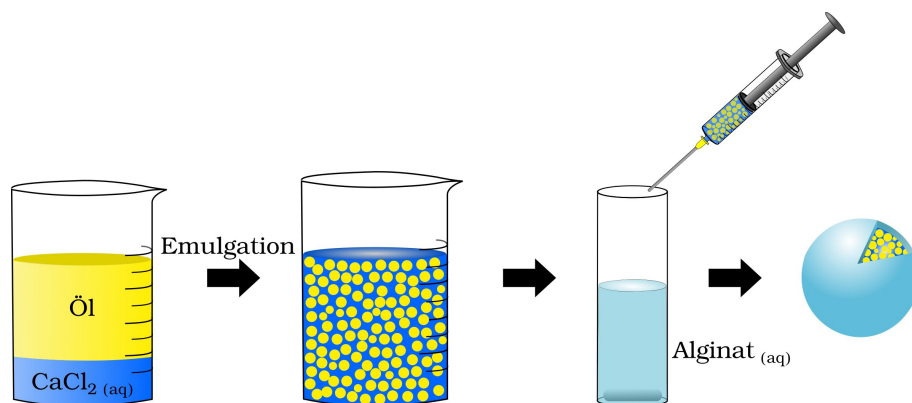


Abbildung 2.3.: Prozess der Herstellung der emulsionsgefüllten Kapseln; mit Genehmigung wiederverwendet aus [49]

Die Konzentration der Nanopartikel in Paraffinöl betrug  $500 \text{ g l}^{-1}$ , was zu einer Gesamtkonzentration von  $365 \text{ g l}^{-1}$  führte. Bei der Zugabe magnetischer Nanopartikel für die Deformation dieser Kapseln in Magnetfeldern musste das obige Verfahren leicht abgewandelt werden. Die verwendeten Nanopartikel reagieren stark mit verschiedenen Metallen, weswegen die Emulgierung im Dispergierer nicht verwendet wurde. Stattdessen wurde durch Andre Kemna ein Verfahren zum Erhalt gleichwertiger Emulsionen entwickelt. Mit Hilfe ei-

nes Rührmotors wurde 1 ml Emulsion in einem Ultraschallbad für 3 h gerührt und hierdurch emulgiert. Der entsprechende Aufbau ist in Abbildung 2.4 gezeigt.

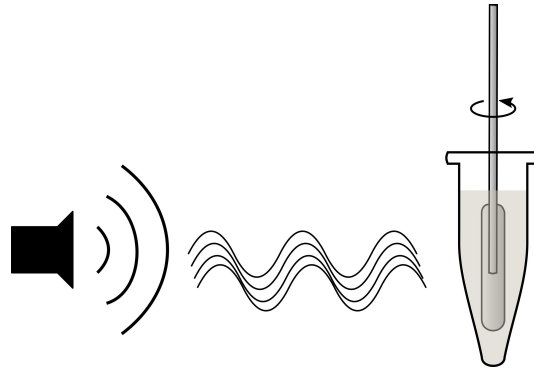


Abbildung 2.4.: Emulgierungsverfahren für nanopartikelhaltige Emulsionen

Je nach Inhaltsstoffen der Kapseln wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse zwischen Öl, wässriger Phase mit Calciumchlorid und Emulgatoren gewählt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die verwendeten Kapselsysteme in Kapitel 5.1 (ab Seite 103) vorgestellt. Alle hergestellten Kapselvarianten wurden sowohl in 0,5-gewichtsprozentiger Calciumchloridlösung, als auch in gesättigter Natriumchloridlösung über Nacht gelagert. Wie später in Kapitel 5.1 diskutiert wird, hat das Lagerungsmedium starke Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Hülle.

Die optische Auswertung von Kapselgrößenverteilung und Hüllendicke erfolgte mittels der CCD-Kamera eines Pendant-Drop-Tensiometers OCA 20 der Firma DataPhysics Instruments GmbH. Als Referenz wurde eine Kapillare mit bekanntem Durchmesser von  $1650 \mu\text{m}$  verwendet. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm FIJI/Image J [146, 147].

### 2.4.2. Direkte Verkapselung ölbasierter Ferrofluide

Zur Herstellung der Kapseln kann das reguläre, in Abschnitt 2.4.1 beschriebene Verfahren, die Tropfen durch die Luft/Alginatgrenzfläche fallenzulassen, nicht mehr angewendet werden. Durch den hohen Chloroformanteil ( $70\%_V$ ) spreitet der Tropfen teilweise auf der Grenzfläche und es können dementsprechend keine Kapseln erhalten werden. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, mit dem dieses Problem umgangen werden konnte. Ein 10 ml-Messzylinder wurde mit 10 ml einprozentiger Natriumalginatlösung gefüllt. Das verbleibende Volumen wurde so mit VE-Wasser aufgefüllt, dass möglichst wenig Durchmischung auftrat und eine klar sichtbare Grenze zwischen Alginatlösung und reinem Wasser zu erkennen war. Zur Erzeugung der Kapseln wurde eine Pipette in die Wasserschicht getaucht und die Kapsel erzeugt. Der Durchtritt in die Alginatschicht führte zum Beginn der

## 2. Experimentelles

Polymerisation, die für 30 s unter wiederholtem Umdrehen des Messzylinders durchgeführt wurde. Eine Skizze des Kapselherstellungsverfahrens ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Nach Ende der Polymerisationszeit wurde durch Entfernen des Alginats aus dem Messzylinder und wiederholtem Spülen mit Wasser die weitere Gelierung verhindert. Die Kapseln wurden unter Wasser vorsichtig mit einem Spatel aufgenommen und in ein mit der entsprechenden Lagerungslösung (Calciumchlorid, 0,5%<sub>w</sub> oder Natriumchlorid, gesättigt) gefülltes Gefäß überführt. Die Kapseln wurden bewusst mit einer extrem dünnen Hülle hergestellt, um eine möglichst starke Deformation in Magnetfeldern zu ermöglichen. Dementsprechend traten jedoch Probleme mit der Handhabbarkeit auf. Dies lässt sich problemlos über längere Polymerisationszeiten kompensieren. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung der Kapseln wurde entdeckt, als die Wirkung der die Nanopartikel stabilisierenden Tenside Ölsäure und Oleylamin untersucht wurde. Zugabe einer 1:1-Mischung dieser Tenside zu der organischen Calciumlösung führte zu signifikant stabileren Kapseln. Erfolgt die Gelierung jedoch zu schnell, werden die Kapseln deformiert verkapselt, weswegen für jedes System ein optimales Mischungsverhältnis gefunden werden muss. Das für diese Arbeit hauptsächlich verwendete System bestand aus einer Chloroform/1-Hexanol-Mischung (Volumenmischungsverhältnis 7:3) mit Calciumchloridkonzentration von 0,07 mol l<sup>-1</sup>. Zusätzlich wurden je ein Volumenprozent Ölsäure und Oleylamin zugegeben, sowie für die magnetisch deformierbaren Kapseln 500 g l<sup>-1</sup> Magnetitnanopartikel.

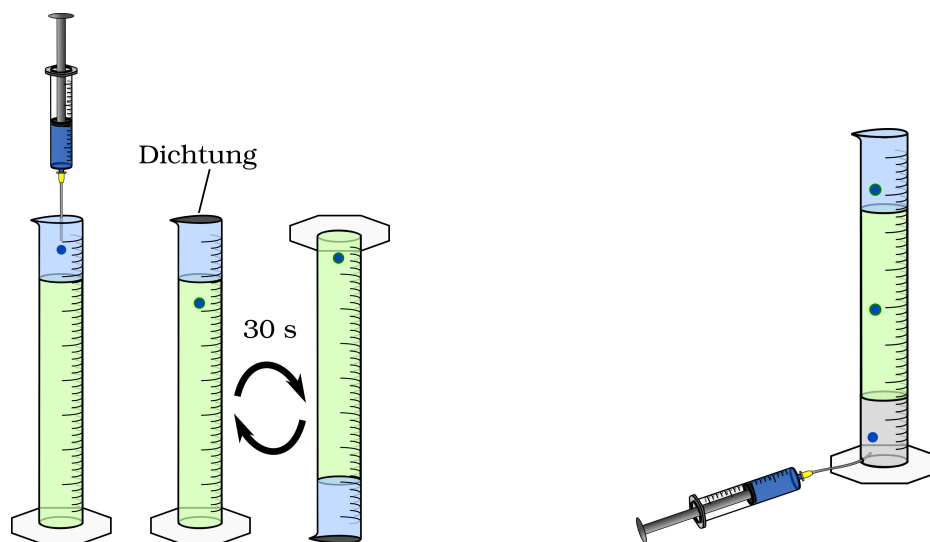


Abbildung 2.5.: Herstellungsverfahren für die Direktverkapselung von Ölen (dunkelblau) in Alginat für Öle mit höherer Dichte als Alginat (links) sowie für Öle mit niedrigerer Dichte (rechts); Schichten Natriumalginat (grün), Glycerin/Wasser 1:1 (grau) und Wasser (hellblau)

In Abbildung 2.5 ist links das Herstellungsverfahren für Öle mit höherer Dichte als Wasser, welches das in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Verfahren ist, dargestellt. Für praktische Anwendungen relevanter ist die in der Abbildung rechts gezeigte Variante für Öle mit niedrigerer Dichte als Wasser. Dieses kann mit relativ wenigen Modifikationen kontinuierlich betrieben werden.

### 2.4.3. Charakterisierung der Kapselsysteme

Die Auswertung der Kapselgrößen und -radien erfolgte über an einem *pendant Drop*-Tensiometer der Firma DataPhysics Instruments GmbH im Gegenlicht aufgenommene Photographien der Kapseln, auf denen ebenfalls eine Referenzkapillare bekannten Außendurchmessers ( $1,650 \mu\text{m}$ ) abgebildet ist. Die Bilder wurden mit FIJI/ImageJ [146, 147] ausgewertet, indem eine Skalierung auf die Kapillare erfolgte. Dann wurden die Kapseln mit der programminternen Funktion ausgemessen und die Daten in LibreOffice exportiert. Hiermit erfolgte die statistische Auswertung der Ergebnisse.

Die Messungen mit der *spinning Capsule*-Methode wurden am Gerät SVT 20 der Firma DataPhysics Instruments GmbH durchgeführt. Als äußere Phase wurde bei allen Messungen Fluorinert 70, auch FC-70 genannt, verwendet. Dieses ist aufgrund seiner hohen Dichte von  $1,94 \text{ g cm}^3$  geeignet, auch die mit Nanopartikeln versetzten Kapseln mit dieser Methode zu untersuchen. Die äußere Phase muss aufgrund des Messprinzips eine höhere Dichte als das zu vermessende System aufweisen. Über die dazugehörige Software SVT20\_uEye wurde das Messgerät gesteuert, sowie die Deformation in Abhängigkeit von  $\Delta\rho\omega^2r_0^3$  ausgegeben. Diese Rohdaten wurden exportiert und nach der Methode von Barthès-Biesel mit dem Programm LibreOffice ausgewertet. Hierbei wurde für die Regression lediglich der lineare Anfangsbereich mit möglichst hohem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  und mindestens drei Punkten verwendet.

Für die Kapselkompression wurde das Tensiometer DCAT11 des Herstellers Firma DataPhysics Instruments GmbH mit der dazugehörigen Software SCAT verwendet. Die Kapsel wurde zwischen einen Stempel, der in die Waage eingespannt werden konnte, und eine Glasunterlage gelegt. Die Kompression erfolgte mit einer Rate von  $0,02 \text{ mm s}^{-1}$ . Die erhaltenen Daten wurden nach der Reissner-Methode mit LibreOffice ausgewertet.

Zusammen mit der Berechnung der Poissonzahl erfolgte eine Abschätzung der Messunsicherheit  $U$  der Ergebnisse. Diese wurde mit Hilfe von Gleichung 2.1 bestimmt. Die fehlerbehafteten Größen sind in diesem Fall die Steigung aus der Kapselkompressionsmethode  $m_{\text{KK}}$

## 2. Experimentelles

und aus der *spinning Capsule*-Methode  $m_{SC}$ , der Radius  $r$  sowie die Hüllendicke  $h$ .

$$U = \sqrt{\left(\frac{\partial \nu}{\partial m_{KK}} \cdot U_{KK}\right)^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial m_{SC}} \cdot U_{SC}\right)^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial h} \cdot U_h\right)^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial r} \cdot U_r\right)^2} \quad (2.1)$$

Mikroskopaufnahmen wurden mit dem Videomikroskop VHX-2000 des Herstellers Keyence aufgenommen. Weiterhin entstanden einzelne Aufnahmen im Rahmen einer Demovorführung des VHX-6000, eines Videomikroskops des selben Herstellers.

### 2.4.3.1. Rheologische Messungen

Die rheologische Charakterisierung der Gele erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht, wie eigentlich bei Referenz zu 2D-Systemen üblich, an der Grenzfläche. Für die meisten Kapselsysteme kann eine Umrechnung der Grenzflächenkonzentration von Kapseln auf ebene Grenzflächen erfolgen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Systemen war dieser Ansatz jedoch nicht erfolgreich. Dies beruht vermutlich auf der komplexen Zusammensetzung der Systeme. Es erfolgte keine Bildung einer dünnen Membran an der Grenzfläche, stattdessen gelierte die gesamte Alginatphase. Eine mögliche Ursache könnten ähnliche Diffusionskoeffizienten in der calciumhaltigen Phase und der Alginatphase sein. Dementsprechend konnten keine zweidimensionalen rheologischen Messungen durchgeführt werden, stattdessen wurde 3D-Rheologie an Gelscheiben durchgeführt.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden die erhaltenen 3D-Schermoduln  $G'$  und  $G''$  durch Multiplikation mit der Dicke der Scheiben in die 2D-Moduln  $\mu'$  und  $\mu''$  umgerechnet. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass mit dieser Methode keine gleichen Gelierungsbedingungen zwischen Kapseln und Gelscheiben gegeben sind. Während die Kapseln nur ein begrenztes Reservoir an innerer Phase gegen einen großen Überschuss an Alginat zur Verfügung haben muss dieses Prinzip bei der Herstellung von Gelscheiben zwangsläufig abgewandelt werden. Dies kann zu signifikanten Unterschieden bei den zu beobachtenden Eigenschaften der Gele führen. Zur Übersicht ist in Abbildung 2.6 der Unterschied zwischen 2D- und 3D-rheologischen Messungen dargestellt.

Beiden Methoden ist gemeinsam, dass der obere Messstempel fixiert bleibt, während mit dem unteren Teil der Apparatur die für die Messung erforderlichen Oszillationen durchgeführt werden.

Für die praktische Durchführung wurde 1 ml der calciumhaltigen Lösung in einer Teflonschale mit einem Innendurchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 8 mm mit 2 ml einprozentiger (1%<sub>w</sub>) Natriumalginatlösung schichtweise eingefüllt. Die Reihenfolge der Zugabe hing von



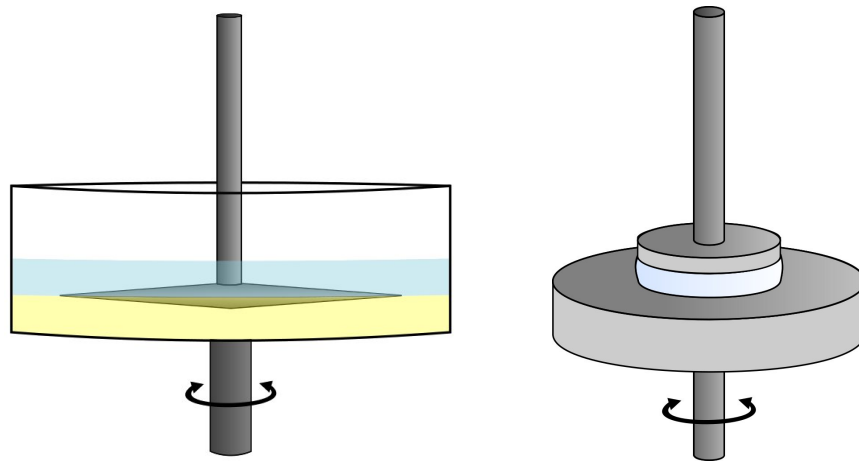


Abbildung 2.6.: Vergleich zwischen zwei- (links) und dreidimensionalen (rechts) rheologischen Messungen; aufgrund der Eigenschaften der Systeme konnten nur 3D-Messungen durchgeführt werden; rechter Teil mit Genehmigung wiederverwendet aus [49]

den Dichteverhältnissen der jeweiligen Systeme ab. Die Emulsionen, die keine Nanopartikel beinhalteten, wiesen eine geringere, alle anderen Systeme eine höhere Dichte als die verwendete Natriumalginatlösung auf. Nach der Überschichtung wurden die Gefäße für 3 h in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre bei Zimmertemperatur aufbewahrt, um ein Austrocknen des Gels zu verhindern. Danach wurde die Polymerisation durch Waschen der Gelscheiben unterbrochen und die Scheiben für 12 h in 0,5-prozentige Calciumchloridlösung bzw. gesättigte Natriumchloridlösung gegeben. Anschließend erfolgte die Messung am Rheometer ARES (Advanced Rheometric Expansion System) der Firma TA Instruments.

Um eine ausreichende Haftung der Gelscheiben an den Platten und die für die Messung essentielle Kraftübertragung sicherzustellen, wurde wasserfestes Schleifpapier mit einer 240er Körnung mit doppelseitigem Klebeband an den Platten angebracht. Ohne diese Maßnahme konnten keine Ergebnisse erhalten werden. Dies muss bei der Auswertung der Ergebnisse in Bezug auf mögliche Fehler beachtet werden. Da die vollständige Kraftübertragung jedoch eine notwendige Voraussetzung jeglicher rheologischer Messung darstellt, ist diese Maßnahme als notwendig erachtet worden und ein Vergleich zwischen den verwendeten Systemen ist definitiv möglich.

Für die Charakterisierung der Systeme wurden die in Tabelle 2.1 dargestellten Parameter für die Frequenz  $\omega$  und die Amplitude  $\gamma$  gewählt. Die Temperatur betrug bei sämtlichen rheologischen Messungen 22°C.

Tabelle 2.1.: Für die scherrheologischen Messungen verwendete Parameter

	$T$ [°C]	$\omega$ [rad s <sup>-1</sup> ]	$\gamma$ [%]
Frequenztest	22	variiert	1
Amplitudentest	22	5	variiert

#### 2.4.4. Erzeugung von Magnetfeldern und Vermessung der resultierenden Kapseldeformation

Zur Untersuchung der Deformation der Kapseln in Magnetfeldern wurden unterschiedliche Ansätze gewählt. Zunächst wurde, um ein möglichst homogenes Feld zu erzeugen, mit einem Spulenpaar in Helmholtz-Anordnung gearbeitet. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Spulen handelt es sich um den Typ 06480.01 des Herstellers PHYWE Systeme GmbH und Co. KG mit einer Windungszahl von 833 und Eisenkernen mit einem Durchmesser von 40 mm in den Spulen. Der Elektromagnet wurde mit unterschiedlichen Stromstärken beaufschlagt, die durch das Netzgerät 117.7210.90 der Firma ROHDE & SCHWARZ GmbH & Co. KG erzeugt und zusätzlich über das 75 Series II Multimeter des Herstellers Fluke Deutschland GmbH überprüft wurden. Zur Vermessung des Magnetfelds wurden Mikroskopiedeckgläschen als Hilfsmittel verwendet, um mittels einer Hall-Sonde des Typs Fieldmeter H14 des Herstellers Magnetmesstechnik Jürgen Ballanyi e.K. die magnetische Flussdichte orts aufgelöst darzustellen. In Abbildung 2.7 ist der Messaufbau abgebildet, der graue Kreis stellt die Oberfläche eines Polschuhs dar.

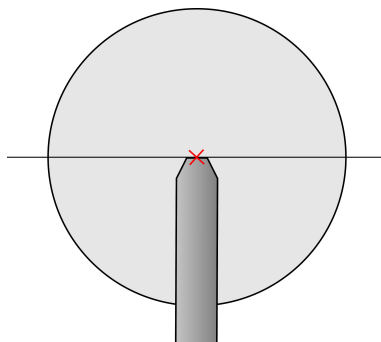


Abbildung 2.7.: Skizze zum Ausmessen des Magnetfelds mittels einer Hall-Sonde

Hierbei gilt es zu beachten, dass durch die Breite der Hall-Sonde immer ein über 5 mm gemitteltes Ergebnis erhalten wird. Die Werte beziehen sich auf die Mitte der Messspitze. Der Abstand zum Rand wurde bei der Messung mit abgezählten Mikroskopiedeckgläschen reproduzierbar eingestellt. Die Höhenauflösung wurde analog realisiert.

Für die Untersuchung der Deformation der Kapseln im Magnetfeld wurde die Küvette mit der zu vermessenden Kapsel auf einem der Polschuhe platziert. Hierbei wurden sowohl Messungen in einem möglichst homogenen Feld durchgeführt, als auch solche mit möglichst starkem Gradienten. Dies wurde durch unterschiedliche Positionierung der Kapsel auf dem Polschuh realisiert. In der Mitte herrscht ein radialsymmetrisches, relativ homogenes Magnetfeld, am Rand der Polschuhe kann mit einem deutlich stärkeren Gradienten gemessen werden. Der allgemeine Aufbau für die Deformationsmessungen ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Deformation wurde mit dem Digitalmikroskop VHX 2000 des Hersteller KEYENCE Deutschland GmbH aufgenommen und mittels FIJI/ImageJ [146, 147] in Referenz zur Mikroskopskala ausgemessen.

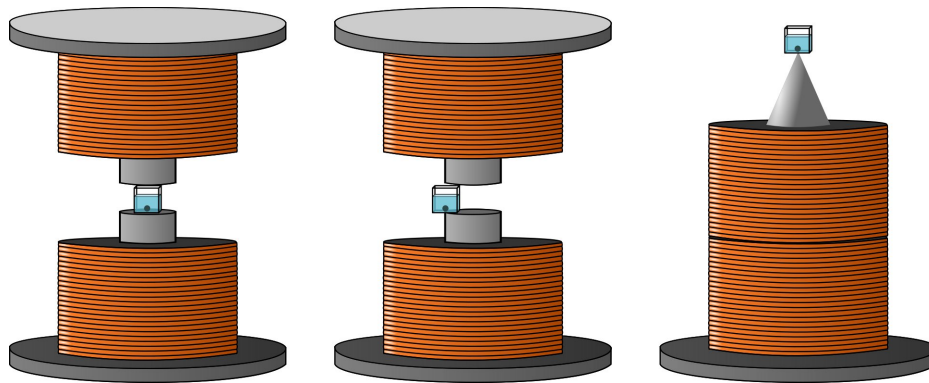


Abbildung 2.8.: Vergleich der unterschiedlichen Aufbauten zur Erzeugung von Magnetfeldern: möglichst homogenes Feld (links), starker Gradient (Mitte, beide Deformation der emulsionsbasierten Kapseln), starker Gradient und radialsymmetrisches Feld (rechts, Deformation der durch Direktverkapselung von Öl erzeugten Kapseln)

Um eine theoretische Berechnung der Kapseldeformation durch Christian Wischnewski (M. Sc., Arbeitskreis Prof. Dr. Jan Kierfeld) zu ermöglichen, musste eine Überlagerung verschiedener Effekte durch die beidseitig wirkenden Kräfte vermieden werden, weswegen ein zweiter Messaufbau notwendig wurde. Zusätzlich konnte eine ausreichend starke Deformation der Kapseln lediglich am Rand des Polschuhs erreicht werden. Für die Berechnung ist jedoch ein rotationssymmetrisches Feld Voraussetzung. Für diesen Messaufbau wurden die beiden Spulen direkt übereinander gestapelt und das Magnetfeld durch einen Polschuh verstärkt. Auf diesen wurde die Küvette mit der zu vermessenden Kapsel mittig platziert. Um eine stärkere Deformation der Kapseln zu erreichen, wurde ein Polschuh mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Spitze von  $45^\circ$  gewählt. Dieser wurde von der Mechanikwerkstatt der Technischen Universität Dortmund aus Automatendrehstahl gefertigt. Der entsprechende Aufbau ist im rechten Teil der Abbildung 2.8 dargestellt.

## 2. Experimentelles

Die Kapsel wurde in eine mit NaCl-Lösung einer Konzentration von  $c=4 \text{ mol l}^{-1}$  gefüllte Küvette gegeben. Die Dichte der äußeren Phase betrug  $\rho = 1,149854 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Deformation der Kapseln erfolgte analog zum Vorgehen bei den emulsionsgefüllten Kapseln in Abhängigkeit der Stromstärke. Der apparative Aufbau und das Vorgehen entspricht, von der unterschiedlichen Messgeometrie abgesehen, dem der emulsionsgefüllten Kapseln.

### 3. Ergebnisse und Diskussion zur Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikeln handelt es sich um nach einer Vorschrift von Sun *et al.* [69] hergestellte kristalline Magnetitnanopartikel mit einem mittleren Kerndurchmesser von etwa 6 nm. Die Synthese ist in Kapitel 2.1 dargestellt. Zur genauen Bestimmung der Zusammensetzung, Größe und Masse der Partikel wurden jeweils mehrere Analyseverfahren kombiniert um Ungenauigkeiten der Methoden möglichst auszugleichen. Bei dieser Überlegung ist besonders zu berücksichtigen, dass es sich bei den verwendeten Nanopartikeln um Kern-Schale-Partikel handelt. Der magnetische Kern der Partikel ist von einer Schicht aus stabilisierenden Tensiden umgeben, was je nach verwendetem Verfahren zu unterschiedlichen Messergebnissen führen kann. Zusätzlich liegen freie Tenside in Lösung vor, die gegebenenfalls zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen können. Deswegen wurden Versuche unternommen, die freien Tenside zu entfernen. Dies ist besonders bei Analysen von  $H/A$ -Isothermen von Interesse, um eine Korrelation zwischen der Entfernung freier Tenside und der mittleren Fläche pro Partikel zu erhalten. Weiterhin wurde die Stabilität der verwendeten Nanopartikel in Abhängigkeit des Anteils der freien Tenside in Lösung untersucht. Hierüber sollten Informationen zu der Art der Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und Partikeln erhalten werden. Indizien für die Stabilität dieser Wechselwirkungen sind beispielsweise die Redispergierbarkeit der Partikel oder mögliche Aggregatbildungen. Weitere wichtige Informationen können über die Verdünnungsstabilität der Partikel gewonnen werden. Viele wasserbasierte Ferrofluide, deren Nanopartikelstabilisierung mit Tensiden erfolgt, sind nicht stabil gegen Verdünnung. In diesem Fall ist meist eine ionische Bindung der Tenside an die Partikeloberfläche gegeben. Bei ausreichend starker Verdünnung desorbieren Teile der Tenside von der Partikeloberfläche, wodurch die Stabilisierung soweit vermindert wird, dass eine Aggregatbildung erfolgt. Wie im weiteren Verlauf noch genauer besprochen wird, wird bei den hier verwendeten Nanopartikeln von einer Komplexbindung der Ölsäure an die Oberfläche ausgegangen [148].

### 3.1. Größe und Beschaffenheit des magnetischen Kerns

#### 3.1.1. Dynamische Lichtstreuung

Als Standardverfahren zur Analyse der Partikelgröße sowie der Größenverteilung wurden Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung eingesetzt. Zum Vergleich zwischen den einzelnen Proben wurde der anzahlgewichtete Durchmesser (*number mean*) verwendet. Ein Beispiel einer Partikelgrößenverteilung der Ausbeute einer repräsentativen Synthese ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

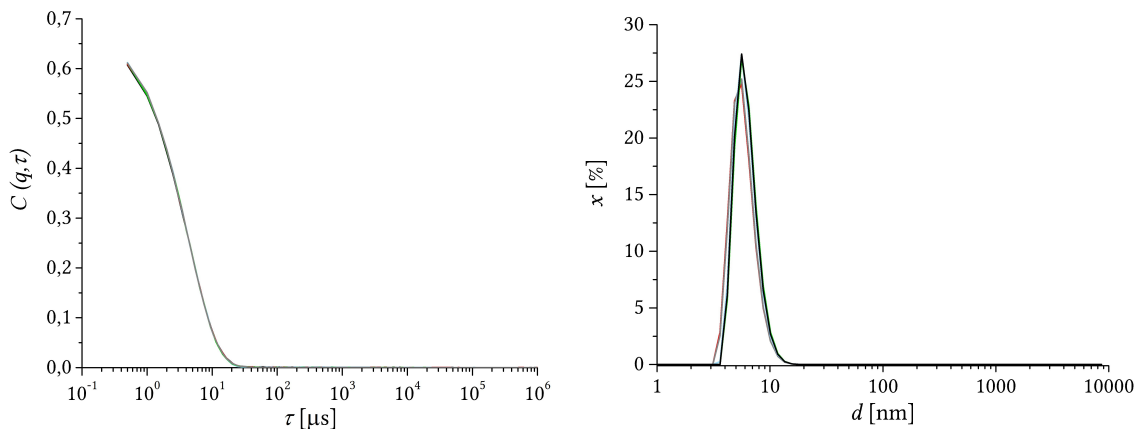


Abbildung 3.1.: Darstellung einer repräsentativen Autokorrelationsfunktion (links) sowie der daraus berechneten Größenverteilung (rechts) einer Probe Magnetitnanopartikel (Fünffachmessung)

Die mit der DLS erhaltene Partikelgröße einer Charge betrug  $6 \pm 1,5$  nm bei einem Polydispersitätsindex (*PDI*) zwischen 0,07 und 0,16. Wurden mehrere Synthesechargen vereinigt, stiegen sowohl die Breite der Verteilung als auch der *PDI* an. In Abbildung 3.1 ist die gute Reproduzierbarkeit der Messungen zu erkennen. Die Einzelkurven der Fünffachbestimmung liegen so gut übereinander, dass sie kaum zu unterscheiden sind. Weiterhin ist zu erkennen, dass eine annähernd monodisperse Verteilung vorliegt. Alle Nanopartikel liegen in einem Größenbereich und bilden keine Aggregate. Für die Verkapselungen wurden aufgrund der benötigten Menge an Nanopartikeln mehrere Synthesechargen vereinigt. Die jeweiligen Partikeldurchmesser weisen dementsprechend stärkere Abweichungen und die Polydispersitätsindizes höhere Werte auf. Diese Ergebnisse werden im weiteren Verlauf in den entsprechenden Kapiteln dargestellt.

Um die optimale Konzentration für DLS-Messungen zu ermitteln, wurden unterschiedliche Verdünnungen der Partikellösungen mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht und der

### 3.1. Größe und Beschaffenheit des magnetischen Kerns

mittlere Durchmesser sowie der *PDI* ermittelt. Diese Messung liefert innerhalb ihres Messbereichs ebenfalls Informationen zur Verdünnungsstabilität der Partikel. In Richtung niedriger Konzentrationen ist diese durch die Anzahl der Streueignisse und das Auflösungsvermögen des Detektors begrenzt. Bei zu hoher Konzentration tritt Mehrfachstreuung auf und die Messergebnisse werden unzuverlässig. Zusätzlich tritt bei den magnetischen Nanopartikeln eine starke Färbung der Lösung bereits bei recht niedrigen Konzentrationen auf, was ebenfalls für die Auswertung problematisch sein kann. Die konzentrationsabhängige Messung des *PDI* und des mittleren Durchmessers mittels DLS ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass sich die angegebenen Fehler jeweils auf das Maximum der Verteilung beziehen.

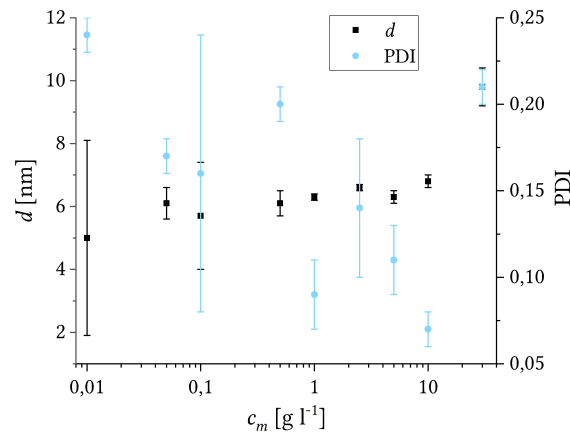


Abbildung 3.2.: Einfluss der Nanopartikelkonzentration auf den, mittels DLS gemessenen, mittleren Durchmesser und *PDI* (Daten aus der Bachelorarbeit von Jonathan Dannenberg [149])

Durch das verwendete Messgerät kann über verstellbare Filter eine gewisse Anpassung an die von der Probe ausgehende Streuintensität erfolgen. Wird die Streuintensität jedoch zu gering, werden die Durchmesser unterschätzt und die Fehler der Bestimmung steigen, wie in Abbildung 3.2 bei  $0,01 \text{ g l}^{-1}$  zu sehen ist. Bei hohen Probenkonzentrationen besteht, wie bereits erwähnt, einerseits das Problem, dass die Proben beginnen undurchsichtig zu werden, andererseits versagt die Analysemethode aufgrund von Mehrfachstreuung. Das bedeutet, das bereits an einem Partikel gestreutes Licht von mindestens einem weiteren Partikel gestreut wird. Dieser Effekt tritt bei dieser Probe zwischen  $10$  und  $30 \text{ g l}^{-1}$  auf. In diesem Konzentrationsbereich ist eine Analyse des erhaltenen Messsignals nicht mehr mittels DLS möglich. Die durch das Gerät ausgegebenen Durchmesser steigen, ebenso wie der *PDI*. Der in Abbildung 3.2 im mittleren Konzentrationsbereich zwischen  $0,05$  und  $10 \text{ g l}^{-1}$  erkennbare Plateauwert kennzeichnet den Bereich, in dem die Analysemethode zuverlässig arbeitet. In diesem Bereich wurden sämtliche zur Charakterisierung der Partikelgröße verwendeten

### 3. Ergebnisse und Diskussion zur Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel

Messungen durchgeführt. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Partikel in dem hier verfolgten Plateaubereich stabil sind und keine Aggregatbildung auftritt. Auch bei deutlich höherer Verdünnung sind die Partikel optisch noch stabil. Auch wenn keine messtechnische Überprüfung hierzu stattfand, konnte aufgrund der Farbigkeit der Proben festgestellt werden, dass über Monate keine Abtrennung der Partikel erfolgte. Dies wäre bei Aggregatbildung zu erwarten gewesen. Somit kann geschlossen werden, dass die Tenside stark an die Partikeloberfläche gebunden sind.

#### 3.1.2. Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktion

Als bildgebendes Verfahren wurde die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt. Sämtliche Messungen und Analysen wurden von Frau Monika Meuris (Elektronenmikroskopisches Zentrum der TU Dortmund) durchgeführt. Wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist, unterliegen die Partikel einer gewissen Größenverteilung, wie bereits mit den Messungen der dynamischen Lichtstreuung festgestellt wurde. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Partikel nicht exakt sphärisch sind. Allerdings kann für die meisten Anwendungen im Folgenden eine sphärische Form angenommen werden, da die Abweichungen nicht gravierend sind. Weiterhin ist erkennbar, dass die Partikel sich in einer angenäherten hexagonal-dichtesten Kugelpackung anordnen.

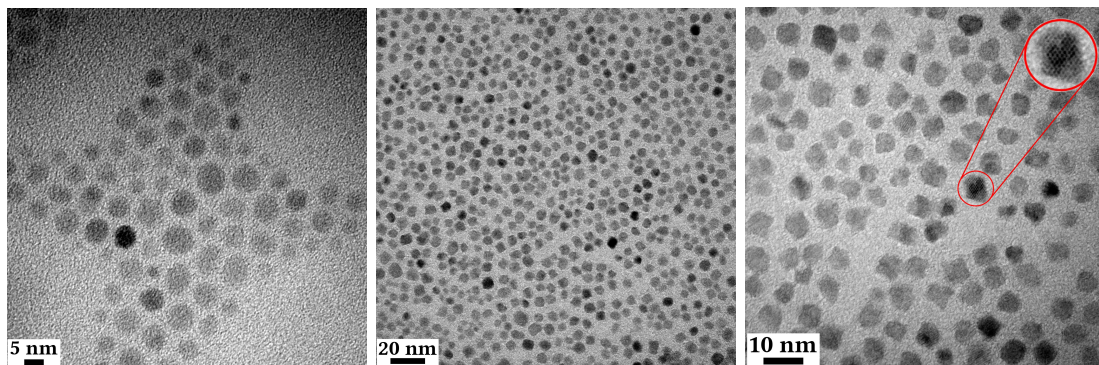


Abbildung 3.3.: TEM-Aufnahmen der magnetischen Nanopartikel

Die Analyse mehrerer TEM-Aufnahmen ergab einen mittleren Durchmesser von  $4,0 \pm 0,9$  nm. Dieser Wert liegt unter dem aus der DLS ermittelten mittleren Durchmesser, was ein Effekt der kleinen Stichprobe bei TEM-Bildern sein kann. Weiterhin wird bei der DLS der hydrodynamische Durchmesser ermittelt, während im TEM lediglich die Kerne sichtbar sind. Eine weitere wichtige Information, die dem rechten Teil der Abbildung 3.3 entnommen werden kann, ist die Kristallinität der Partikel. Bei dem markierten und vergrößerten Partikel sind die Netzebenen, an denen der Elektronenstrahl gebeugt wird, erkennbar. Die



### 3.1. Größe und Beschaffenheit des magnetischen Kerns

bereits festgestellten Abweichungen von der Kugelform ergeben sich wahrscheinlich aus der Kristallinität der Partikel. Um sicherzustellen, dass es sich bei den erhaltenen Nanopartikeln um solche aus Magnetit handelt, wurde die von der Probe bei Kontakt mit dem TEM-Elektronenstrahl abgegebene charakteristische Röntgenstrahlung betrachtet. Diese ist elementspezifisch. Hierbei wurde ein passendes Eisen/Sauerstoffverhältnis erhalten. Um eine Umlagerung in ein anderes Eisenoxid auszuschließen, wurde die Streuung am Kristallgitter ausgewertet. Die Analyse dieser Streustrahlung durch Frau Monika Meuris zeigt ein, auf Magnetit passendes, Reflexmuster, das im linken Teil der Abbildung 3.4 zu erkennen ist. Hier sind mehrere Ringe sichtbar. Die Analyse dieser Messung erfolgte durch Monika Meuris, die Ergebnisse wurden mit einer Magnetitreferenz abgeglichen. Der Vergleich zwischen erhaltenen Werten und Referenzwerten für Magnetit ist in der Tabelle innerhalb von Abbildung 3.4 dargestellt.

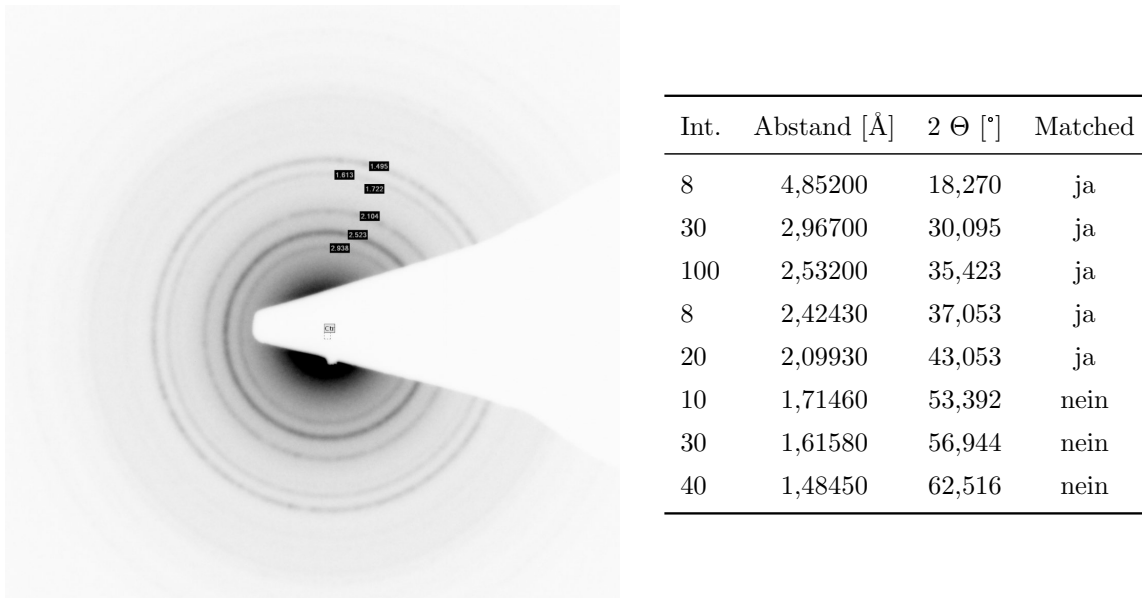


Abbildung 3.4.: Beugungsmuster der Nanopartikel (links) und Vergleich zu Magnetitreferenz (rechts), Messung und Auswertung Monika Meuris

Wie in der Tabelle innerhalb von Abbildung 3.4 zu sehen ist, passen nicht alle Abstände und Intensitäten exakt zu Magnetit. Dies könnte jedoch auf Störungen der Kristallstruktur an der Oberfläche der Partikel zurückzuführen sein. Aufgrund der geringen Größe der Partikel besteht ein signifikanter Anteil des Gesamtvolumens aus der Oberflächenschicht. Dort kann es durch die stabilisierenden Tenside oder Gitterfehler zu abweichenden Strukturen kommen [10].

Deswegen wurde durch Dr. Michael Paulus und Dr. Christian Sternemann (beide Zentrum für Synchrotronstrahlung DELTA, TU Dortmund) eine Messung mittels Röntgen-

### 3. Ergebnisse und Diskussion zur Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel

Pulverdiffraktion durchgeführt und ausgewertet. Hierbei wurde sowohl Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS, *small angle X-ray scattering*) zur Detektion größerer Aggregate als auch Röntgen-Weitwinkelstreuung (WAXS, *wide angle X-ray scattering*) zur Bestimmung von Zusammensetzung und Größe der Partikel verwendet. Beide Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

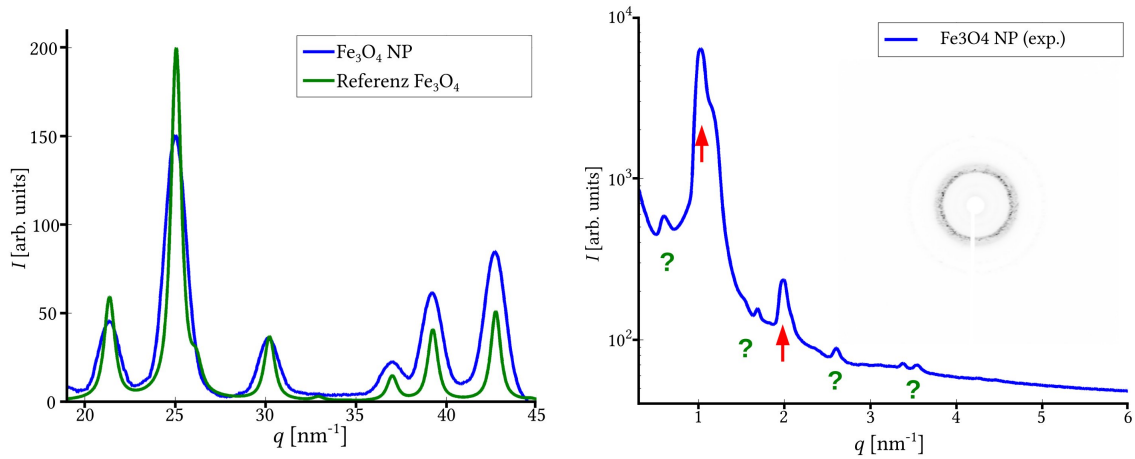


Abbildung 3.5.: Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktionsmessungen an den verwendeten Nanopartikeln, WAXS (links), SAXS (rechts, Messungen und Graphiken Dr. Christian Sternemann und Dr. Michael Paulus)

Wie im linken Teil der Abbildung 3.5 zu sehen ist, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Magnetit-Referenzprobe (grün) und den in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikeln. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Magnetitnanopartikel handelt. Über die Scherrer-Gleichung (Gleichung 3.1) kann aus der WAXS-Messung der Durchmesser des kristallinen Kerns  $d_K$  bestimmt werden. Hierbei wird der Effekt einer Peakverbreiterung bei Verkleinerung der Kristalle ausgenutzt. Mit sinkender Größe erfolgt eine zunehmende Verbreiterung der Peaks, was zur Größenbestimmung nach Gleichung 3.1 ausgenutzt werden kann.

$$d_K = \frac{k_s \lambda}{\beta \cos(\theta_{\text{Bragg}})} \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $k_s$  der Formfaktor des Kristalls,  $\lambda$  ist die Wellenlänge des einfallenden Röntgenlichts,  $\beta$  ist die Halbwertsbreite des Peaks und  $\theta_{\text{Bragg}}$  ist der Bragg-Winkel. Der Kristallitdurchmesser  $d_K$  liegt bei etwa 5-6 nm, was mit den Ergebnissen der DLS-Messungen gut übereinstimmt, wohingegen ein Ausmessen der TEM-Bilder einen Kerndurchmesser von 4 nm ergab. Dies ist insofern erstaunlich, als dass die DLS den hydrodynamischen Durchmesser, also den des Kerns inklusive Tensidhülle und gegebenenfalls einer Solvathülle aus gebundenen Lösungsmittelmolekülen, liefert. Somit sollte durch DLS-Messungen ein deutlich größerer Durchmesser erhalten werden. Aufgrund dieser Unstimmigkeiten wurden die

Durchmesser der Partikel zusätzlich mit analytischer Ultrazentrifugation bestimmt. Da diese Methode ebenfalls zur Bestimmung der molaren Masse der Partikel eingesetzt wurde, erfolgt die Diskussion aller Ergebnisse in Abschnitt 3.3.

Bezüglich der Pulverdiffraktionsmessungen wurden weiterhin zur Detektion übergeordneter Strukturen Messungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung durchgeführt. Die beiden roten Pfeilen gekennzeichneten Peaks im rechten Teil der Abbildung 3.5 gehören vermutlich zu einer durch das Eintrocknen entstandenen übergeordneten Struktur der Magnetitnanopartikel. Der Abstand zwischen den beiden Maxima entspricht ca. 6,3 nm, was für einen Interpartikelabstand bei einem Partikelradius von etwa 6 nm ein sinnvoller Wert ist. Somit scheint es beim Eintrocknen zur Ausbildung regelmäßiger Strukturen zu kommen. Wie bereits in den TEM-Aufnahmen sichtbar war, kommt es in 2D ebenfalls zu einer Anordnung in einer gestörten hexagonal dichtesten Packung. Die kleineren Peaks in dem SAXS-Spektrum könnten durch kristallisierte, freie Tenside verursacht werden. Allerdings wäre beispielsweise für Ölsäure eine Distanz zwischen den *Peaks* von 4,14 nm zu erwarten [150], der tatsächliche Abstand liegt zwischen 6 und 7 nm. Eine Möglichkeit wäre die Entstehung von Eisenoleaten bei der Reaktion, die im Diffraktogramm sichtbar werden [151].

## 3.2. Bestimmung der molaren Masse der Nanopartikel

Die Bestimmung von Massen stellt in der Kolloidchemie eine häufige Herausforderung dar. Einerseits sind die molaren Massen von Reinstoffen oft problemlos zugänglich, andererseits ist diese Information bei der Charakterisierung von Nanopartikeln nur von geringem Nutzen, da es sich hierbei um Aggregate von meist mehreren tausend Einheiten mit signifikanter Abweichung zwischen einzelnen Teilchen handelt. Durch die, im Rahmen von Synthesen auftretende, Varianz in Größe und Form wird die Bestimmung der Masse eines Teilchens weiter erschwert. Es existieren mehrere Verfahren zur Bestimmung molarer Massen von kolloidalen Teilchen. In dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Verfahren verwendet: Die statische Lichtstreuung, eine Extrapolation über die Dichte sowie, in Kooperation mit Herrn Dipl.-Ing. Johannes Walter (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg), die analytische Ultrazentrifugation. Zusätzlich erfolgte eine Plausibilitätsabschätzung unter Annahme einer perfekten Kugelform der Magnetitkerne sowie einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche mit Ölsäure und einer gleichen Anzahl Oleylaminmoleküle.

### 3.2.1. Berechnung der molaren Masse

Um die Qualität der Messergebnisse bezüglich der Massenbestimmung beurteilen zu können, soll zunächst eine Abschätzung über eine Überschlagsrechnung erfolgen. Zuerst wurde aus dem mittleren Durchmesser der Partikel ihr Volumen und ihre Oberfläche berechnet. Beides erfolgte unter der Annahme einer Kugelform der Partikel nach  $V = 4/3\pi r^3$  und  $A = 4\pi r^2$ . Diese Annahme ist in Anbetracht der TEM-Aufnahmen durchaus gerechtfertigt, auch wenn durch die kristalline Struktur keine perfekten Kugeln entstehen können. Aus dem Volumen und der Dichte von Magnetit ( $\rho(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 5,2 \text{ g cm}^3$ ) wurde nun die Masse des Kerns bestimmt. Um die Tensidhülle zu berücksichtigen wurden die Ergebnisse einer Studie zur Art der Wechselwirkungen zwischen Magnetitnanopartikeln und Ölsäure und Oleylamin verwendet [148]. Mittels FTIR-Spektroskopie wurde eine Komplexbindung zwischen Ölsäure und Fe-Atomen an der Oberfläche der Nanopartikel nachgewiesen [148, 152]. Für Synthesen, die nur mit Oleylamin durchgeführt werden, ist ebenfalls eine Bindung an die Oberfläche zu beobachten [153], die jedoch bei Mischungen von Ölsäure und Oleylamin fehlt [148]. Auch wenn die genaue Rolle des Oleylamins noch nicht abschließend geklärt werden konnte, wurde für die Berechnung ein 1:1-Verhältnis zwischen Oleylamin und Ölsäure angenommen, da dies dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht, in dem die Reagenzien eingesetzt wurden. Weiterhin mit einem Bedeckungsgrad von 3,5 Molekülen Ölsäure pro  $\text{nm}^2$  an der Partikeloberfläche [148] gerechnet.

Mit dem Kerndurchmesser aus der analytischen Ultrazentrifugation von 6,1 nm, der ungefähr dem Durchmesser aus DLS- und Röntgendiffraktionsmessungen entspricht, wird eine abgeschätzte molare Masse von

$$6 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

erhalten. Diese dient selbstverständlich lediglich als Richtwert zur Beurteilung der übrigen Ergebnisse.

### 3.2.2. Bestimmung der molaren Masse mittels analytischer Ultrazentrifugation

Die von Herrn Dipl.-Ing. Johannes Walter an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführten Messungen mittels analytischer Ultrazentrifugation bieten die außergewöhnliche Möglichkeit, Größe und Masse einer polydispersen Nanopartikelprobe, deren Partikel aus Kern und Hülle bestehen, zu ermitteln. Hierbei wird orts- und zeitaufgelöst die Extinktion einer Probe im Laufe einer Zentrifugation bestimmt. Für eine genaue

Erklärung inklusive Schemazeichnung sei auf die Abbildungen 1.14 und 1.15 in Kapitel 1.5.2 ab Seite 26 verwiesen.

In Abbildung 3.6 ist der Verlauf der Extinktion ortsaufgelöst gegen die Messzeit aufgetragen (links im Bild befindet sich die Öffnung der Küvette). Der Farbverlauf kennzeichnet die zeitliche Änderung, wobei blau der ersten und rot der letzten Messung entspricht.

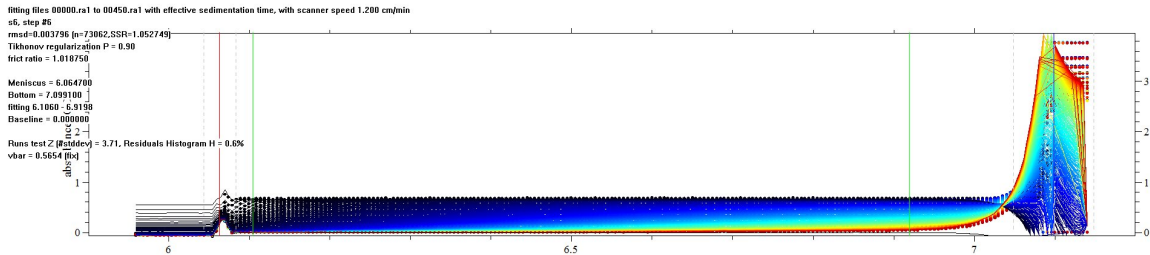


Abbildung 3.6.: Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von Ort und Zeit (Bild: Johannes Walter)

In Abbildung 3.6 ist der Meniskus der Flüssigkeit im Zentrifugenröhrchen gut anhand des Ausschlags des Messsignals bei etwa 6,07 zu erkennen. Zu Beginn (blaue Kurve) wird eine konstante Extinktion über den kompletten Messbereich gemessen, wohingegen im Verlauf der Messung die Konzentration der Partikel und damit die Extinktion der Probe am inneren Teil der Zentrifuge und damit in der Abbildung links abnimmt und am äußeren Ende des Zentrifugenröhrchens, also in der Abbildung rechts, deutlich ansteigt. Hieraus kann eine Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit des Volumenanteils berechnet werden, deren Ergebnisse in Abbildung 3.7 dargestellt sind.

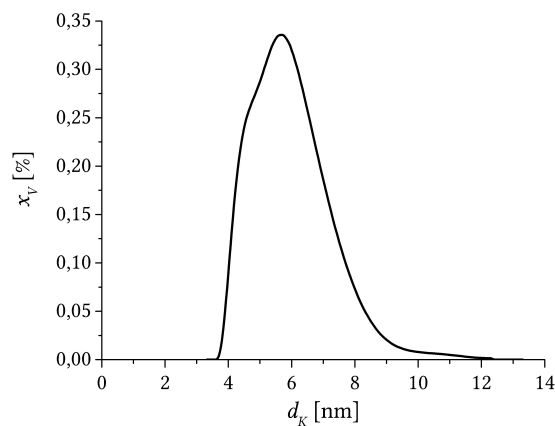


Abbildung 3.7.: Mittels analytischer Ultrazentrifugation ermittelte Größenverteilung der magnetischen Nanopartikel (Daten: Johannes Walter)

### 3. Ergebnisse und Diskussion zur Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel

Hierfür werden zunächst der Sedimentationskoeffizient  $s$  und der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt. Darüber können bei bekannten Dichten des Kerns und der Hülle die Kern-Hülle-Struktur der Nanopartikel aufgelöst werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 dargestellt, wobei für die Hülle probeweise die Dichten von Ölsäure, Oleylamin sowie Toluol eingesetzt wurden. Toluol wurde verwendet, da dessen Dichte ungefähr dem Mittelwert zwischen den Dichten von Ölsäure und Oleylamin liegt. Da im Ruhezustand ein 1:1 Verhältnis angenommen wird, wurde diese Möglichkeit mit einbezogen.

Tabelle 3.1.: Aus AUZ-Messungen erhaltene Durchmesser des Kerns sowie Dicke der Tensidhülle (Daten Johannes Walter)

	$d_K$ [nm]	$d_s$ [nm]
$\rho$ (Ölsäure)	6,05	2,11
$\rho$ (Oleylamin)	6,19	2,04
$\rho$ (Toluol)	6,10	2,09

Wie in Tabelle 3.1 dargestellt ist, ist der Einfluss der genauen Dichte der adsorbierten Tenside auf den erhaltenen Gesamtdurchmesser nicht besonders hoch, da deren Dichten klein gegen die des Magnetits sind. Für die weitere Diskussion wird der Wert für Toluol verwendet, da dieser eine gute Annäherung an das 1:1-Mischungsverhältnis von Ölsäure und Oleylamin darstellt. Die Dicke der Hülle  $d_s$  entspricht etwa einer Kettenlänge von Ölsäure [150], was mit den Ergebnissen der bereits erwähnten FTIR-Studie zur Bindung der Ölsäure an den Magnetitkern übereinstimmt [148].

Das Hauptinteresse liegt neben der Möglichkeit, die Kern-Hülle-Struktur sauber aufzulösen, auf der Bestimmung der molaren Masse. Diese wurde auf

$$M = 6,10 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

bestimmt. Dieser Wert ist fast identisch mit der bereits erfolgten Abschätzung per Rechnung. Um Fehler auszuschließen, wurde mit der Bestimmung über die konzentrationsabhängige Dichte eine weitere Messmethode zur Bestimmung der molaren Masse verwendet. Diese Ergebnisse sind im nächsten Abschnitt dargestellt.

### 3.2.3. Bestimmung der molaren Masse aus Messungen der Dichte

Die Bestimmung der Partikelmasse über Dichtemessungen wurde in *n*-Heptan als Lösungsmittel durchgeführt. Die Messungen wurden, um genauere Ergebnisse zu erhalten, über einen breiten Konzentrationsbereich durchgeführt. Die Auftragung der gemessenen Gesamtdichte gegen die Massenkonzentration ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

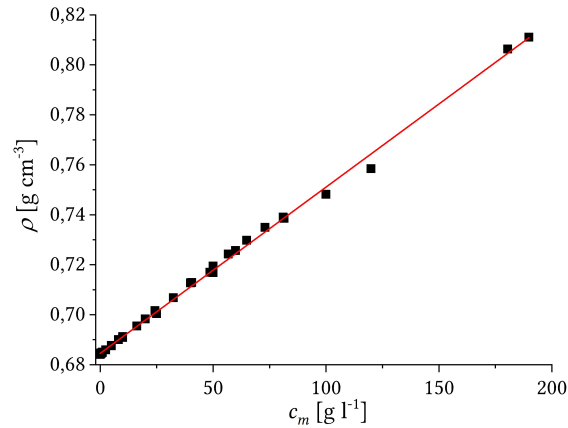


Abbildung 3.8.: Regression der Daten aus der konzentrationsabhängigen Dichtemessung der Nanopartikel in *n*-Heptan (enthält neben eigenen Daten auch Daten von Adrian Podlesny (B. Sc.), Ertugrul Yalcin (B. Sc.), Hendrik Busen (B. Sc.), Sandy Martina Fornal (B. Sc.) und Justus Reitz (B. Sc.))

Wie Abbildung 3.8 entnommen werden kann, ist ein linearer Kurvenverlauf über den gesamten Messbereich vorhanden. Die Regression lieferte einen  $R^2$ -Wert von 0,998, was auf eine gute Übereinstimmung zwischen Regression und Messpunkten hindeutet. Weiterhin liegt der  $y$ -Achsenabschnitt mit  $0,68453 \text{ g l}^{-1}$  sehr nah am mit der selben Methode experimentell bestimmten Wert für reines *n*-Heptan von  $0,6843 \pm 0,0002 \text{ g l}^{-1}$ . Aus diesen Daten wurde nach dem in Abschnitt 1.5.3.1 beschriebenen Verfahren die molare Masse der Partikel berechnet. Für die Berechnung wurden zwei unterschiedliche Durchmesser verwendet. Um die molare Masse des Kerns  $M_K$  zu erhalten, wurde der aus der analytischen Ultrazentrifugation erhaltene Durchmesser des Kerns, 6,10 nm, verwendet. Um den Einfluss der Tensidhülle zu berücksichtigen wurde weiterhin der aus derselben Messung bestimmte Gesamtdurchmesser verwendet, um die molare Masse eines Partikels inklusive Tensidhülle,  $M_{K+H}$ , zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Zunächst ist festzustellen, dass ein deutlicher Einfluss der Tensidhülle auf die berechnete Partikelmasse erkennbar ist. Dies ist in Anbetracht der großen Oberfläche der Partikel und ihres geringen Durchmessers zu erwarten. Hieraus resultiert eine große, von Tensiden bedeckbare, Oberfläche. Es ist weiterhin ersichtlich, dass unter Einbeziehung der Hülle auch hier

### 3. Ergebnisse und Diskussion zur Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel

die erhaltene molare Masse eine gute Übereinstimmung mit den übrigen Methoden liefert. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass eine Vernachlässigung der Tensidhülle deutlich zu geringe Werte liefert. Eine ausführliche Diskussion der Absolutwerte erfolgt im Vergleich mit den weiteren Bestimmungsmethoden in Kapitel 3.3.

Tabelle 3.2.: Steigung und  $y$ -Achsenabschnitt der Regressionsgraden sowie Ergebnisse der Bestimmung der molaren Masse für den Kerndurchmesser  $M_K$  und für den Durchmesser von Kern und Hülle  $M_{K+H}$  aus Dichtemessungen

$m$	$y$ -Achsenab. [ $\text{g l}^{-1}$ ]	$M_K$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	$M_{K+H}$ [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$0,00067 \pm 4 \cdot 10^{-6}$	0,68453	$1,4 \cdot 10^5 \pm 4 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^5$

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der molaren Masse von Kolloiden stellt die statische Lichtstreuung dar. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.



### 3.2.4. Bestimmung der molaren Masse mittels statischer Lichtstreuung

Die Bestimmung der molaren Masse mit der Methode der statischen Lichtstreuung erfolgte mittels einer Konzentrationsreihe anhand eines Debye-Plots. Für die genauere Messung nach Zimm, bei der die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung sowie die Konzentration einbezogen wird, müssen die gemessenen Partikel deutlich größer als  $\lambda/20$  sein. Bei dem zur Verfügung stehenden roten Laser war dies nicht gegeben, sodass die Bestimmung über einen Debye-Plot gewählt wurde. Hierfür wurde zunächst das Brechungsindexinkrement  $\frac{dn}{dc_m}$  bestimmt. Die entsprechende Messung (Messung aus der Bachelorarbeit von Jonathan Dannenberg (M. Sc.) [149]) ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Es wurde ein Wert von  $\frac{dn}{dc_m} = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ l g}^{-1}$  erhalten. Wie in Abbildung 3.9 zu erkennen ist, weicht der erste Messpunkt stark ab, weswegen er in der Auswertung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt wurde.

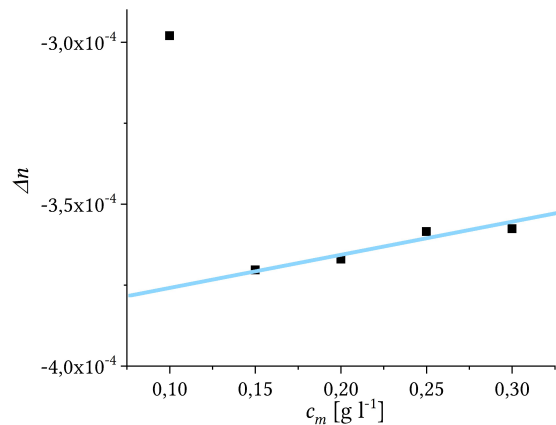


Abbildung 3.9.: Messwerte und Regression zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements der Magnetitnanopartikel (Daten Jonathan Dannenberg [149])

Generell bestand bei diesen Messungen das Problem, dass die Absorption der Probe mit zunehmender Konzentration einen starken Effekt auf die Messwerte nahm. Im Messbereich, in dem das zur Durchführung der SLS-Messungen verwendete Gerät sinnvolle Werte lieferte, traten bei Messung des Brechungsindexinkrements bereits Abweichungen von der linearen Form auf. Daher müssen die mittels statischer Lichtstreuung bestimmten Werte der molaren Masse mit Vorsicht betrachtet werden. In Abbildung 3.10 ist eine exemplarische Messung nach der Debye-Methode gezeigt.

Wie dort zu sehen ist, war die Qualität der Messungen häufig nicht ausreichend für quantitative Aussagen. Wie bei dem beispielhaft in Abbildung 3.10 dargestellten Graphen mussten bei vielen Messungen Messpunkte bei der Regression nicht berücksichtigt werden, da die

### 3. Ergebnisse und Diskussion zur Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel

Abweichungen zu stark waren. Auch hier besteht der Verdacht, dass durch die hohe Absorption der Partikel sowie den hohen Imaginärteil des Brechungsindex die Bestimmung der molaren Masse über Lichtstreuung nicht zuverlässig ist.

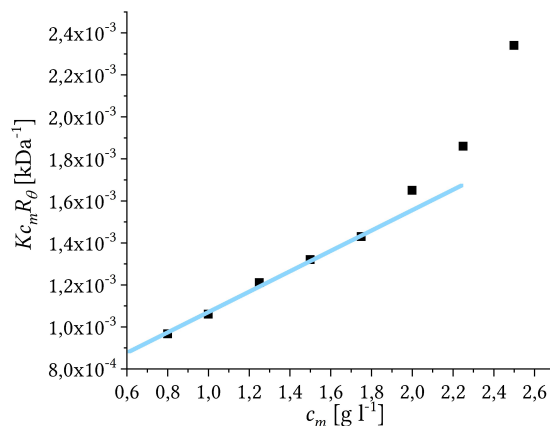


Abbildung 3.10.: Exemplarische SLS-Messung der Magnetitnanopartikel, die letzten 3 Messpunkte wurden nicht berücksichtigt (Daten Jonathan Dannenberg [149])

Mittels SLS-Messungen wurde eine molare Masse der Magnetitnanopartikel von

$$(2,26 \pm 0,15) \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$$

bestimmt. Dieser Wert liegt deutlich höher als die mit den übrigen Methoden ermittelten Massen. Allerdings ist in Anbetracht der Probleme bei dieser Messmethode ein recht nah an den übrigen Messwerten liegendes Ergebnis erhalten worden. Aufgrund der oben erwähnten Schwierigkeiten bei den Messungen kann von einer signifikanten Ungenauigkeit dieser Methode bei der Charakterisierung der verwendeten Magnetitnanopartikel ausgegangen werden. Bei Testmessungen mit Silika Ludox wurde eine deutlich bessere Qualität der Messergebnisse erhalten, was auf ein systematisches Problem bei SLS-Messungen der Magnetitnanopartikel hindeutet.

Im folgenden Abschnitt erfolgt nun eine Übersicht über alle erhaltenen Ergebnisse zur Charakterisierung der Nanopartikel.

### 3.3. Zusammenfassung zur Charakterisierung der magnetischen Nanopartikel

Durch die Kombination unterschiedlicher Methoden konnten verschiedene Eigenschaften der Nanopartikel bestimmt werden. Es handelt sich um kristalline Magnetitpartikel. Diese liegen in einer relativ engen Größenverteilung vor, wie mittels DLS gezeigt werden konnte. Weiterhin scheint keine signifikante Aggregation vorzuliegen, was für die spätere Verwendung zur Verkapselung und für die Charakterisierung an Grenzflächen wichtig ist. Das Hauptaugenmerk in diesem Kapitel lag auf der Bestimmung von Durchmesser und Masse der Partikel. Die Masse ist hierbei für die Korrelation der in diesem Kapitel bestimmten Größen mit den Messungen an Oberflächen notwendig. Hingegen ist ein geringer Partikeldurchmesser von unter 10 nm wichtig für die Stabilität der erhaltenen Ferrofluide und die magnetischen Eigenschaften.

Eine Übersicht der mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen mittleren Durchmesser und molaren Massen ist in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3.: Übersicht über die, mit den verschiedenen Methoden erhaltenen, Durchmesser und molaren Massen

Methode	$d_K$ [nm]	$d_{K+H}$ [nm]	$M_K$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$M_{K+H}$ [g mol <sup>-1</sup> ]
DLS	-	$6 \pm 1,5$	-	-
TEM	$4,0 \pm 0,9$	-	.	-
Pulverdiffraktion	5-6	-	-	-
AUZ	6,10	10,28	-	$6,10 \cdot 10^5$
Dichtemessung	-	-	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^5$	$(7 \pm 2) \cdot 10^5$
SLS	-	-	-	$(2,26 \pm 0,15) \cdot 10^6$
Berechnung	-	-	$1 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^5$

Aus dem Vergleich der in Tabelle 3.3 dargestellten Radien kann gefolgert werden, dass die mit verschiedenen Methoden bestimmten Durchmesser des Kerns recht ähnlich sind. Die Abweichung der TEM-Messungen liegt vermutlich in der vergleichsweise kleinen Stichprobe begründet. Weiterhin fällt auf, dass die mittels DLS erhaltenen Durchmesser in etwa denen des Kerns entsprechen. Das ist insofern verwunderlich, als dass mit dieser Methode eigentlich der hydrodynamische Durchmesser, also die Summe aus Kerndurchmesser, Tensidhülle und Solvathülle, bestimmt wird. Hier wären also höhere Werte zu erwarten gewesen. Allerdings

### 3. Ergebnisse und Diskussion zur Charakterisierung der verwendeten Nanopartikel

ist die Übereinstimmung mit den übrigen Methoden gut genug, um in diesem Spezialfall im Rahmen der Fehler eine Identität zwischen Kerndurchmesser und mittels DLS ermittelten hydrodynamischen Durchmessern anzunehmen. Eventuell kommt dieser Effekt durch eine Kombination aus den speziellen Streucharakteristiken der Partikel und die Rückrechnung der intensitätsgewichteten Verteilung in die anzahlgewichtete Verteilung (*number mean*) zustande. Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass die mittlere Kerngröße bei etwa 6 nm liegt. Hinzu kommt eine fest gebundene Tensidhülle, die den aus der analytischen Ultrazentrifugation erhaltenen Wert für den Gesamtdurchmesser gut erklären kann. Dies stimmt mit den FTIR-Studien, die eine Bindung zwischen Ölsäure und der Partikeloberfläche zeigen konnten, überein [148].

Bezüglich der molaren Masse wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der analytischen Ultrazentrifugation, der Dichtemessung sowie der Überschlagsrechnung über das Partikelvolumen erhalten. Diese Werte sind im Rahmen der Fehler gleich. Lediglich die Messungen mittels statischer Lichtstreuung lieferte ein etwas höheres Ergebnis. Da hier jedoch begründete Zweifel bezüglich der Anwendbarkeit der Methode bei diesem System bestehen, ist eine Abweichung nicht weiter verwunderlich. Somit kann die molare Masse der Partikel unter Übereinstimmung von drei Methoden auf  $6 \cdot 10^5$  bis  $7 \cdot 10^5$  g mol<sup>-1</sup> bestimmt werden. Diese wird in Kapitel 4 für die Berechnung des Flächenbedarfs der magnetischen Nanopartikel aus Langmuir-Isothermen benötigt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion zur Untersuchung magnetischer Nanopartikel an zweidimensionalen Grenzflächen

Die Charakterisierung des Verhaltens magnetischer Nanopartikel an Grenzflächen ermöglicht Einblicke in zweidimensionale Ordnungsphänomene dieser Partikel. Ein besonderer Effekt an Grenzflächen ist die Selbstorganisation der Partikel. Hierbei ist speziell die Erzeugung hochgeordneter 2D-Strukturen in Anbetracht von Anwendungen in Speichermedien interessant [100, 101, 154, 155]. Weiterhin können Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln gewonnen werden.

Die Filmbildung erfolgte durch das Aufspreiten dieser Partikel auf fluide Subphasen und Kompression mit Hilfe eines Langmuirtrogs. Hierbei wurden diverse Messmethoden angewendet. Neben Informationen über den Oberflächendruck wurde ebenfalls das Oberflächenpotential vermessen und mit bildgebenden Methoden wie der Brewsterwinkelmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie korreliert. Weiterhin wurde der laterale Aufbau der Schicht mittels Röntgenreflektivitätsmessungen in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Experimentelle Physik I der Technischen Universität Dortmund untersucht.

### 4.1. Verhalten magnetischer Nanopartikel an zweidimensionalen Grenzflächen

Für die Untersuchung magnetischer Nanopartikel an Grenzflächen soll zunächst auf den Verlauf von Isothermen dieser Partikel eingegangen werden. Da die molare Masse der Nanopartikel im Rahmen dieser Arbeit ermittelt werden konnte, kann eine Umrechnung der Trogfläche auf die mittlere Fläche pro Partikel (*MPA*, *mean particle area*) erfolgen, was bis jetzt nur vereinzelt und mit fraglichem Erfolg beschrieben wurde. Die einzige dem Autor bekannte Veröffentlichung bei der die Fläche pro Partikel einer Isothermen von Nanopartikeln angegeben wurde [101], lässt keinen Zusammenhang zwischen Partikelgröße (11 nm) und minimaler Fläche pro Partikel (aus Abbildung 1 in [101] geschätzt auf  $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ ) erkennen. Die Fläche eines Kreises mit einem Durchmesser von 11 nm beträgt etwa  $95 \text{ nm}^2$ ,

#### 4. Ergebnisse und Diskussion: Untersuchung magnetischer Nanopartikel an 2D-Grenzflächen

also  $9,5 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$ . Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Zusammenhang zwischen Partikelradius aus 3D-Messungen und der mittleren Fläche pro Partikel erfolgen.

Zunächst wird jedoch an einem Beispiel eine typische Isotherme der verwendeten Nanopartikel gezeigt. Wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist, ist der Verlauf des Oberflächendrucks  $\Pi$  bei der Isothermen kontinuierlich ohne Ausbildung von Plateauregionen und damit ohne klassische Zweiphasengebiete. Dies ist typisch für magnetische Nanopartikel an Grenzflächen [100, 101].

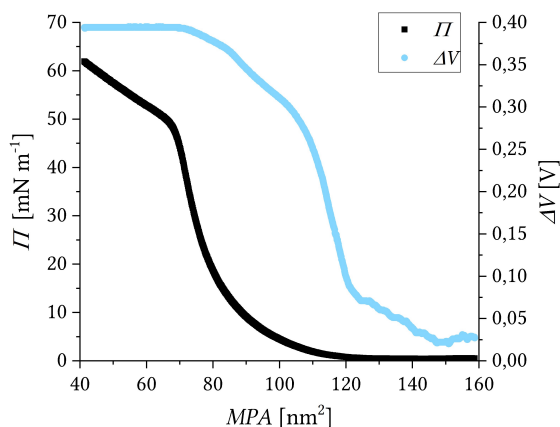


Abbildung 4.1.: Repräsentative  $\Pi/A$ -Isotherme der Magnetitnanopartikel an der Luft-Wasser Grenzfläche mit Darstellung des Oberflächenpotentials

Ebenfalls ist kein klassischer Kollapspunkt mit einem Abfall des Oberflächendrucks zu beobachten. Beide Besonderheiten im Vergleich zu Tensiden könnten aus der Tatsache, dass es sich, vereinfacht betrachtet, um Kugeln an der Oberfläche handelt, resultieren. Diese könnten sich bei maximaler Kompression ohne große weitere Kraftaufwendung übereinanderschieben. Das Ausbleiben eines Zweiphasengebiets deutet ebenfalls auf ein Verhalten analog zu harten Kugeln auf der Grenzfläche hin. Literaturbekannt ist ein Modell, dass Isothermen über Gummischeiben auf Oberflächen anzunähern versucht [72, 156]. Hierbei werden deutlich steilere Isothermen erhalten als bei Tensiden, es erfolgt ein exponentieller Anstieg [156]. Der bei den Nanopartikeln beobachtete Isothermenverlauf liegt zwischen den Extremwerten des Gummischeibenmodells und einer Tensidisotherme. Somit ist zu vermuten, dass die Kombination von Nanopartikeln mit Tensiden zu einer Mischform der erwarteten Isothermen beiträgt.

Bezüglich des in Abbildung 4.1 ebenfalls dargestellten Oberflächenpotentials  $\Delta V$  ist zu beobachten, dass das Potential vor dem Oberflächendruck ansteigt. Diese Methode scheint somit empfindlicher auf geringe Änderungen der Partikeldichte an der Oberfläche zu reagieren. Ebenfalls ist zu beobachten, dass das Oberflächenpotential gegen Ende der Messung konstant bleibt. Der Punkt der Stagnation des Oberflächenpotentials korreliert gut mit der

#### 4.1. Verhalten magnetischer Nanopartikel an zweidimensionalen Grenzflächen

Abflachung der Kurve des Oberflächendrucks. Bezüglich des Absolutwerts ist der Vergleich mit Tensiden interessant. Für die meisten Langmuirschichten von Tensiden werden Oberflächenpotentiale von 450-600 mV erreicht [157–159]. Bei Verwendung fluorierter Tenside sind ebenfalls negative Werte möglich [158]. Ein zu dem hier verwendeten ähnliches System aus Nanopartikeln und Tensiden zeigte einen ähnlichen Verlauf des Oberflächenpotentials mit einem Plateauwert von etwa 320 mV ohne große Änderungen des Werts für einen reinen Tensidfilm [160]. Allerdings adsorbierten hier die Partikel aus der Subphase. Ihre Eigenschaften sind somit schon teilweise im Nullwert einbezogen, da auch hier immer relativ zum Ausgangswert gemessen wird. Im Gegensatz hierzu wird in dieser Arbeit ein unlöslicher Film aufgespreitet. Da sich die Potentiale durch Mischung von Tensiden unterschiedlicher Eigenschaften beeinflussen lassen [158], wäre es möglich, dass die Effekte von Ölsäure, Oleylamin und der Nanopartikel in unterschiedliche Richtungen wirken und deswegen, entgegen der Erwartung, in Bezug auf das Oberflächenpotential kein signifikanter Unterschied zu reinen Tensidfilmen gemessen werden kann. Hierzu muss der Einfluss der Einzelkomponenten beurteilt werden. Die Isothermen reiner Ölsäure und reinem Oleylamin sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

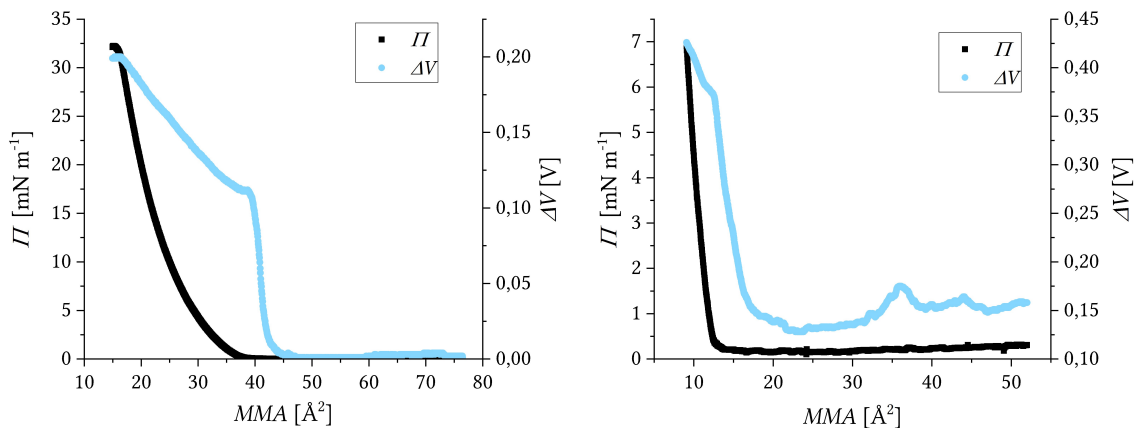


Abbildung 4.2.:  $\Pi/A$ -Isothermen sowie Oberflächenpotential von Ölsäure (links), Oleylamin (rechts) (Daten Lisa Heck [161])

Wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist, werden für Ölsäure und Oleylamin deutlich unterschiedliche Oberflächenpotentiale und maximale Drücke vor dem Kollaspunkt erreicht. Allerdings ist bei beiden Tensiden ein niedrigerer maximaler Druck im Vergleich zu den Nanopartikeln zu beobachten. Bezüglich des Potentials kann festgestellt werden, dass bei Ölsäure ein deutlich niedrigerer Wert am Kollaspunkt als für die Nanopartikelisothermen gemessen wurde. Bei Oleylamin werden ähnliche Werte, aber dafür ein deutlich unterschiedlicher Kurvenverlauf beobachtet. Da in der aufgespreiteten Nanopartikeldispersion beide Tenside vorhanden sind, wurde ebenfalls eine Mischung der beiden Tenside untersucht.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion: Untersuchung magnetischer Nanopartikel an 2D-Grenzflächen

In Abbildung 4.3 ist der Isothermenverlauf eines 1:1-Gemischs aus Ölsäure und Oleylamin dargestellt.

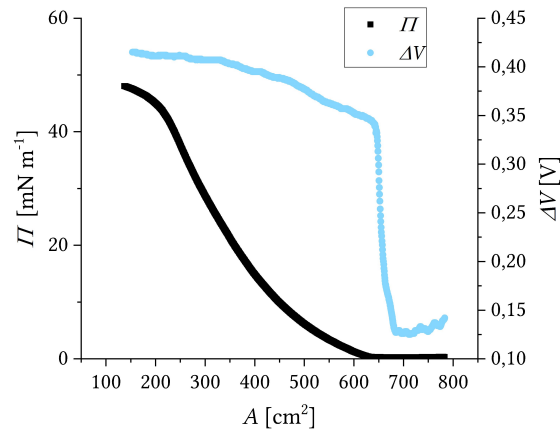


Abbildung 4.3.:  $\Pi/A$ -Isotherme sowie Oberflächenpotential eines 1:1-Gemischs aus Ölsäure und Oleylamin (Daten Lisa Heck [161])

Das Gemisch verhält sich deutlich anders als seine Einzelkomponenten. Der Kurvenverlauf ist ebenfalls frei von Zweiphasengebieten. Es ist eine deutlich geringere Steigung und ein signifikant früher ansteigendes Oberflächenpotential mit einer sehr steilen Steigung zu beobachten. Der Absolutwert des Oberflächenpotentials entspricht hierbei dem der Nanopartikelschicht. Der Kollapsunkt befindet sich ebenfalls in einem ähnlichen Größenbereich des Oberflächendrucks. Auch wenn der Einfluss der einzelnen Tenside auf die Gesamtietherme mit den hier verwendeten Methoden nicht aufgeklärt werden konnte, kann dennoch ein Vergleich zu der Isotherme der Nanopartikel gezogen werden. Es kann festgestellt werden, dass die Tenside starken Einfluss auf den Verlauf der Isotherme und auf das Oberflächenpotential nehmen. Im Vergleich zwischen Isothermen der Tensidgemische mit und ohne Nanopartikel verändert sich bei Vorhandensein der Nanopartikel besonders der Kurvenverlauf des Oberflächenpotentials. Die Steigung ist geringer und korreliert besser mit den  $\Pi/A$ -Isothermen. Besonders die Ausbildung eines Plateaus am Kollapsunkt ist auffällig. Da im Vergleich zum Tensidgemisch keine höheren Absolutwerte erhalten wurden, deutet dieses Plateau auf eine konstante Tensidkonzentration an der Oberfläche nach Bruch des Films hin. Dies würde bedeuten, dass sich unter Umständen auf einer Tensidschicht Partikelaggregate bilden. Die Partikel selbst scheinen keinen großen Einfluss auf das Oberflächenpotential auszuüben, obwohl Metalloxide, besonders in wässrigen Medien, häufig Oberflächenladungen aufweisen [162]. Allerdings sind die verwendeten Partikel in Öl dispergierbar und über Komplexbindungen mit der Ölsäure verbunden. Unter Umständen wurden die Oberflächenladungen bereits durch die Reaktion mit Ölsäure neutralisiert. In Bezug auf die Messungen der Nanopartikelschichten sei an dieser Stelle bereits kurz erwähnt, dass die Ergebnisse der  $\Pi/A$ -Isothermen



#### 4.1. Verhalten magnetischer Nanopartikel an zweidimensionalen Grenzflächen

von Messung zu Messung recht stark schwanken. Eine genauere Diskussion erfolgt in Abschnitt 4.2 zusammen mit dem Einfluss der Tensidentfernung.

Um eine weitere Interpretation der Isotherme zu ermöglichen, sind Informationen über die Oberflächeneigenschaften notwendig. Um dies zu ermöglichen, wurden BAM- und TEM-Aufnahmen angefertigt. Zunächst wurden Messungen mittels Brewsterwinkelmikroskopie durchgeführt, um Informationen über die großflächige Oberflächenverteilung der Magnetitnanopartikel an unterschiedlichen Punkten der Isotherme zu erhalten.

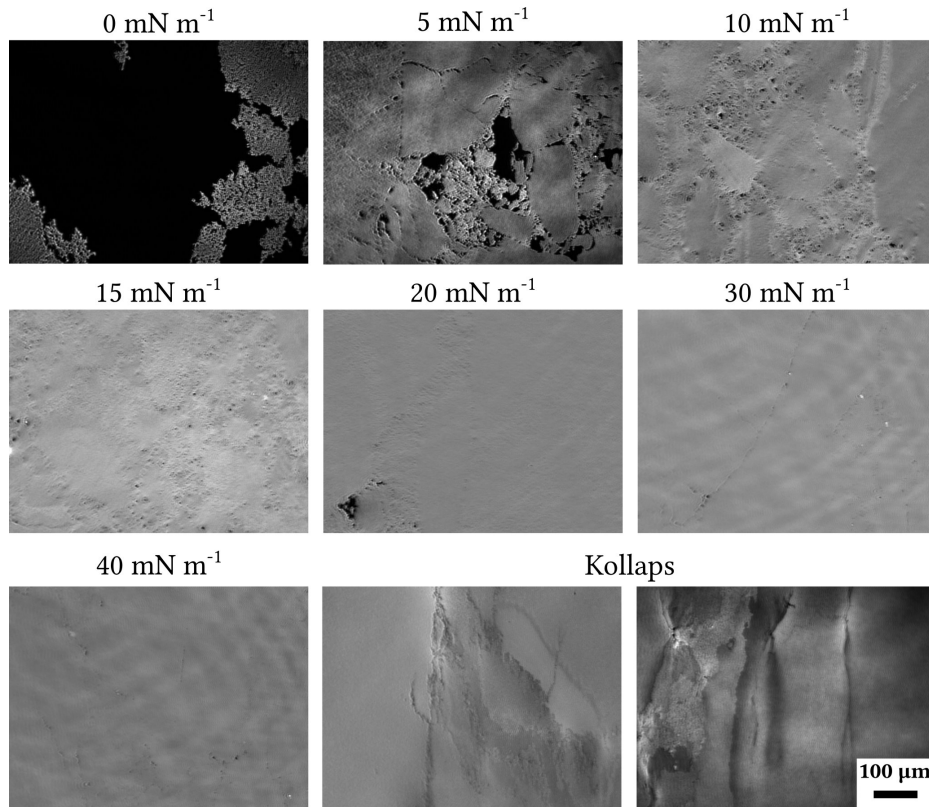


Abbildung 4.4.: Vergleich repräsentativer BAM-Aufnahmen in Abhängigkeit des Oberflächendrucks

In Abbildung 4.4 sind repräsentative Aufnahmen für unterschiedliche Oberflächendrücke dargestellt. Hierbei ist es wichtig zu erwähnen, dass die Oberfläche besonders bei niedrigen Drücken unterhalb von 2 mN m<sup>-1</sup> von sich schnell bewegenden Schollen bedeckt ist, die von dunklen Bereichen umgeben sind. Die in den Abbildungen schwarz erscheinenden Flächen sind von expandierten Phasen bedeckt, die den Brechungsindex nicht ausreichend stark ändern um Licht zu reflektieren. Besonders in diesen Bildern ist zu erkennen, dass die Schollen aus rundlichen 2D-Aggregaten zu bestehen scheinen. Diese könnten als Artefakt der Spreitung auf der Oberfläche entstehen. Anfangs liegen die dispergierten Partikel gleichmäßig verteilt im Spreitungshilfsmittel vor. Mit Verdampfen des Lösungsmittels reißt der Film und

#### 4. Ergebnisse und Diskussion: Untersuchung magnetischer Nanopartikel an 2D-Grenzflächen

es bilden sich kleine Tröpfchen, die sich immer weiter zusammenziehen. Hierdurch könnte der Effekt auftreten, dass die lipophilen Partikel mit dem Schrumpfen des Tröpfchens immer weiter zusammengeschoben werden, sodass sich kleine, elliptische bis runde 2D-Aggregate an der Grenzfläche bilden, aus denen sich die Schollen zusammenlagern. Durch die hohe Dynamik der Oberfläche unterscheiden sich die in diesem Druckbereich aufgenommenen Bilder von Messung zu Messung stark.

Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, verringern sich, wie erwartet, die nicht von Schollen bedeckten Bereiche mit sinkender zur Verfügung stehender Fläche und zunehmendem Oberflächendruck. Zu erkennen ist ebenfalls eine inhomogene Strukturierung innerhalb der Schollen. Bei  $10 \text{ mN m}^{-1}$  ist die Schicht im Wesentlichen bis auf kleinere Löcher geschlossen, auch wenn vereinzelt noch größere dunkle Flächen beobachtet werden konnten. Die Schicht wird bei weiterer Kompression immer homogener und heller. Eine Besonderheit aufgrund der stark reflektierenden Partikel soll an dieser Stelle ebenfalls erwähnt werden. Bei der Kompression konnte keine einheitliche Einstellung für die Belichtungszeit (*exposure*, geräteinterne Einheit) gewählt werden. Diese musste typischerweise bei  $12 \text{ mN m}^{-1}$  von 6000 auf 4000 und oberhalb von  $25 \text{ mN m}^{-1}$  auf 3000 gesenkt werden, da sonst einzelne Bereiche zu hell wurden. Somit können aus der Helligkeit der Bilder keinerlei Schlüsse gezogen werden. Die Empfindlichkeit in Bezug auf die Schichtdicke ist bei der Brewsterwinkelmikroskopie extrem hoch, steigende Helligkeit bedeutet eine Dickenzunahme der Schicht. Bei Isothermen von Tensiden deuten derartig starke Helligkeitsänderungen meist auf einen Filmkollaps hin. Allerdings liegen hier deutlich größere Strukturen vor, die durch ihre metallischen Eigenschaften ebenfalls einen starken Brechungsindexunterschied zu Wasser aufweisen. Weiterhin können durch das komplexe System aus Tensiden und Partikeln Effekte wie etwa ein Übereinanderschieben der Partikel auf eine Tensidschicht auftreten. Der Verdacht, dass der Filmkollaps später erfolgt, bestätigt sich durch die BAM-Aufnahmen jenseits des Knickpunkts in der Isotherme, der zu einem Abflachen der Isotherme führt. Oberhalb dieses Punkts können eindeutig dreidimensionale Strukturen mit Rissen und Erhebungen erkannt werden. Ein ähnlicher Kurvenverlauf inklusive Kollapspunkt wurde für tensidstabilisierte Magnetitnanopartikel bereits beobachtet [100]. Auch wenn andere Tenside verwendet wurden, kann dennoch aus der starken Ähnlichkeit der Isothermen sowie den BAM-Aufnahmen gefolgert werden, dass auch bei den in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikeln der Kollaps am Punkt des Abflachens der Steigung auftritt.

An dieser Stelle sei auf eine weitere Besonderheit des verwendeten Brewsterwinkelmikroskops hingewiesen. Die Software beinhaltet die Möglichkeit zu Hintergrundkorrektur der Bilder. Hierfür werden über 100 Bilder die Helligkeitsanteile, die sich nicht verändern, herausgerechnet. Dies bietet den Vorteil, dass klar zwischen Interferenzmustern und anderen

#### 4.1. Verhalten magnetischer Nanopartikel an zweidimensionalen Grenzflächen

Störungen und dem eigentlichen Messbild unterschieden werden kann. Dieses ist kontinuierlich in Bewegung. Für geringe Drücke und hohen Anteil an expandierten Flächen wurde die Hintergrundkorrektur nicht eingesetzt, da es aufgrund der starken Kontraste zu Artefakten kam. In Abbildung 4.5 ist der Vergleich eines Rohbildes mit einem hintergrundkorrigierten Bild gezeigt.

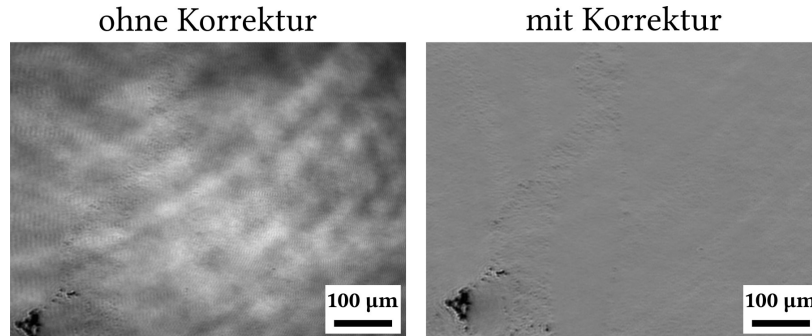


Abbildung 4.5.: Effekt der Hintergrundkorrektur auf eine BAM-Aufnahme

Dort ist deutlich das dunkle Interferenzmuster des Lasers zu sehen, unter diesem sich die Strukturen in stehenden Bildern nur erahnen lassen. Deswegen werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausschließlich hintergrundkorrigierte Brewsterwinkelmikroskopieaufnahmen gezeigt. Zur Übersicht sind die unkorrigierten Bilder zu allen in Abbildung 4.4 gezeigten hintergrundkorrigierten Aufnahmen im Anhang auf Seite 173 aufgeführt.

Zusätzlich erfolgte eine Charakterisierung der erhaltenen Filme über TEM-Aufnahmen eines auf TEM-*Grids* transferierten Films. TEM bietet im Gegensatz zu BAM-Aufnahmen die Möglichkeit, durch die höhere Auflösung die Struktur der Partikel darstellen zu können. Somit können weitere Informationen über den Schichtaufbau durch Langmuir-Blodgett-Transfers der Schicht auf TEM-*Grids* gewonnen werden [100]. Das genaue, hierfür verwendete, Verfahren ist im Experimenterteil (Abschnitt 2.3.2, Seite 56) beschrieben. In Abbildung 4.6 sind TEM-Aufnahmen für verschiedene Oberflächendrücke gezeigt.

Wie bei Betrachtung der TEM-Aufnahmen in der ersten Zeile mit geringerer Vergrößerung erkannt werden kann, liegen bereits bei einem Oberflächendruck von  $5 \text{ mN m}^{-1}$  teilweise dunklere Bereiche, die Multischichten darstellen, vor. In Kombination mit den übrigen Analysemethoden kann geschlossen werden, dass es sich hierbei vermutlich um durch den Transfer auf einen festen Träger entstandene Artefakte handelt. Dieser Effekt nimmt mit zunehmendem Oberflächendruck zu. Allerdings sind auch immer Bereiche mit einer Monoschicht aus magnetischen Nanopartikeln zu erkennen, Aggregate im eigentlichen Sinne waren nicht zu sehen. Bei Untersuchungen eines ähnlichen Systems mit einer analogen Technik traten derartige Probleme nicht auf [100].

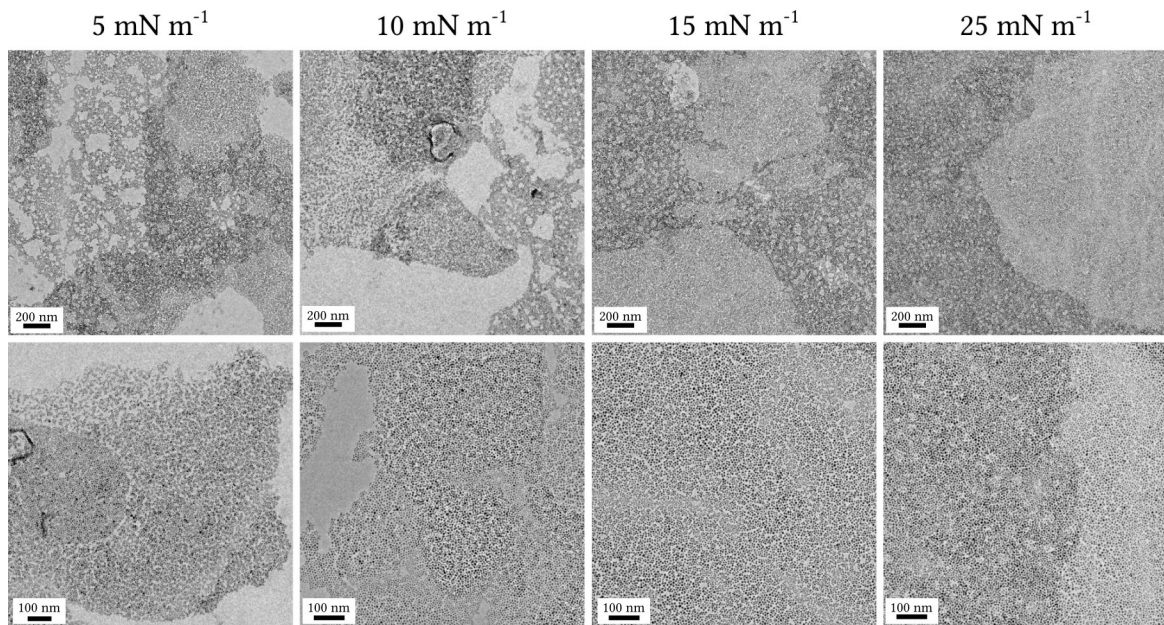


Abbildung 4.6.: TEM-Aufnahmen bei zwei Vergrößerungsstufen in Abhängigkeit des Oberflächendrucks (Teile dieser Abbildung sind bereits im Rahmen der Masterarbeit des Autors [163] entstanden)

Hieraus sowie aus den BAM-Aufnahmen kann geschlossen werden, dass der Kollaps erst am Punkt der Abflachung der Isotherme erfolgt. Eine weitere Korrelation mit Röntgenreflektivitätsmessungen erfolgt im nächsten Abschnitt zusammen mit der Beschreibung des Einflusses der freien Tenside. Weiterhin sind in Abbildung 4.6 für die Oberflächendrücke  $\Pi = 5$  und  $10 \text{ mN m}^{-1}$  als hellgraue Flächen ohne weitere Strukturierung erkennbare Bereiche ohne Nanopartikelbedeckung erkennbar. Dies korreliert gut mit den Ergebnissen der BAM-Aufnahmen, in denen die großen expandierten Bereiche mit zunehmender Kompression verschwanden. Eine Darstellung expandierter Bereiche mittels TEM, die sich in einer verminderten Partikeldichte pro Fläche äußern sollte, ist vermutlich aufgrund einer Zusammenlagerung der Nanopartikel beim Transfer der Schichten nicht möglich.

## 4.2. Einfluss der Entfernung der freien Tenside

Wie bereits in vorigen Abschnitt erwähnt wurde, soll eine Korrelation der minimalen Fläche pro Partikel mit dem aus 3D-Messungen erhaltenen Partikelradius erfolgen. Da die bis zu diesem Punkt besprochenen Partikel neben fest an die Oberfläche gebundenen Tensiden ebenfalls freie Tenside enthalten, wurden Versuche unternommen, diese zu entfernen. Das hierfür verwendete Verfahren ist im Experimentaltel auf Seite 57 beschrieben. Hierfür wurde

ein Teil des regulären Aufreinigungsverfahrens der Nanopartikel nach der Synthese verwendet. Diese werden mit Ethanol gefällt, während die Löslichkeit freier Tenside in Ethanol gut ist. Somit kann über Zusatz von Ethanol eine graduelle Entfernung der nicht gebundenen Tenside vorgenommen werden.

Für die Interpretation der  $\Pi/A$  Isothermen ist es überaus wichtig, Informationen über die Stabilität der Partikel in Abhängigkeit der Fällungsschritte zu erhalten. Deswegen wurden zuerst Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung vorgenommen. Die Ergebnisse, also der mittlere Durchmesser und Polydispersitätsindex  $PDI$  sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

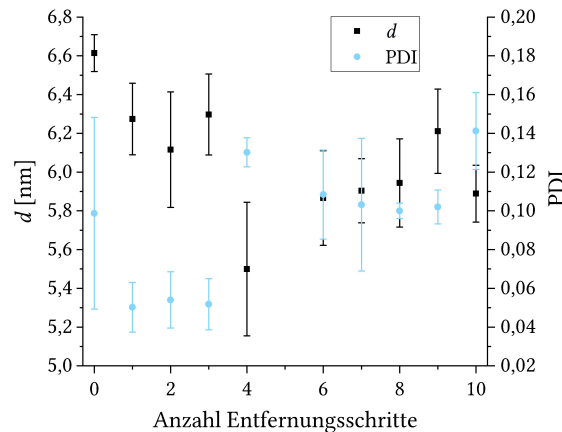


Abbildung 4.7.: Größe und  $PDI$  der Magnetitpartikel in Abhängigkeit der Anzahl der Schritte zur Entfernung der freien Tenside

Wie in Abbildung 4.7 gezeigt ist, schwankt der mittlere hydrodynamische Durchmesser der Partikel nur schwach in Abhängigkeit der Tensidentfernungsschritte. Es kann lediglich ein leichter Abfall des mittleren Durchmessers bei Beginn der Entfernung festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel nicht destabilisiert werden und somit noch fest gebundene Tenside die Aggregation verhindern. Bezüglich des  $PDI$  kann ebenfalls nur eine geringe Erhöhung mit zunehmender Tensidentfernung festgestellt werden. Somit bleiben die Partikel trotz Entfernung der freien Tenside stabil. Allerdings wurden bei mehr als sieben Schritten zur Tensidentfernung Probleme bei der Löslichkeit der Partikel beobachtet. Diese ließen sich nach der Fällung nur unter Zuhilfenahme von Ultraschall wieder in Lösung bringen. Dies deutet darauf hin, dass eine gewisse Anzahl freier Tenside benötigt wird, um das Redispersieren zu ermöglichen. Generell ist die Fähigkeit der Partikel, getrocknet und redispersiert werden zu können, unüblich. Die meisten Nanopartikel sind nur in Lösung stabil und bilden beim Eintrocknen Aggregate, die sich beim Redispersieren nicht oder nur teilweise wieder auflösen. Die besondere Stabilität der hier verwendeten Partikel beruht wahrscheinlich auf der Komplexbindung der Ölsäure an die Partikeloberfläche. Die

#### 4. Ergebnisse und Diskussion: Untersuchung magnetischer Nanopartikel an 2D-Grenzflächen

Beobachtung, dass ein Rest freier Tenside für die Redispergierbarkeit notwendig ist, ist auf den ersten Blick ungewöhnlich. Möglicherweise erhöhen die freien Tenside den Interpartikelabstand im trockenen Zustand, sodass der zum Auftreten anziehender Wechselwirkungen, wie beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte, notwendige Abstand nicht erreicht wird, bzw. die Kräfte so gering sind, dass sie durch die thermische Bewegung der Partikel überwunden werden können. Nach Redispergierung von Partikeln mit zu wenig freien Tensiden für eine direkte Redispergierung können die Aggregate jedoch über Ultraschall wieder aufgebrochen werden, da kein Einfluss des Tensidgehalts auf den mittleren Durchmesser erhalten werden konnte. Dies spricht ebenfalls für relativ schwache Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in den gebildeten Aggregaten.

Da festgestellt wurde, dass die freien Tenside ohne Einfluss auf die Partikelgröße und somit ohne Aggregation der Partikel erfolgen konnte, wurde nun der Einfluss auf  $\Pi/A$ -Isothermen untersucht. Hierbei kann nun, da der Kollapsunkt des Films bekannt ist, die minimale mittlere Fläche pro Partikel vor dem Kollaps bestimmt werden. Hierbei wird eine Regression der größten Steigung der Kurve vor dem Kollaps vorgenommen und der Schnitt mit der  $x$ -Achse bestimmt. In Abbildung 4.8 ist beispielhaft eine solche Regression dargestellt.

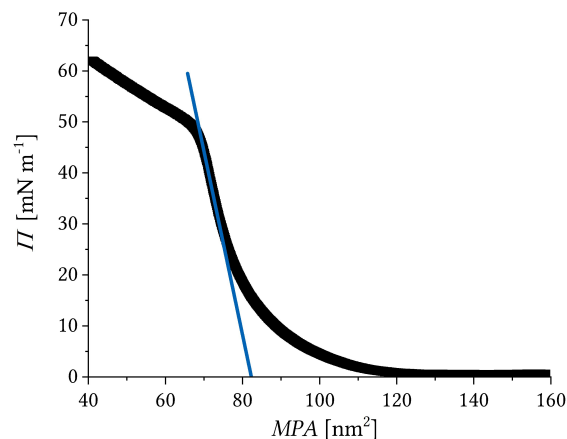


Abbildung 4.8.: Regression zur Bestimmung der minimalen Fläche pro Partikel

Die hier gezeigten Ergebnisse sind größtenteils aus der Arbeit von Lisa Heck (M. Sc.) [161] entnommen. Die Synthese der Nanopartikel sowie die Entfernung der Tenside erfolgten hierbei durch den Autor. Kurze Zeit nach dieser Arbeit konnte eine der zur Synthese der Nanopartikel benötigten Basischemikalien, 1,2-Hexadecandiol, nur noch verunreinigt erworben werden. Trotz intensiven Aufreinigungsversuchen konnten die auf Verunreinigungen extrem empfindlich reagierenden Isothermen der Bachelorarbeit von Lisa Heck nicht reproduziert werden.

In Abbildung 4.9 sind repräsentative  $\Pi/A$ -Isothermen sowie der Verlauf des Oberflächenpotentials für jeden Entfernungsschritt gezeigt. Diese sind in der Legende mit der Anzahl der Entfernungsschritte der freien Tenside sowie einem „w“ gekennzeichnet, das für das „Waschen“ der Partikel steht.

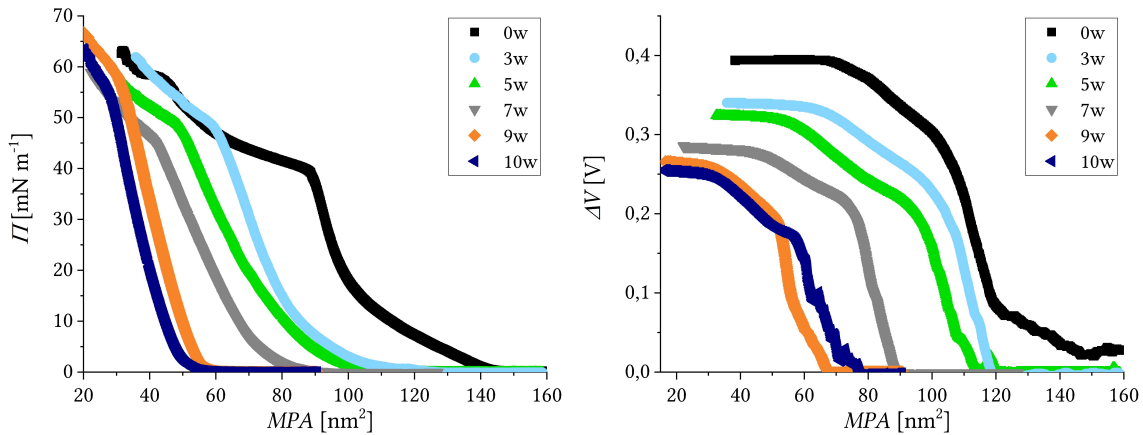


Abbildung 4.9.: Verlauf des Oberflächendrucks und -potentials magnetischer Nanopartikelfilme in Abhängigkeit der Entfernung der freien Tenside (Rohdaten Lisa Heck [161])

Wie in Abbildung 4.9 zu erkennen ist, kann eine Verschiebung der Kurven zu niedrigeren Flächen mit zunehmender Anzahl der Tensidentfernungsschritte beobachtet werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Kurven für 9 und 10 mal gewaschene Partikel deutlich steiler sind und höhere Filmdrücke am Kollapspunkt aufweisen. Bezüglich des Oberflächenpotentials ist eine kontinuierliche Abnahme des Plateauwerts nach dem Kollapspunkt zu beobachten, der für eine Entfernung der Tenside spricht. Um einen besseren Eindruck von der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erhalten, sind in Tabelle 4.1 die Mittelwerte für die minimale Fläche pro Partikel sowie den Plateauwert des Oberflächenpotentials inklusive Standardabweichung aufgeführt.

Beim Vergleich der Mittelwerte der minimalen Fläche pro Partikel fallen zunächst die großen Abweichungen der Messungen untereinander für Nanopartikel, bei denen keine freien Tenside entfernt wurden, auf. Dieser Effekt zeigte sich grundsätzlich bei diesem System. Sobald die freien Tenside durch Waschschritte partiell entfernt wurden, nahmen die Fehler deutlich ab. Dies, sowie die Tatsache, dass der Mittelwert der Ausgangspartikel geringer ist als der der dreifach gefällten Partikel, deuten darauf hin, dass sich die Tenside sowohl zwischen den Nanopartikeln, als auch unter oder über ihnen anordnen können. Der Wert für die Ausgangspartikel ohne jegliche Tensidentfernung stellt somit wahrscheinlich ein Artefakt dar und müsste größer sein. Es ist prinzipiell zu beobachten, dass die mittlere minimale Fläche pro Partikel mit zunehmender Anzahl der Fällungen, mit Ausnahme der ersten Stufe, kontinuierlich sinkt. Dies entspricht insoweit den Erwartungen, als dass die Anzahl von zusätzlich

Tabelle 4.1.: Vergleich der mittleren Fläche pro Partikel ( $MPA$ ) sowie des Plateauwerts des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Anzahl der Schritte zur Entfernung der freien Tenside (Rohdaten Lisa Heck [161])

Entfernungsschritt	$MPA$ [ $\text{nm}^2$ ]	$\Delta V$ [V]
0w	$78 \pm 17$	$0,40 \pm 0,03$
3w	$86 \pm 4$	$0,34 \pm 0,01$
5w	$80 \pm 4$	$0,32 \pm 0,01$
7w	$71 \pm 4$	$0,287 \pm 0,003$
9w	$49 \pm 2$	$0,262 \pm 0,004$
10w	$46 \pm 1$	$0,258 \pm 0,002$

auf der Oberfläche befindlichen Molekülen durch das Waschen reduziert werden sollte. Wird ein Durchmesser inklusive Hülle von 10 nm angenommen, wird ein theoretischer Wert für die mittlere Fläche pro Partikel von etwa  $79 \text{ nm}^2$  erreicht. Bei einer ausschließlichen Betrachtung des Kerns wird ein theoretischer Wert von  $30 \text{ nm}^2$  erwartet. Bei zweidimensionaler Anordnung muss nun weiterhin noch ein Packungseffekt berücksichtigt werden, da bei annähernd kugelförmigen Partikeln nicht die gesamte Oberfläche lückenlos bedeckt sein kann. Da sich in den TEM-Aufnahmen eine grob hexagonal dichteste Packung andeutet, wurde mit dieser die in zwei Dimensionen notwendige Fläche berechnet. Der Bedeckungsgrad bei hexagonal dichtester Packung liegt bei 90,7% der Fläche. In Tabelle 4.2 ist der Vergleich zwischen experimentellen sowie unter Einbeziehung der Gitterpackung umgerechneten experimentellen Werten  $MPA_{\text{red}}$  gezeigt.

Tabelle 4.2.: Vergleich der Mittelwerte der mittleren Fläche pro Partikel ( $MPA$ ) sowie der reduzierten Fläche pro Partikel unter Einbeziehung der Packungsdichte

Entfernungsschritt	$MPA$ [ $\text{nm}^2$ ]	$MPA_{\text{red}}$ [ $\text{nm}^2$ ]
0w	78	71
3w	86	78
5w	80	73
7w	71	64
9w	49	44
10w	46	42



Werden nun die in Tabelle 4.2 dargestellten, um den Faktor für die hexagonal dichteste Packung reduzierten, mittleren Flächen pro Partikel verglichen, kann festgestellt werden, dass die theoretischen Fläche mit  $79 \text{ nm}^2$  für Kern plus Hülle im Rahmen der ermittelten Werte liegt. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass es sich bei der mit einbezogenen Tensidhülle nicht um ein starres System handelt. Es ist zu vermuten, dass die flexiblen Ketten bis zu einem gewissen Grad bei entsprechenden Oberflächendrücken aus der Kompressions Ebene gedrückt werden. Die theoretische Fläche von  $30 \text{ nm}^2$  für den reinen Kerndurchmesser wird jedoch nicht erreicht, was für eine feste Bindung einiger Tenside an die Partikeloberfläche spricht. Dies stimmt, wie bereits mehrere Beobachtungen zum Verhalten der Partikel, mit der mittels FTIR-Absorptionsmessungen bestimmten Bindung der Ölsäure an die Partikeloberfläche überein [148]. Eine genauere Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt unter Einbeziehung der übrigen Analysemethoden in der Zusammenfassung zu diesem Kapitel in Abschnitt 4.3.

Um weitere Informationen über die Filme zu erhalten, wurden BAM-Aufnahmen bei verschiedenen Oberflächendrücken in Abhängigkeit der Fällungsschritte aufgenommen. Die erhaltenen Bilder sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

Wie dort zu sehen ist, ist mit zunehmender Entfernung der Tenside eine Änderung der Filmstruktur zu erkennen. Die Oberfläche der Schollen wird inhomogener mit unterschiedlichen Helligkeiten. Das bei siebenfach gewaschenen Partikeln beobachtete Auftreten von helleren Bereichen nimmt bei weiterer Entfernung der Tenside zu. Wie bereits erwähnt kam es bei mehr als siebenfach gewaschenen Partikeln zu Problemen bei der Löslichkeit der Partikel, die auf eine zu starke Entfernung der Tenside hindeuten. Hierbei ist der Vergleich mit der DLS-Messung interessant. Dort wurde, nach Anwendung von Ultraschall, keine Aggregatbildung festgestellt. Die Probleme beim Dispergieren deuten jedoch stark auf das Vorhandensein von Aggregaten. Beim Spreiten bzw. durch das Verdampfen des Lösungsmittels nach dem Spreitungsvorgang kommt es wieder zum engen Kontakt zwischen den Partikeln, was zu Aggregatbildung auf der Oberfläche führen kann. Da dort keine weiteren Maßnahmen zur Separierung der Partikel getroffen werden konnten, können die sehr hellen Strukturen in den BAM-Aufnahmen eventuell durch Aggregate erklärt werden. Diese treten jedoch bereits deutlich unterhalb der Schwelle, bei der Probleme bei der Löslichkeit beobachtet wurden, auf.

4. Ergebnisse und Diskussion: Untersuchung magnetischer Nanopartikel an 2D-Grenzflächen

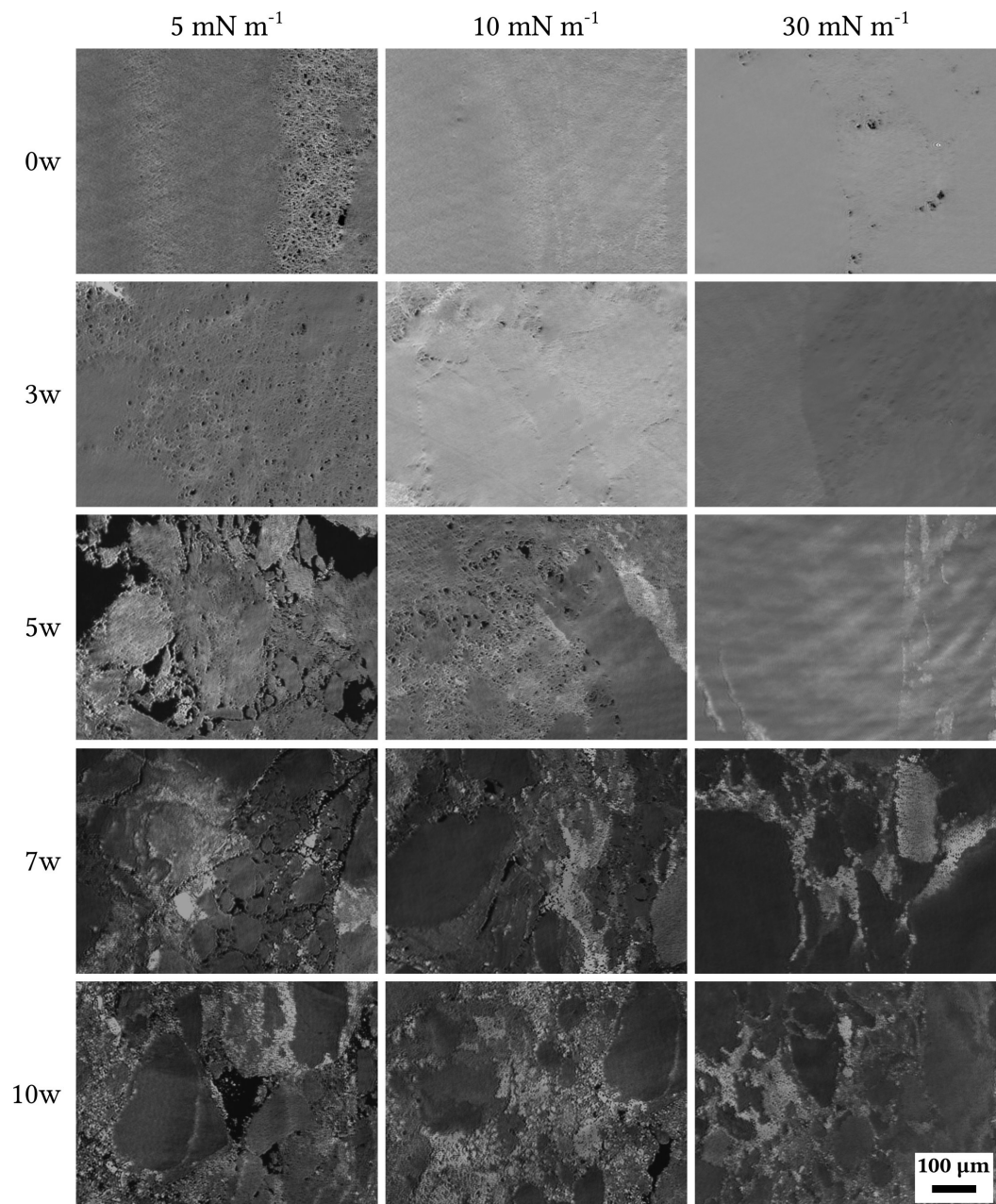


Abbildung 4.10.: Erhaltene BAM-Bilder für verschiedene Oberflächendrücke in Abhängigkeit der Anzahl der Tensidentfernungsschritte (enthält neben eigenen Aufnahmen Bilder aus der Bachelorarbeit von Lisa Heck [161])

Um weitere Informationen über die Nanopartikelschicht an der Oberfläche zu erhalten, wurden TEM-Aufnahmen der transferierten Schicht angefertigt. Die Aufnahmen sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

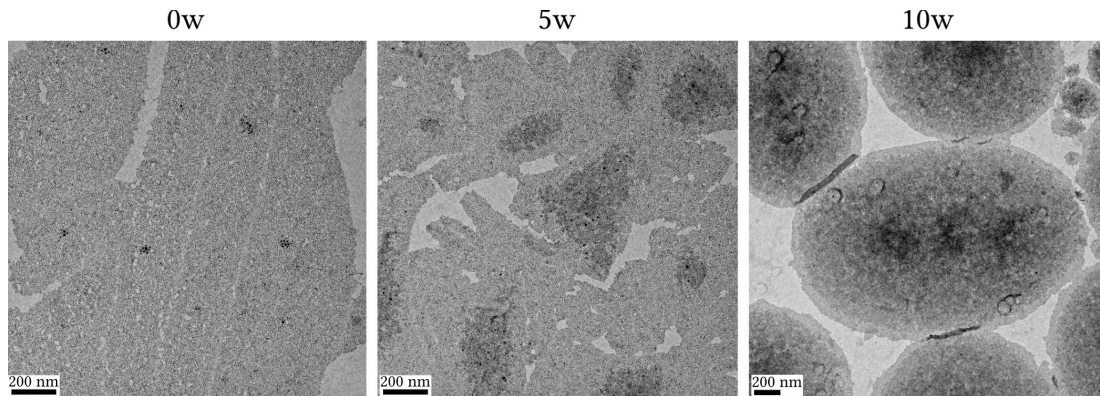


Abbildung 4.11.: Änderung der Nanopartikelanordnung im TEM in Abhängigkeit der Anzahl der Tensidentfernungsschritte bei  $5 \text{ mN m}^{-1}$

Während bei nicht gewaschenen Partikeln eine homogene Verteilung vorliegt, können bei der Aufnahme nach fünffacher Fällung kleinere, dunklere, Bereiche erkannt werden. An diesen Stellen liegen mehrere Schichten von Partikeln übereinander. Bei den zehnfach gefällten Partikeln zeigt sich, dass die Spreitung an der Luft-Wasser-Grenzfläche offensichtlich nicht optimal erfolgt ist. Es wurden runde Aggregatinseln gebildet, die sich über das gesamte TEM-grid zogen. Dies korreliert ebenfalls gut mit den bereits erwähnten Löslichkeitsproblemen der Partikel und deutet ebenfalls auf eine irreversible Aggregation beim Verdampfen des Spreitungshilfsmittels auf der Oberfläche hin. Da die Spreitung offensichtlich nicht vollständig erfolgt ist, können die Ergebnisse der zehnfach gefällten Nanopartikel nicht berücksichtigt werden. Aufgrund der starken Ähnlichkeit der Isothermen muss angenommen werden, dass dieses Problem bei den neunfach gefällten Partikeln ebenfalls auftrat. Somit stellen die siebenfach gefällten Nanopartikel als letzte Fällungsstufe, die gut lösliche Partikel lieferte, das Minimum der für Isothermen geeigneten Tensidmengen dar. Auch wenn die Partikel in Lösung nach Ultraschallbehandlung stabil blieben, scheint der Tensidanteil Einfluss auf das Spreitungsverhalten und die Fähigkeit, bei Partikelkontakt keine permanenten Aggregate zu bilden, auszuüben. Unter Einbeziehung der BAM-Messungen treten bereits bei dieser Fällungsstufe Änderungen in der Filmstruktur auf, die vermutlich auf den verringerten Tensidanteil zurückgeführt werden können. Dies führt zu verändertem Reflektionsverhalten durch Änderung des Brechungsindex. Die in den TEM-Bildern vereinzelt auftretenden Multischichtbereiche können zwar ebenfalls als Beginn eines Spreitungsproblems interpretiert werden, sind aber nicht unbedingt aussagekräftig. Da, wie bereits gezeigt, bei höheren Drücken durch das Nachkomprimieren der Barriere um den Druck konstant zu halten eben-

#### 4. Ergebnisse und Diskussion: Untersuchung magnetischer Nanopartikel an 2D-Grenzflächen

Falls Multischichtbereiche entstehen, sind die TEM-Messungen in dieser Hinsicht mit Vorsicht zu betrachten.

Um einen Eindruck von der Verteilung der Nanopartikel an der Wasser-Luft-Grenzfläche ohne Transfer auf einen festen Träger zu bekommen, wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Experimentelle Physik 1 (Prof. Metin Tolan) Röntgenreflektivitätsmessungen durchgeführt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte durch Dr. Paul Salmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

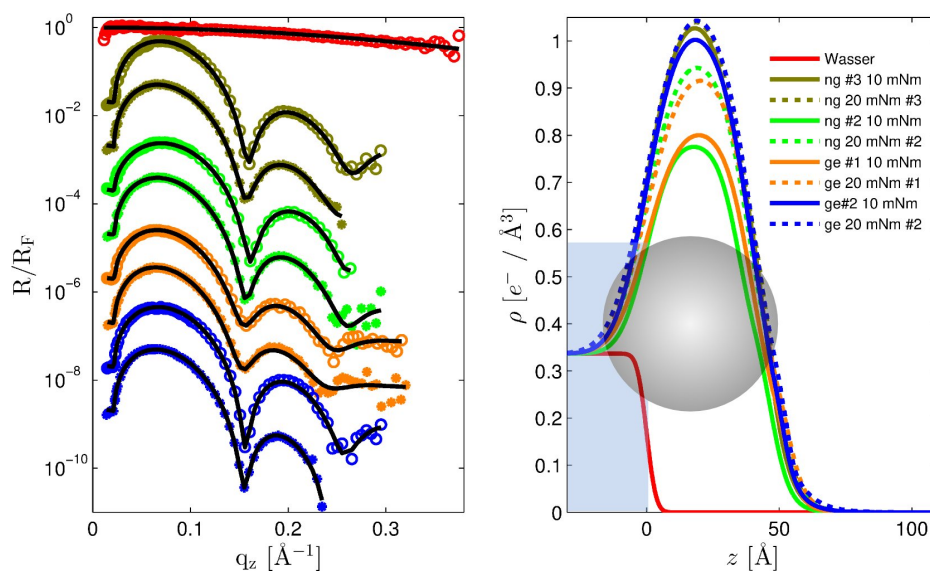


Abbildung 4.12.: Röntgenreflektivitätsmessungen der Nanopartikelschichten bei unterschiedlichen Oberflächendrücken in Abhängigkeit der Anzahl der Tensidfernungsschritte (Auswertung und Graphiken Dr. Paul Salmen)

Hierbei wurde die Elektronendichte bei zwei unterschiedlichen Oberflächendrücken, 10 und  $20 \text{ mN m}^{-1}$ , verglichen, um Informationen über eine mögliche Bildung von dreidimensionalen Aggregaten an der Grenzfläche zu erhalten. Weiterhin wurden gewaschene Partikel („ge“) mit solchen ohne die Entfernung der freien Tenside („ng“) verglichen. Hierzu muss angemerkt werden, dass diese Messungen mit Partikeln durchgeführt wurden, die bereits mit der verunreinigten Basischemikalie hergestellt wurden. Dementsprechend müssen die Ergebnisse nicht mit den zuvor gezeigten korrelieren. Die Partikel wurden solange gewaschen, bis Probleme mit der Löslichkeit auftraten, und die vorige Stufe wurde mittels Röntgenreflektivitätsmessungen untersucht. Im linken Teil der Abbildung 4.12 sind die gemessenen, durch die Fresnel-Reflektivität geteilten, Reflektivitäten dargestellt.

Um eine bessere Übersicht bezüglich der Lage der Minima und Maxima zu erhalten, sind die Kurven auf der  $y$ -Achse zueinander verschoben. Bei den in Abbildung 4.12 links gezeigten,

aus den Reflektivitäten erhaltenen, Elektronendichteprofilen ist ein Schnitt durch die Grenzfläche abgebildet. Zur Übersicht bezüglich der Lage der Nanopartikel auf der Grenzfläche sind Wasserphase sowie die aus den Elektronendichteprofilen abgeschätzte Partikelgröße und -lage abgebildet. Die rote Kurve zeigt den Elektronendichteverlauf der reinen Wasser-Luft-Grenzfläche, die übrigen Kurven sind auf die Elektronendichte der Subphase referenziert. Links im Bild ist die Elektronendichte der wässrigen Subphase abgebildet. Diese fällt auf die im Bild rechts dargestellte Elektronendichte von Luft ab. Sind nun Nanopartikel vorhanden, entsteht an der Grenzfläche eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte durch das Magnetit. Zunächst ist zu erkennen, dass die Gesamtdicke der Schicht mit etwa 6 nm dem Kerndurchmesser entspricht und unabhängig von der Entfernung der freien Tenside konstant bleibt. Dies stimmt sehr gut mit den übrigen Messergebnissen zur Bestimmung des Kerndurchmessers überein und deutet auf eine Monolage der Partikel hin. In der Abbildung scheinen die Magnetitkerne leicht in die wässrige Subphase zu ragen. Da diese Methode jedoch keine Informationen über die absolute Lage der Elektronendichten zueinander liefert, muss auch die schematische Abbildung mit Vorsicht betrachtet werden. Es ist aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Ketten der Tenside unwahrscheinlich, dass der Partikel benetzt wird. Ein Eintauchen in die Wasserphase würde das jedoch suggerieren [164]. Um einen besseren Vergleich zwischen den verschiedenen Kurven zu ermöglichen, ist in Abbildung 4.13 eine Vergrößerung des Elektronendichtemaximums gezeigt, die Kurven sind hier ebenfalls auf der  $y$ -Achse verschoben.

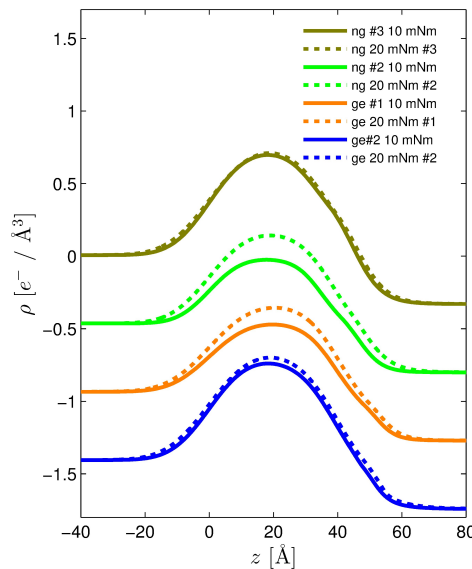


Abbildung 4.13.: Vergrößerung und *Shift* der Elektronendichteprofile auf der  $y$ -Achse bei unterschiedlichen Oberflächendrücken in Abhängigkeit der Anzahl der Tensidentfernungsschritte (Auswertung und Graphiken Dr. Paul Salmen)

#### 4. Ergebnisse und Diskussion: Untersuchung magnetischer Nanopartikel an 2D-Grenzflächen

Bei Betrachtung der unterschiedlichen Oberflächendrücke,  $10 \text{ mN m}^{-1}$  mit durchgezogenen Linien und  $20 \text{ mN m}^{-1}$  mit gestrichelten Linien, kann für jede Einzelmessung eine leichte Erhöhung der Elektronendichte im Maximum beobachtet werden, die Breite steigt hingegen nicht. Hierbei muss die Messmethodik und die über die Strahlfläche von  $10 \text{ mm}^2$  erfolgten Mittelung über einen relativ großen Bereich beachtet werden. Da zwar die mittlere Elektronendichte ansteigt, allerdings die Breite der Verteilung konstant bleibt, wird lediglich die Packungsdichte der Nanopartikel auf der Oberfläche erhöht. Eine Ausbildung von Multischichten kann hingegen nicht erkannt werden. Beim Vergleich der Messungen der Proben mit freien Tensiden und denen der gefällten Partikel fällt zunächst die starke Schwankung der Maxima auf. Hierbei ist kein signifikanter, durch die Entfernung der freien Tenside verursachter, Effekt auf die Höhe der Maxima erkennbar. Der Einfluss der inhomogenen Packung der Nanopartikel scheint größer zu sein als der Effekt der Tensidentfernung. Im vergrößerten Ausschnitt der Elektronendichte in Abbildung 4.13 kann für die nicht gefällten Nanopartikel auf der Luftseite eine Schulter erkannt werden. Dies könnten zusätzliche Tensidschichten sein, die sich an den Nanopartikeln anlagern. Durch Entfernung der Tenside verschwindet diese Schulter. Generell scheint jedoch durch die hohe Elektronendichte des Magnetits relativ zu Wasser, Tensidkopfguppen und hydrophoben Resten der Einfluss der Tenside nur schwer zu beobachten zu sein. Eine weitere Schwierigkeit stellt die Mittelung über einen relativ großen Bereich sowie die Kugelform der Partikel dar, die eine genaue Analyse durch unterschiedliche Ausdehnung pro Höhenstufe weiter erschwert.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass im Rahmen der Fehler zwischen den Einzelmessungen kein großer Unterschied im Schichtaufbau festgestellt werden kann. Dies kann in Übereinstimmung mit den übrigen Messergebnissen zur Feststellung dienen, dass die Partikel unterhalb des mittels  $\Pi/A$ -Isotherme bestimmten Kollapspunkts keine großflächigen Multischichten an der Grenzfläche ausbilden. Somit sind kleinere Multischichtbereiche in den TEM-Aufnahmen vermutlich Artefakte durch den Transfer. Es wäre allerdings auch möglich, dass diese Bereiche bei den Röntgenreflektivitätsmessungen zusammen mit freien Bereichen herausgemittelt werden. Dies ist jedoch bei den untersuchten Drücken recht unwahrscheinlich, da kaum freie Bereiche vorliegen. Bezüglich der Position der Tenside ist es schwer, verlässliche Aussagen zu treffen. Die Reflektivitätsmessungen liefern Indizien für eine Anlagerung freier Tenside auf den Nanopartikeln. Eine genauere Diskussion erfolgt, zusammen mit den anderen Messergebnissen dieses Kapitels, im nächsten Abschnitt.

### 4.3. Zusammenfassung zur Anordnung der Nanopartikel an zweidimensionalen Grenzflächen

In Bezug auf die Untersuchung magnetischer Nanopartikel an fluiden Grenzflächen kann festgestellt werden, dass es gelungen ist die zweidimensionale Anordnung mit den über 3D-Messungen bestimmten Radien zu korrelieren. Dies wurde durch die Entfernung der freien Tenside und durch die Bestimmung der molaren Masse mögliche Berechnung der minimalen mittleren Fläche pro Partikel erreicht. Es konnte gezeigt werden, dass die Partikel trotz Entfernung der freien Tenside zwar in Lösung stabil waren, es aber bei zu starker Entfernung zu Problemen bei der Löslichkeit und beim Spreiten kam. Die nach den vorgestellten Ergebnissen maximal mögliche Entfernung der freien Tenside ist bei siebenfacher Fällung erreicht. Dort sind im BAM schon Veränderungen der Oberflächenstruktur sichtbar, die Isotherme zeigt aber den üblichen Verlauf. Bei den häufiger gefällten Proben kam es zu Problemen bei der Verteilung der Nanopartikel auf der Grenzfläche, die vermutlich durch Aggregatbildung beim Verdampfen des Spreitungshilfsmittels entstand. Dies korreliert insofern mit den DLS-Messungen, alsdass diese erst nach Anwendung von Ultraschall zum Dispergieren der öfter als sieben Mal gefällten Partikel durchgeführt wurde. Dieses Hilfsmittel konnte an der Grenzfläche nicht eingesetzt werden. Der Vergleich mit Röntgenreflektivitätsmessungen zeigt keine Bildung von dreidimensionalen Aggregaten an der Oberfläche in Abhängigkeit des Filmdrucks unterhalb des Kollapspunkts oder in Abhängigkeit der Waschzyklen. Bezüglich der Position der Partikel und Tenside an der Oberfläche wurden somit abweichende Ergebnisse erhalten. Mögliche Modellvorstellungen sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

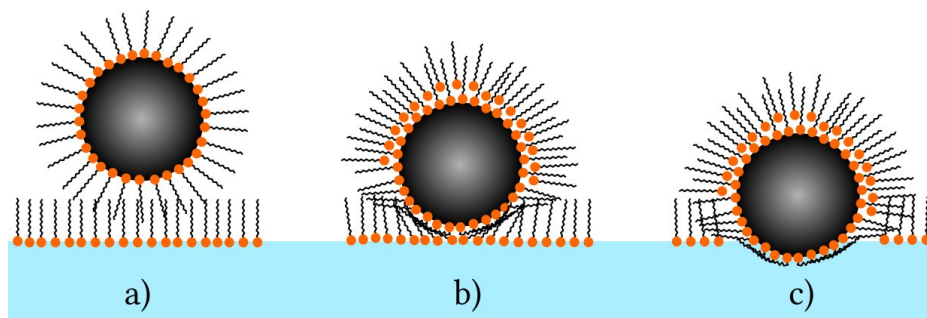


Abbildung 4.14.: Mögliche aus den Messergebnissen folgende Strukturen an der Grenzfläche, a) konsistent mit BAM und Oberflächenpotential, b) und c) konsistent mit Röntgenreflektivitätsmessungen

Hierbei ist das in Teil a) der Abbildung gezeigte Bild das aus den Isothermen sowie BAM- und Oberflächenpotentialmessungen gefolgerte Aufbauschema. Dies wurde aufgrund der starken Abweichungen zwischen den Isothermen beim Vorhandensein freier Tenside sowie der

#### 4. Ergebnisse und Diskussion: Untersuchung magnetischer Nanopartikel an 2D-Grenzflächen

starken Aufhellung des BAM-Bildes mit zunehmender Kompression vermutet. Eine Schicht freier Tenside um und unter den Partikeln kann beide Effekte erklären. Durch einen unterschiedlichen Anteil der Tenside neben und unter den Partikeln können Kurvenverläufe stark unterschiedlich ausfallen, weiterhin richten sich die Ketten der unter den Partikeln befindlichen Tenside bei Kompression graduell auf, was eine Aufhellung des BAM-Bildes durch Änderung der Schichtdicke ohne Multischichtbildung der Partikel erklären würde. Diese Struktur müsste in den Röntgenreflektivitätsmessungen jedoch eine Schulter der Maxima in Richtung der Wasserphase aufweisen, die in den Messungen nicht gefunden wurde. Stattdessen zeigte sich eine Schulter auf der der Luft zugewandten Seite, während die Elektronendichte von der Wasserphase aus betrachtet steil anstieg. Es konnten keine Elektronendichteverminderungen aufgrund von Tensidketten beobachtet werden. Dies könnte jedoch ein Artefakt durch die hohe Elektronendichte des Magnetits und die Kugelform der Partikel sein. Somit könnten die Elektronendichteprofile mit den Varianten b) und c) erklärt werden, wobei c) jedoch chemisch unintuitiv ist, da ein direkter Kontakt zwischen hydrophoben Ketten und polarer Subphase besteht. Abbildungsteil b) ist eine Variante von a) bei geringerem Druck, somit könnten mit dieser Struktur eventuell sowohl die Reflektivitätsmessungen als auch die BAM-Bilder erklärt werden. Allerdings wäre hier in Reflektivitätsmessungen eine Verbreiterung des Peaks zu erwarten. Für eine genaue Aufklärung der Struktur an der Grenzfläche müssten somit weitere Messungen durchgeführt werden.

Bezüglich der Bestimmung der minimalen mittleren Fläche pro Partikel kann festgestellt werden, dass ein Mittelwert zwischen dem theoretischen Wert unter Berücksichtigung der Hülle und dem theoretischen Wert des reinen Partikelkerns erhalten wurde. Aus den gesamten Messungen kann geschlossen werden, dass am wahrscheinlichsten Fällungsstufe sieben das Optimum der Tensidentfernung in zwei Dimensionen bietet. Dort liegt der Wert für  $MPA_{\text{red.}}$  bei  $64 \text{ nm}^2 \text{ Partikel}^{-1}$ . Dies unterscheidet sich deutlich vom theoretisch berechneten Wert von  $79 \text{ nm}^2 \text{ pro Partikel}$ . Allerdings berücksichtigt dieser Wert nicht, dass die Tensidhülle komprimiert werden kann. Durch die flexiblen Ketten ist es wahrscheinlich, dass sich die Tensidketten durch die Kompression aus der Ebene herausgebogen werden. Der Wert für die siebenfache Fällung entspricht hierbei einem Durchmesser von ungefähr 9 nm. Dies liegt durchaus in einem plausiblen Bereich, da der Gesamtdurchmesser lediglich um etwa einen Nanometer im Vergleich zu 3D-Messungen verringert wird. Somit konnte der Effekt der Entfernung der freien Tenside mit unterschiedlichen Methoden verfolgt und 2D- mit 3D-Methoden korreliert werden. Weiterhin wurden Erkenntnisse über die Wirkung freier Tenside auf das Aggregations- und Redispergierungsverhalten gewonnen. Offensichtlich ist ein gewisser Anteil freier Tenside selbst bei einer Stabilisierung über fest an die Oberfläche gebundene Tenside notwendig, um eine Langzeitstabilität zu gewährleisten.



# 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Die Verkapselung von in Wasser dispergierbaren Nanopartikeln in Kombination mit Alginat als Wandmaterial führt meist zur Destabilisierung der zu verkapselnden Ferrofluide [68]. Deshalb sollten im Rahmen dieser Arbeit Methoden entwickelt werden, ölbasierte Ferrofluide in Alginat zu verkapseln. Auf diese Weise sollten Referenzsysteme für die theoretische Beschreibung der Deformation ferrofluidgefüllter Kapseln in magnetischen Feldern hergestellt und charakterisiert werden. Hierzu wurden zunächst die in Kapitel 2.4.1 beschriebenen emulsionsbasierten Systeme hergestellt und untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse werden in Kapitel 5.1 vorgestellt und wurden in einer Publikation [49] veröffentlicht. Für die Berechnung der Deformation ist dieses System durch seinen zweiphasigen Aufbau zu kompliziert. Um ein für theoretische Beschreibungen geeigneteres System zu erhalten, sollte eine homogene innere Phase der Kapsel erreicht werden. Dies ist mit einigen Problemen verbunden, da eine Löslichkeit des zur Gelierung benötigten Salzes ebenso gewährleistet sein muss, wie die konstante Stabilität des ölbasierten Ferrofluids. Im Rahmen dieser Arbeit konnte unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Chloroform und 1-Hexanol eine Methode gefunden werden, dies zu erreichen. Das entsprechende, im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte, Verfahren wird in Kapitel 2.4.2 im experimentellen Teil erläutert. Chloroform wurde als zweites Lösungsmittel gewählt, um eine hohe Dichte der Kapseln zu erreichen. Die Ergebnisse der Charakterisierung dieses Kapselsystems sind in Kapitel 5.2 dargestellt.

## 5.1. Verkapselung emulgierter Ferrofluide

### 5.1.1. Charakterisierung der Kapselsysteme

Im folgenden Unterkapitel wird die Verkapselung von stabilen Ferrofluiden in Calciumalginat über den Weg der Emulsionspolymerisation beschrieben. Dieser Teil der Arbeit beruht in weiten Teilen auf den Ergebnissen der Masterarbeit von Andre Kemna (M. Sc.) [165] und ist im *Journal of Physics: Condensed Matter* veröffentlicht [49]. Zunächst soll auf die Herstellung dieses Kapselsystems eingegangen werden.

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Im Anschluss an die Herstellung der Emulsionen wurden diese in eine wässrige Alginatlösung getropft, wodurch Kapseln erzeugt wurden. Die genaue Herstellung ist in Abschnitt 2.4.1 ausgeführt. Für Kapseln, in denen keine Nanopartikel verkapselt wurden, erwies sich ein Ölanteil von 73,5 Volumenprozent (%<sub>V</sub>) mit je einem Prozent der Emulgatoren Span<sup>®</sup> 85 und Tween<sup>®</sup> 80 sowie 24,5%<sub>V</sub> zweiprozentiger Calciumchloridlösung als sehr gut geeignet und wurde als Referenzsystem gewählt. Unter Zugabe von Nanopartikeln mit einer Massenkonzentration von  $c_m = 500 \text{ g l}^{-1}$  in der organischen Phase konnten allerdings mit dieser Zusammensetzung keine Kapseln erhalten werden. Sowohl der Anteil an Calciumchlorid als auch der der Emulgatoren musste deutlich erhöht werden, um stabile Kapseln zu erzeugen. Zum Vergleich wurden ebenfalls Kapseln mit den entsprechenden Anteilen an Emulgatoren und CaCl<sub>2</sub> hergestellt und vermessen. In Tabelle 5.1 sind die Zusammensetzungen der für die Verkapselung verwendeten Emulsionen als Anteil  $x$  der jeweiligen Komponenten dargestellt. Somit werden zwei Referenzsysteme verwendet. Das System mit der niedrigeren Calciumkonzentration weist ähnliche Eigenschaften der Hülle auf, wohingegen das direkte Referenzsystem die gleiche Zusammensetzung, aber deutlich unterschiedliche Eigenschaften aufweist.

Tabelle 5.1.: Ausgangszusammensetzung der in den Kapseln eingeschlossenen Emulsionen

System	$x$ (Paraffinöl) [% <sub>V</sub> ]	$x$ (CaCl <sub>2</sub> (aq)) [% <sub>V</sub> ]	$x$ (CaCl <sub>2</sub> ) [g/100 ml Em.]	$x$ (Tween <sup>®</sup> 80, Span <sup>®</sup> 85) [% <sub>V</sub> ]
P <sub>Ca</sub> <sup>0,5</sup>	73,5	24,5 (CaCl <sub>2</sub> 2% <sub>w</sub> )	0,5	je 1
P <sub>Na</sub> <sup>0,5</sup>	73,5	24,5 (CaCl <sub>2</sub> 2% <sub>w</sub> )	0,5	je 1
P <sub>Ca</sub> <sup>2,3</sup>	73,0	23,0 (CaCl <sub>2</sub> 10% <sub>w</sub> )	2,3	je 2
P <sub>Na</sub> <sup>2,3</sup>	73,0	23,0 (CaCl <sub>2</sub> 10% <sub>w</sub> )	2,3	je 2
NP <sub>Ca</sub> <sup>2,3</sup>	73,0	23,0 (CaCl <sub>2</sub> 10% <sub>w</sub> )	2,3	je 2
NP <sub>Na</sub> <sup>2,3</sup>	73,0	23,0 (CaCl <sub>2</sub> 10% <sub>w</sub> )	2,3	je 2

In Tabelle 5.1 werden für die untersuchten Systeme Abkürzungen verwendet. Der erste Teil bezieht sich hierbei auf die organische Komponente, Das „P“ steht für Paraffinöl, „NP“ für Paraffinöl mit Nanopartikeln. Die hochgestellte Zahl gibt die Masse an CaCl<sub>2</sub> pro 100 ml Emulsion an, während der tiefgestellte Anteil das Lagerungsmedium der Kapseln beschreibt. Bei tiefgestelltem „Ca“ wurden die Kapseln in wässriger Calciumchloridlösung (0,5%<sub>w</sub>) gelagert, bei Verwendung des Index „Na“ erfolgte eine Lagerung in gesättigter wässriger Natriumchloridlösung. Im Folgenden wird aus Übersichtsgründen vorwiegend mit diesen Abkürzungen gearbeitet.

Zunächst soll hier jedoch auf die Eigenschaften der Emulsion eingegangen werden. Mittels Leitfähigkeitsmessungen wurde überprüft, ob es sich bei den verwendeten Emulsionen um Öl-in-Wasser (Ö/W) oder Wasser-in-Öl (W/Ö)-Emulsionen handelte. Die Emulsion wies eine Leitfähigkeit von  $\kappa = 15 \text{ mS cm}^{-1}$  auf, wogegen für reines Paraffinöl  $\kappa = 0 \text{ mS cm}^{-1}$  gemessen wurde. Die verwendeten Emulsionen sind somit trotz ihres hohen Ölanteils Öl-in-Wasser (Ö/W)-Emulsionen, enthalten also Wasser als kontinuierliche Phase. Dieser Effekt tritt besonders bei Emulsionen, die einen Span-Emulgator enthalten, auf [145]. Die Tröpfchengröße der dispergierten Öltröpfchen lag in der Größenordnung von  $30 \mu\text{m}$ .

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Kapseln stellt die Stabilität der verkapselten Nanopartikel dar. In den meisten Alginat-Nanopartikel-Kompositen liegen die Partikel in Aggregaten vor. Eine Verkapselung in vollständig wässrigen Systemen lieferte ebenfalls nur instabile und aggregierte Partikel [68]. Gerade die Reaktion von calciumhaltigen Lösungen erwies sich als problematisch, da das zur Stabilisierung eingesetzte Tensid Laurinsäure vermutlich partiell Calciumseifen bildete [68]. Da die Stabilisierung der in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel neben Oleylamin ebenfalls mit Ölsäure erfolgte, ist hier eine ähnliche Reaktion zu befürchten. Um zu überprüfen, ob innerhalb der Kapseln eine Aggregation der Magnetitnanopartikel stattfindet, wurden DLS-Messungen der reinen Partikel sowie der aus einer getrockneten Kapsel gewonnenen und entsprechend verdünnten inneren Phase durchgeführt. Beim Trocknen wird der größte Teil des Wassers in der Kapsel verdunstet, im Inneren bleibt ein klares Öl zurück. Dieses Öl wurde mit *n*-Hexan so verdünnt, dass die Nanopartikelkonzentration im Messbereich des zur DLS-Analyse verwendeten Geräts lag. Die Messung vor der Emulgierung ergab einen hydrodynamischen Radius  $r_h = 2,9 \pm 0,4 \text{ nm}$  bei einem Polydispersitätsindex (*PDI*) von 0,29. Die relativ breite Größenverteilung sowie der hohe *PDI* resultieren aus der Notwendigkeit, mehrere Syntheschargen zu mischen um eine ausreichende Menge Partikel zu erhalten. Dies war aufgrund der Eigenschaft, dass diese Partikel ohne Qualitätsverluste getrocknet und redispersiert werden konnten, einfach möglich. Um Informationen über die Aggregation von Partikeln durch den Emulgierungsprozess und die Verkapselung zu gewinnen, wurde der mit *n*-Hexan verdünnte Inhalt einer getrockneten Kapsel mittels DLS untersucht. Hierbei ergaben sich Werte von  $r_h = 3,6 \pm 0,9 \text{ nm}$  bei einem *PDI* von 0,4, was auf eine partielle Aggregation hindeutet. Allerdings enthielt die vermessene Mischung noch Emulgatoren. Weiterhin ist bekannt, dass die innere Phase getrockneter Emulsionskapseln noch bis zu 5% Wasser enthalten kann [145]. Beides kann die Messung verfälschen. Dementsprechend wurden zur Kontrolle zusätzlich Messungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Hierbei zeigt der linke Teil der Abbildung die Partikel vor der Bildung einer Emulsion, während im mittleren und rechten Bild Partikel, die aus der inneren

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Phase einer getrockneten Kapsel gewonnen wurden, gezeigt sind. Für den Transfer auf ein TEM-grid wurde ebenfalls *n*-Hexan zum Verdünnen verwendet.

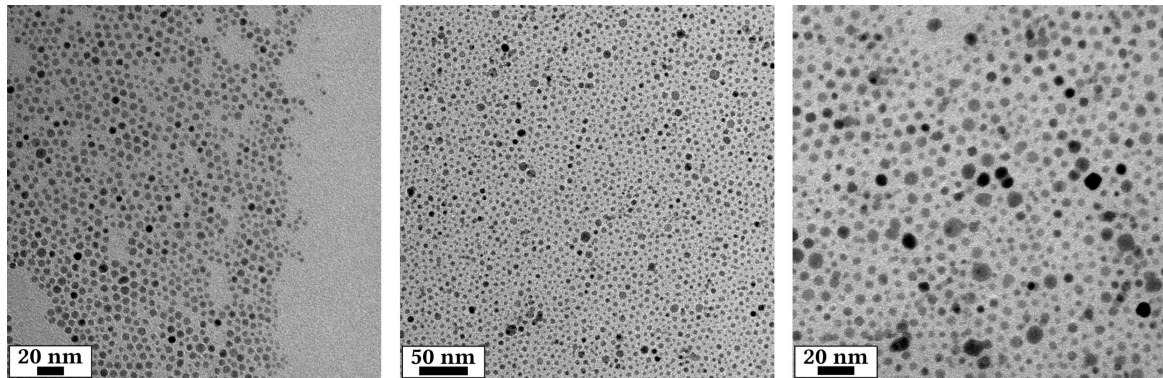


Abbildung 5.1.: TEM-Aufnahmen direkt vermessener Nanopartikel (links) im Vergleich zu Nanopartikeln aus dem Inneren der emulsionsgefüllten Kapseln (Mitte und rechts), mit Genehmigung wiederverwendet aus [49]

Wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, kann keine Aggregation der Partikel festgestellt werden. Alle Partikel liegen getrennt voneinander vor und es ist kein signifikanter Unterschied zwischen Aufnahmen vor und nach der Emulgierung zu erkennen. Somit liegt auch im Inneren der Kapseln in der Ölphase ein stabiles Ferrofluid vor.

Um einen Eindruck vom Aussehen der emulsionsgefüllten Kapseln zu erhalten, sind in Abbildung 5.2 einige Photographien der Kapseln dargestellt. Hierbei sind einige der Kapseln mit dem Farbstoff *Solvent blue* angefärbt, die Kapsel in der unteren rechten Abbildung enthält Magnetitnanopartikel.

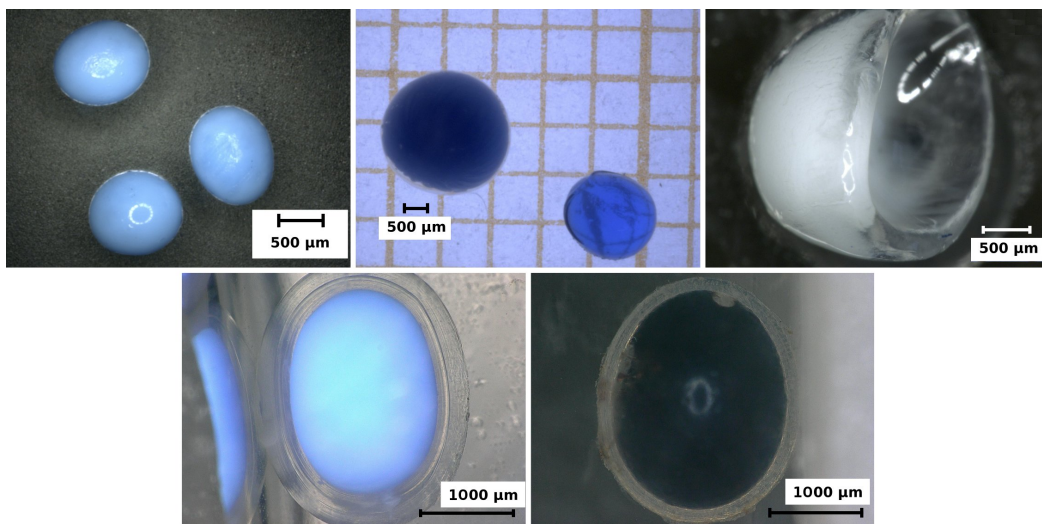


Abbildung 5.2.: Mikroskopische Aufnahmen der emulsionsgefüllten Kapseln

In Abbildung 5.2 ist im mittleren oberen Bild der Unterschied zwischen nicht getrockneten und getrockneten Kapseln zu sehen. Oben rechts ist eine aufgeschnittene Kapsel mit sichtbarem Hüllenquerschnitt dargestellt. Die unteren beiden Bilder sind Aufnahmen der emulsionsgefüllten Kapseln in der Lagerungsflüssigkeit. Besonders bei der mit *Solvent blue* angefärbten Kapsel ist eine Schichtstruktur des Alginats zu erkennen. Diese ist typisch für Alginat [166] und kann, wie später gezeigt werden wird, auch in REM-Aufnahmen beobachtet werden. Als Nächstes soll nun auf den Einfluss der Emulsionssysteme auf die Kapselbildung eingegangen werden. Je nach Zusammensetzung der Emulsion ergaben sich Unterschiede in Kapselgröße und Hüllendicke. In Abbildung 5.3 sind beispielhaft Kapseln der verschiedenen Systeme abgebildet. Die Bilder sind um  $90^\circ$  gedreht, sodass der rechte Teil des Bildes der Boden der Küvette ist. Die am linken Rand zu sehenden rechteckigen Strukturen sind die Referenzkapillaren mit einem Außendurchmesser von  $1650 \mu\text{m}$ , die zum Ausmessen der Bilder benötigt wurden.

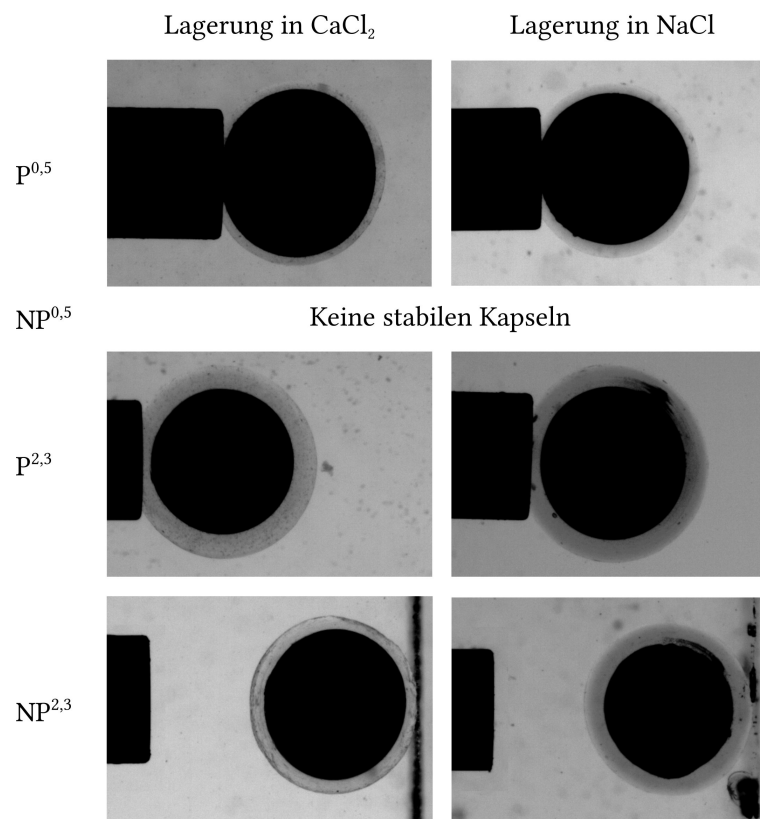


Abbildung 5.3.: Photographien der emulsionsgefüllten Kapseln zur Bestimmung von Größe und Radius, Breite der Referenzkapillare  $1650 \mu\text{m}$ , mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Bilder Andre Kemna [165])

Ein in Abbildung 5.3 erkennbarer Effekt ist die, durch die unterschiedliche Dichte verursachte, Positionsänderung der Kapseln. Während Kapseln ohne Nanopartikel mit Hilfe der

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Referenzkapillare am Aufsteigen an die Luft/Wasser-Grenzfläche gehindert werden mussten, befanden sich die nanopartikelhaltigen Kapseln am Boden der Küvette. In der Abbildung ist bezüglich der Kapselradien und Hüllendicken bereits zu erkennen, dass die Kapseln des Systems P<sup>2,3</sup> bei ähnlichem Durchmesser der inneren Phase eine dickere Hülle aufweisen. Nach dem Ausmessen der Kapseln und der statistischen Auswertung ergaben sich die in Tabelle 5.2 dargestellten mittleren Radien  $r$  und Hüllendicken  $h$ .

Tabelle 5.2.: Mittlere Hüllendicken und Kapselradien der untersuchten Systeme (Daten Andre Kemna [165])

System	$h$ [ $\mu\text{m}$ ]	$r$ [ $\mu\text{m}$ ]
P <sub>Ca</sub> <sup>0,5</sup>	101 $\pm$ 22	1168 $\pm$ 42
P <sub>Na</sub> <sup>0,5</sup>	126 $\pm$ 22	1194 $\pm$ 70
P <sub>Ca</sub> <sup>2,3</sup>	302 $\pm$ 18	1326 $\pm$ 48
P <sub>Na</sub> <sup>2,3</sup>	280 $\pm$ 19	1323 $\pm$ 47
NP <sub>Ca</sub> <sup>2,3</sup>	137 $\pm$ 24	1144 $\pm$ 39
NP <sub>Na</sub> <sup>2,3</sup>	240 $\pm$ 22	1128 $\pm$ 24

Wie in Tabelle 5.2 dargestellt ist, wird die Hüllendicke durch das Lagerungsmedium in geringem Ausmaß beeinflusst. Bei dem System mit Nanopartikeln führt die Lagerung in Natriumchloridlösung zu einer minimal erhöhten Hüllendicke, ansonsten gleicht es dem Referenzsystem mit der geringeren CaCl<sub>2</sub>-Konzentration. Dies ist möglicherweise auf eine Verringerung der Vernetzungsdichte oder Quellung des Gels zurückzuführen. Interessanterweise sind die Hüllendicken bei dem System P<sup>2,3</sup> deutlich höher. Somit ähnelt das nanopartikelhaltige System eher der Referenz mit deutlich niedrigerer Calciumkonzentration. Daraus kann geschlossen werden, dass die Nanopartikel einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Gelbildung haben, eventuell wird auch durch die Anwesenheit der zur Stabilisierung der Nanopartikel verwendeten Tenside die Ca<sup>2+</sup>-Konzentration gesenkt. Bei Betrachtung der Radien bietet sich ein ähnliches Bild. Die Radien der Kapseln werden durch das Lagerungsmedium nicht signifikant beeinflusst und sind sich im Rahmen der Fehlergrenzen recht ähnlich. Lediglich die Kapseln mit der höheren Calciumkonzentration ohne Nanopartikelzusatz (P<sup>2,3</sup>) bilden wieder eine Ausnahme. Die Differenz kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die erhöhte Hüllendicke zurückgeführt werden.

Eine weitere wichtige Frage ist die des Einbaus der magnetischen Nanopartikel in das Gel. Um die Struktur der Alginathülle zu untersuchen, wurden die Kapseln mittels Rasterelektro-

nenmikroskopie charakterisiert. Hierfür wurden die getrockneten Kapseln vor der Messung gezielt zerstört, um ein Zerplatzen im Ultrahochvakuum zu verhindern. Einige Aufnahmen einer ferrofluidgefüllten Kapsel sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

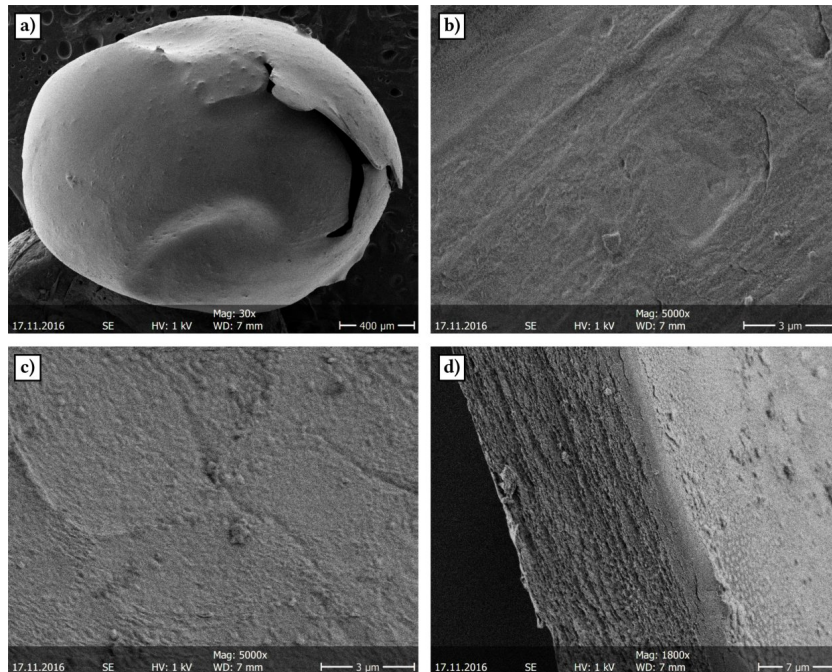


Abbildung 5.4.: REM-Aufnahmen nanopartikelhaltiger Kapseln: a) gesamte Kapsel, b) Außenseite der Kapselhülle, c) Innenseite der Kapselhülle, d) Schnitt durch Hülle; mit Genehmigung wiederverwendet aus [49]

In Abbildung 5.4 ist in Teil a) die gesamte Kapsel dargestellt, die Bruchstelle der Kapsel ist sichtbar. Teil b) und c) derselben Abbildung zeigen die Alginateoberfläche der inneren und äußeren Hülle, wobei keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten. Dies ist in Bezug auf einen möglichen Einbau der magnetischen Nanopartikel oder des Öls in das Alginategel interessant. Ein derartiger Effekt scheint aber nicht aufzutreten, da keinerlei Aggregate in der Kapselhülle zu erkennen sind.

Für die Aufnahme der Innenseite der Kapsel wurde diese leicht gedreht und der Bruchspalt etwas weiter geöffnet. Auch hier konnten keine Aggregate in der Hülle beobachtet werden. Einzelne Partikel sind aufgrund des Auflösungsvermögens des REMs nicht darstellbar. Da diese aber schon in sehr geringen Konzentrationen das umgebende Medium stark färben, kann in Kombination mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen geschlossen werden, dass höchstwahrscheinlich keine Partikel in das Alginate eingebaut wurden. Ein weiteres, in der REM-Aufnahme d) gezeigtes, Detail ist die Schichtstruktur des Alginats. Die Aufnahme wurde an einer Bruchkante erhalten und zeigt, abgesehen von dieser für Hydrogele typischen Struktur [166], keinerlei Inhomogenitäten. Dies spricht ebenfalls dafür, dass weder

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Öl noch Partikel in die Polymerstruktur eingebaut werden. Dennoch ist bekannt, dass die verkapselten Stoffe einen Einfluss auf die Eigenschaften der Hülle ausüben [58]. Auf diese Zusammenhänge wird in den folgenden Unterkapiteln eingegangen.

### 5.1.2. Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der Methode der rotierenden Kapsel

Die Bestimmung der Eigenschaften der Kapselhülle erfolgte mit drei unterschiedlichen Methoden. In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Ermittlung des E-Moduls mittels der Methode der rotierenden Kapsel (*spinning Capsule, SC*) eingegangen. Zunächst soll auf eine wichtige messtechnische Entdeckung eingegangen werden. Wie in Abbildung 5.5 gezeigt wird, kann bei hohen Drehzahlen der Kapillare eine Ausbeulung an den Seiten der Kapsel beobachtet werden, die klar zur Hülle abgegrenzt ist.

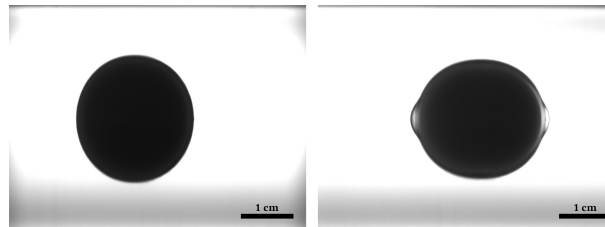


Abbildung 5.5.: Kapsel im Zentrifugalfeld bei einer Drehzahl von  $2000 \text{ min}^{-1}$  (links) ohne Flüssigkeitsaustritt und bei  $12000 \text{ min}^{-1}$  (rechts) mit deutlich sichtbarem Austritt einer klaren Flüssigkeit, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Bilder Andre Kemna [165])

Diese in Abbildung 5.5 gezeigte Verformung reagiert stark und unabhängig von der Kapsel auf Änderungen der Drehzahl, woraus geschlossen werden kann, dass es sich hierbei um eine Flüssigkeit handelt. Da das Innere der Kapsel durch die Emulsion opak, die äußere Flüssigkeit jedoch klar ist, kann ein Austreten der Emulsion durch Defekte in der Hülle ausgeschlossen werden. Der Ölanteil der Emulsion ist weiterhin, wenn auch schwach, in der umgebenden Phase FC-70 löslich, was sich in Schlierenbildung äußern sollte. Diese wurde jedoch nicht festgestellt. Aufgrund dieser Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass es sich bei der austretenden Flüssigkeit um Wasser handelt, dass durch die Deformation aus der intakten Alginathülle gedrückt wird. Durch die Struktur des Alginats ist sowohl ein Durchtritt der wässrigen Emulsionsphase durch das Gel als auch durch Kompression verursachter Austritt des Wassers aus dem Hydrogel denkbar. Für die Auswertung dieser Messungen muss berücksichtigt werden, dass, sobald dieser Effekt auftritt, deutlich zu hohe und falsche Deformationen ausgegeben werden, da die Konturanalyse die äußere Kontur, und somit auch



die seitlichen Tropfen, vermisst. In dem Bereich geringer Deformationen, in dem das zur Auswertung verwendete Modell gültig ist, tritt jedoch keine sichtbare Flüssigkeit aus. Somit wird die Anwendbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt.

Für die Auswertbarkeit der Messung nach der in Kapitel 1.7.1 erläuterten Theorie ist es wichtig, dass bei Beginn der Messung keine Deformation durch die Scherkräfte auftritt. Durch die bei Herstellung der Kapseln auftretenden Scherkräfte und Gravitationseffekte kam es jedoch zu geringen Abweichungen von der idealen Kugelform. Dies sorgt für eine initiale, für die Auswertbarkeit jedoch nicht relevante, scheinbare Deformation der Kapseln, die in der Analyse der *spinning Capsule*-Ergebnisse auftreten. Für die Darstellung in Diagrammen wird deshalb zur besseren Übersicht die geringe initiale Taylor-Deformation  $D_0$  von den weiteren Deformationswerten  $D$  einer Messung abgezogen und das Ergebnis  $\Delta D$  dargestellt. Die initiale Deformation lag im Allgemeinen bei Werten von 1-2%. Weiterhin wurde für eine bessere Übersicht die  $x$ -Achse mit der gleichen Methode angeglichen, also der erste Wert von  $\Delta \rho \omega^2 r^3$  von den übrigen Werten abgezogen. Auch diese Methode wurde in dieser Arbeit lediglich zur Herstellung der besseren Vergleichbarkeit in Diagrammen verwendet und übt keinerlei Einfluss auf die Auswertung der Messungen aus. In Abbildung 5.6 sind repräsentative Verläufe der Deformation des Kapselsystems  $P^{0,5}$  mit linearer Regression der entsprechenden Werte dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass je nach Lagerungsmedium deutlich unterschiedliche Deformierbarkeiten gegeben sind.

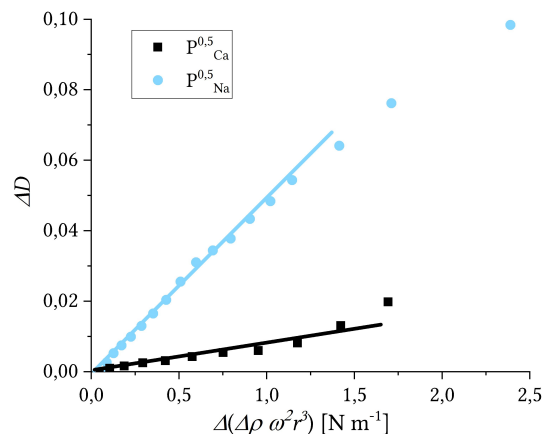


Abbildung 5.6.: Spinning Capsule-Ergebnisse für das System  $P^{0,5}$  in Abhängigkeit des Lagerungsmediums, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Daten Andre Kemna [165])

In Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass die Lagerung in gesättigter Natriumchloridlösung zu einer deutlich stärkeren Deformation bei gleicher Änderung der Drehzahl führt. Hieraus kann geschlossen werden, dass das Gel durch den Kontakt mit der NaCl-Lösung weicher wird,

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

was auf eine Verringerung der Vernetzungsdichte hindeutet. Bei der Auswertung dieser Messungen gilt es zu beachten, dass durch die geringe Deformierbarkeit der in Calciumchlorid gelagerten Kapseln diese Methode mit relativ großen Fehlern behaftet ist. Dies liegt in der Art der Auswertung begründet. Die optische Konturerkennung weist immer eine gewisse Messwertschwankung auf. Bei sehr steifen Kapseln sind dementsprechend die Fehler relativ groß, da die Änderung zwischen den Deformationsstufen in einer ähnlichen Größenordnung wie der Fehler der optischen Auswertung liegen kann. Aufgrund des starken Effekts des Lagerungsmediums werden zur besseren Übersicht des Einflusses anderer Parameter in Abbildung 5.7 repräsentative Kurven sämtlicher verwendeten Kapselsysteme getrennt nach Lagerungsmedium mit entsprechend unterschiedlichen Skalierungen der  $y$ -Achse aufgeführt. Die Regression des linearen Anfangsbereichs wurde mit mindestens vier Messwerten mit dem Ziel eines möglichst hohen Bestimmtheitsmaßes  $R^2$  durchgeführt.

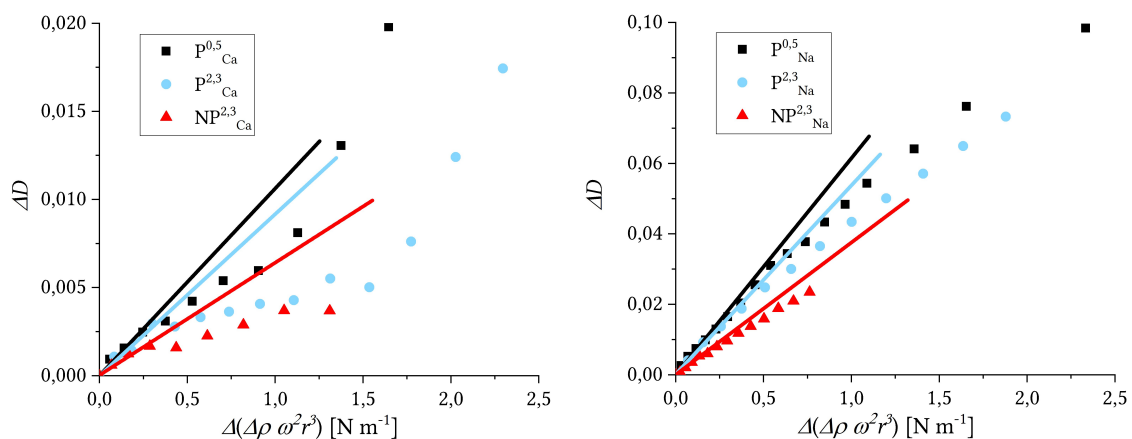


Abbildung 5.7.: Vergleich repräsentativer Kurvenverläufe der *spinning Capsule*-Messungen der Emulsionskapselsysteme, getrennt nach Lagerungsmedium:  $\text{CaCl}_2$  (links) und  $\text{NaCl}$  (rechts); mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten ebenfalls Rohdaten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Wie im linken Teil der Abbildung 5.7 zu erkennen ist, weisen die Messpunkte der in Calciumchloridlösung gelagerten Kapseln eine deutliche Steigungsänderung auf. Dies ist der Punkt, zu dem der Wasseraustritt aus der Kapsel beginnt. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Kapseln mit magnetischen Nanopartikeln im Inneren eine deutlich geringere Deformierbarkeit aufweisen als die Kapselsysteme ohne Nanopartikel. Dies ist ebenfalls für die im rechten Teil der Abbildung 5.7 dargestellten in Natriumchloridlösung gelagerten Kapseln der Fall.

Weiterhin ist aus Abbildung 5.7 ein deutlicher Unterschied zwischen den Lagerungsmedien festzustellen. Zwischen den in NaCl-Lösung gelagerten Kapseln ohne Zusatz von Nanopartikeln kann kein unterschiedliches Verhalten erkannt werden. Der Zusatz von Nanopartikeln führt hingegen zu einer etwas geringeren Steigung, was auf einen größeren Widerstand gegen Deformation schließen lässt. Somit scheint der Einschluss von magnetischen Nanopartikeln in Kapseln die Wand leicht zu verstärken beziehungsweise die Verringerung der Vernetzungspunkte durch NaCl zu vermindern. Für die in Calciumchlorid gelagerten Kapseln ist ebenfalls ein deutlicher Unterschied zwischen Kapseln mit und ohne Zusatz von Nanopartikeln zu erkennen. Während die Calciumkonzentration im Inneren der Kapseln ohne den Zusatz von Nanopartikeln nur geringen Einfluss zeigt, führt der Zusatz von magnetischen Nanopartikeln zu einer deutlich verringerten Steigung. Auch hier wird für die Deformation also eine stärkere Kraft benötigt, was auf eine steifere Kapselhülle schließen lässt.

Zur weiteren Auswertung wurden nach der in Abschnitt 1.7.5 erläuterten Methode die aus der Auswertung erhaltenen Steigungen der *spinning Capsule*-Messungen mit den aus der Auswertung der Kapselkompression zwischen parallelen Platten erhaltenen Steigungen zur Berechnung der Poissonzahl verwendet. Hieraus wurde dann der E-Modul der jeweiligen Methode berechnet. Die Ergebnisse der Gesamtauswertung werden für alle Methoden der mechanischen Charakterisierung der Kapselhülle in Abschnitt 5.1.5 zusammengefasst.

### 5.1.3. Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der Methode der Kompression zwischen parallelen Platten

Als zweite Methode, um Poissonzahl und 2D-Elastizitätsmodul zu bestimmen, wurde die Kapseldeformation zwischen parallelen Platten verwendet. Auch bei dieser Methode konnte gezeigt werden, dass bei stärkerer Deformation eine klare Flüssigkeit aus der Kapsel herausgedrückt wird [68]. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die organische Phase wurde zur Verbesserung des Kontrasts für diese Aufnahmen mit *Solvent blue* angefärbt. Aufgrund der Problematik des Flüssigkeitsaustritts wurde zur Auswertung das Reissner-Modell [126–128] verwendet, bei dem lediglich der kurze lineare Teil zu Beginn der Kraft-Abstands-Kurve ausgewertet wird. Andere Modelle, wie das Modell von Barthès-Biesel, beruhen auf einem *Fit* der gesamten Kurve und konnten wegen des Fehlers durch den Flüssigkeitsverlust nicht verwendet werden. Dieser ist in Abbildung 5.8 besonders in den Bildern 5 und 6 zu erkennen. Da klare Flüssigkeit aus der Kapsel gedrückt wurde, ist zu vermuten, dass es sich hierbei um Wasser handelt, da die organische Phase angefärbt war. Dieses könnte sowohl aus der Emulsion, als auch aus dem Alginathydrogel stammen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen des Wasseraustritts bei den *spinning Drop*-Messungen überein.

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

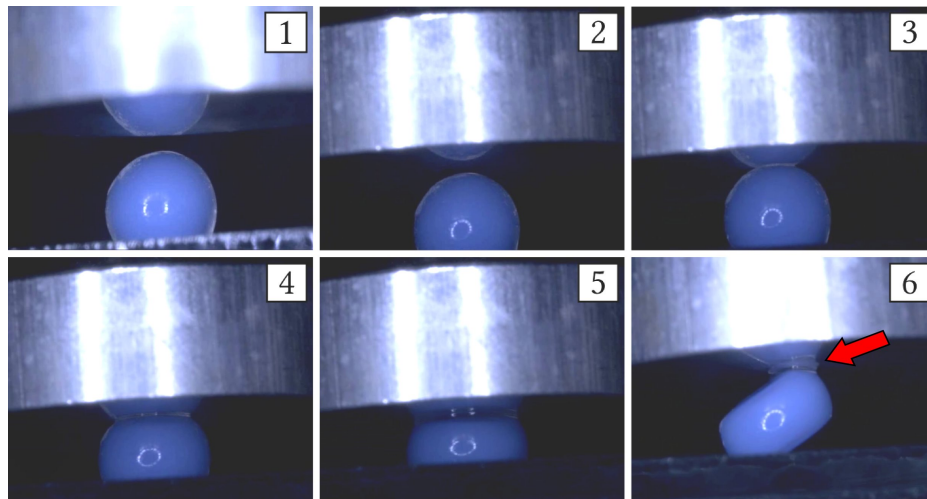


Abbildung 5.8.: Kompression einer emulsionsgefüllten Kapsel zwischen zwei parallelen Platten, am oberen Ende der Kapsel sichtbarer Austritt einer klaren Flüssigkeit (Bild 5 und 6)

Wie bereits in Abschnitt 5.1.2 gezeigt wurde, ist die Differenz zwischen den Lagerungsmedien so groß, dass zur Diskussion anderer Einflussfaktoren eine Aufteilung nach diesem Parameter vorgenommen werden muss. In Abbildung 5.9 sind die gemittelten Werte für die Kraft inklusive Fehlern in Abhängigkeit des Kompressionswegs (*displacement*) gezeigt.

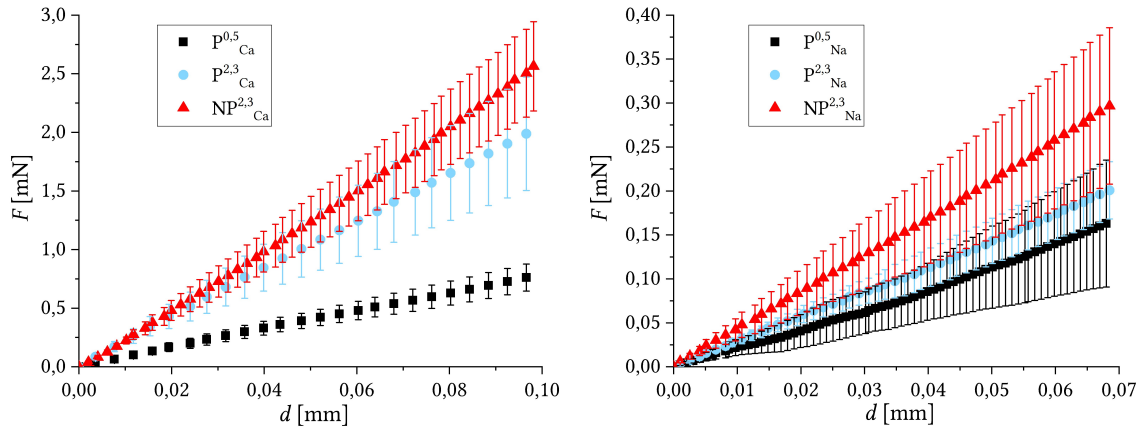


Abbildung 5.9.: Vergleich repräsentativer Kurvenverläufe der Kompression zwischen parallelen Platten der Emulsionskapselsysteme, getrennt nach Lagerungsmedium:  $\text{CaCl}_2$  (links) und  $\text{NaCl}$  (rechts); mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten Rohdaten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Wie im linken Teil von Abbildung 5.9 zu erkennen ist, wird für die Kompression der in Calciumchloridlösung gelagerten ferrofluidgefüllten Kapseln mehr Kraft bei gleichem Weg

benötigt, was sich in einer größeren Steigung äußert. Somit sind die mit magnetischen Nanopartikeln gefüllten Kapseln weniger leicht deformierbar, was mit den Ergebnissen aus der Methode der rotierenden Kapsel übereinstimmt. Der Unterschied zu Kapseln gleicher Zusammensetzung ohne Nanopartikelzusatz ist jedoch nicht signifikant. Allerdings ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Calciumkonzentrationen im Inneren der Kapseln beobachtbar. Das System  $P_{Ca}^{0,5}$  weist eine signifikant niedrigere Steigung auf und ist damit deutlich leichter zu deformieren. Für die in NaCl-Lösung gelagerten Kapseln ist dieser Effekt im Rahmen der Fehlergrenzen nicht eindeutig beobachtbar. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus der *spinning Capsule*-Methode überein.

Da auch die Ergebnisse dieses Kapitels zur Bestimmung der Poissonzahl verwendet wurden, soll die Gesamtdiskussion der mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle in Abschnitt 5.1.5 ab Seite 119 erfolgen.

### 5.1.4. Bestimmung der Schermodul mittels rheologischer Messungen

Zusätzlich zu den Methoden zur Kapselanalytik, der Kompression zwischen zwei parallelen Platten sowie der Untersuchung im Rotationsscherfeld mit der Methode der rotierenden Kapsel wurden rheologische Messungen an dreidimensionalen Gelscheiben durchgeführt. Es wurden sowohl Oszillationsfrequenztests zur Bestimmung der Vernetzungsart als auch Oszillationsamplitudentests zur Bestimmung des linear-viskoelastischen (LVE) Bereichs zur rheologischen Charakterisierung verwendet. Die Notwendigkeit, drei- statt zweidimensionaler Messungen durchzuführen wurde bereits in Abschnitt 2.4.3.1 erläutert. Um den Einfluss der unterschiedlichen Dicken der Gelscheiben zu berücksichtigen und einen Vergleich mit den Daten der Kapselmessungen zu ermöglichen, wurden alle gemessenen dreidimensionalen Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmoduln ( $G''$ ) in ihre zweidimensionalen Entsprechungen  $\mu'$  und  $\mu''$  umgerechnet. Auch bei dieser Messmethode sei auf den starken Einfluss des Lagerungsmediums auf die Moduln hingewiesen. Wie in Abbildung 5.10 am Beispiel des Systems P<sup>0,5</sup> dargestellt ist, unterscheiden sich die Moduln auch bei dieser Messmethode deutlich.

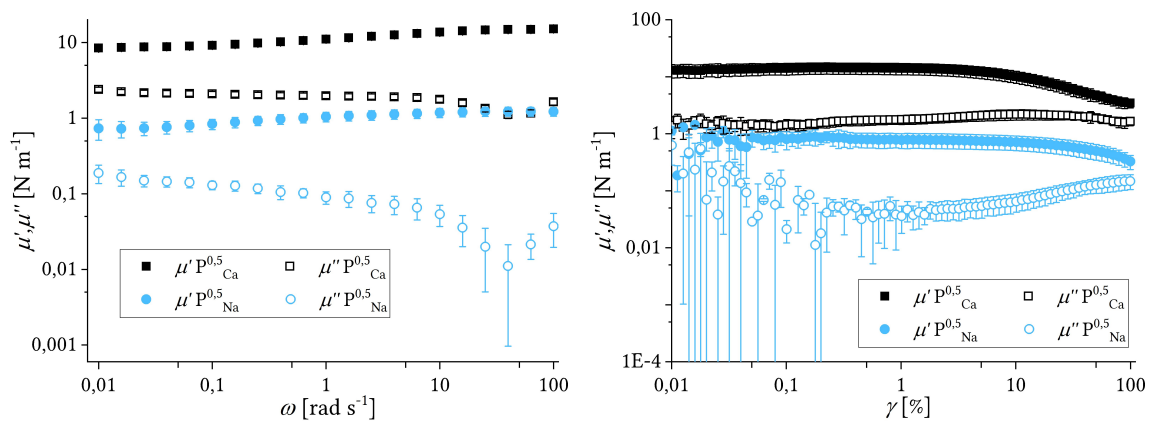


Abbildung 5.10.: Einfluss der Lagerungsmedien auf die Schermoduln am Beispiel des Systems P<sup>0,5</sup>; Oszillationsfrequenztest (links), Oszillationsamplitudentest (rechts), mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Aus diesem Grund werden erneut die Systeme nach Lagerungsmedien getrennt dargestellt, um den Einfluss der Calciumkonzentration sowie den Einfluss der Nanopartikel deutlicher zu zeigen. Die gemittelten Ergebnisse der Frequenztests sind in Abbildung 5.11 gezeigt.

Für ideal chemisch vernetzte Systeme wäre eine Frequenzunabhängigkeit der Moduln zu erwarten. Dies kann bei den in Abbildung dargestellten Verläufen als Tendenz erkannt werden, was durch die Komplexbildung zwischen den Kationen und den Polyanionketten des

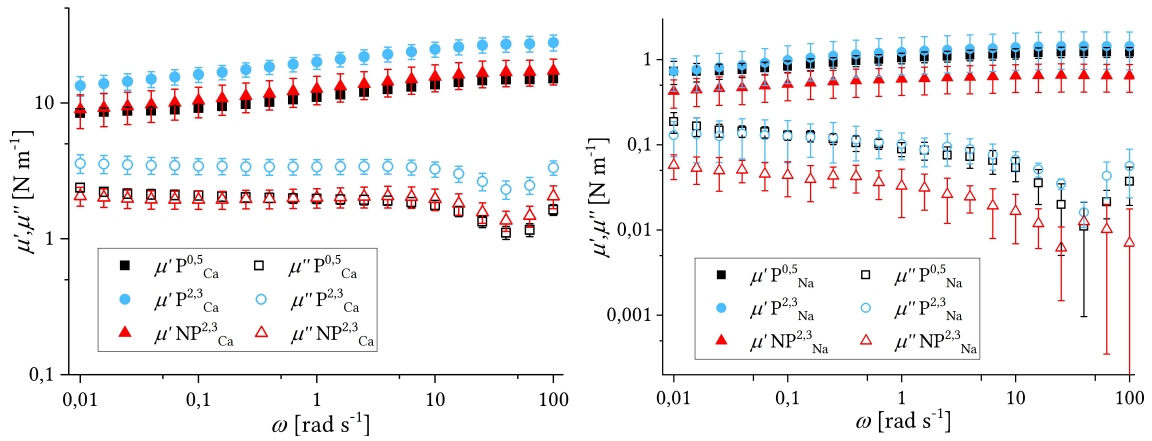


Abbildung 5.11.: Einfluss der Calciumkonzentration sowie der Nanopartikel auf die Frequenzabhängigkeit der Schermoduln von in  $\text{CaCl}_2$  (links) und  $\text{NaCl}$  (rechts) gelagerten Gelscheiben, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Alginats erklärt werden kann. In Abbildung 5.11 ist weiterhin zu erkennen, dass die zwei-dimensionalen Speichermoduln  $\mu'$  zu niedrigeren Frequenzen hin leicht abfallen. Dieses Ergebnis deutet auf ein Vorhandensein nicht permanenter Vernetzungspunkte innerhalb des Netzwerks hin, die Relaxationsprozesse im Netzwerk verursachen. Dies kann beispielsweise durch die Lösung von sogenannten „*trapped entanglements*“, also Verschlaufungen zwischen Ketten, verursacht werden [123]. Eine weitere Möglichkeit ist ein Aufbrechen von Verknüpfungspunkten im Netzwerk [123]. Im Falle des Alginats könnten hierbei die durch schwächer komplexierte Kationen hergestellte Verbindung in M- oder zwischen M- und G-Blöcken gelöst werden. Die gezeigten Kurvenverläufe sind typisch für Alginategele [123].

Der Vergleich der in Abbildung 5.11 gezeigten, in 0,5-prozentiger Calciumchloridlösung gelagerten, Systeme zeigt im Rahmen der Fehler, trotz der unterschiedlichen Calciumkonzentrationen, gleiche Werte für das System  $\text{P}_{\text{Ca}}^{0,5}$  und den mit nanopartikelhaltigen Emulsionen hergestellten Gelscheiben ( $\text{NP}_{\text{Ca}}^{2,3}$ ). Bei Gelscheiben, die mit konstanter Konzentration an Calciumionen in der Emulsion hergestellt wurden, zeigt sich jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen Emulsionen mit und ohne Zugabe von Nanopartikeln, wobei die Moduln des Systems  $\text{P}_{\text{Ca}}^{2,3}$  ohne Nanopartikel über denen des nanopartikelhaltigen Systems liegen. Somit scheinen entweder die magnetischen Nanopartikel selbst oder die zu ihrer Stabilisierung verwendeten Tenside die elastischen Eigenschaften des Netzwerks zu beeinflussen. Dieser Effekt sorgt vermutlich ebenfalls dafür, dass bei einer Calciumkonzentration von 0,5%  $\text{CaCl}_2$  in der Emulsion bei Zugabe magnetischer Nanopartikel keine stabilen Kapseln

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

erhalten werden konnten. Interessanterweise bleiben die Unterschiede zwischen den Systemen ohne Nanopartikel trotz Lagerung in Calciumchloridlösung, die zu einer kompletten Nachpolymerisation führen sollte, bestehen. Eine mögliche Erklärung könnte die Reaktion der zur Stabilisierung verwendeten Ölsäure mit Calciumionen unter Ausbildung von Calciumseifen sein. Dies würde zur Dezimierung der zur Vernetzung zur Verfügung stehenden  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen führen. Im Falle der Verkapselung wasserlöslicher Nanopartikel in Alginate führt vermutlich dieser Effekt dazu, dass keine stabilen Nanopartikeldispersionen verkapselt werden können [68]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten öllöslichen Nanopartikeln wird jedoch die Stabilität nicht beeinträchtigt, wie in Abschnitt 5.1.1 bereits gezeigt wurde.

Werden die im rechten Teil der Abbildung 5.11 gezeigten in gesättigter Natriumchloridlösung gelagerten Gelscheiben betrachtet, kann im Rahmen der Fehlergrenzen kein Unterschied zwischen den Systemen erkannt werden. Dies könnte unter Umständen durch eine lediglich teilweise erfolgende Verdrängung der Calcium- durch die Natriumionen erklärt werden. So könnten beispielsweise stark in einer *egg-box*-artigen Struktur gebundene  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen eine, für die Verdrängung durch  $\text{Na}^+$  zu starke, Komplexbindung mit dem Alginate eingehen, wohingegen schwächer gebundene Ionen ausgetauscht werden könnten. Dies würde in allen Fällen ein ähnlich starkes Grundgerüst zur Folge haben. Der gleiche Effekt kann auch für die in Abbildung 5.12 dargestellten Amplitudentests beobachtet werden.

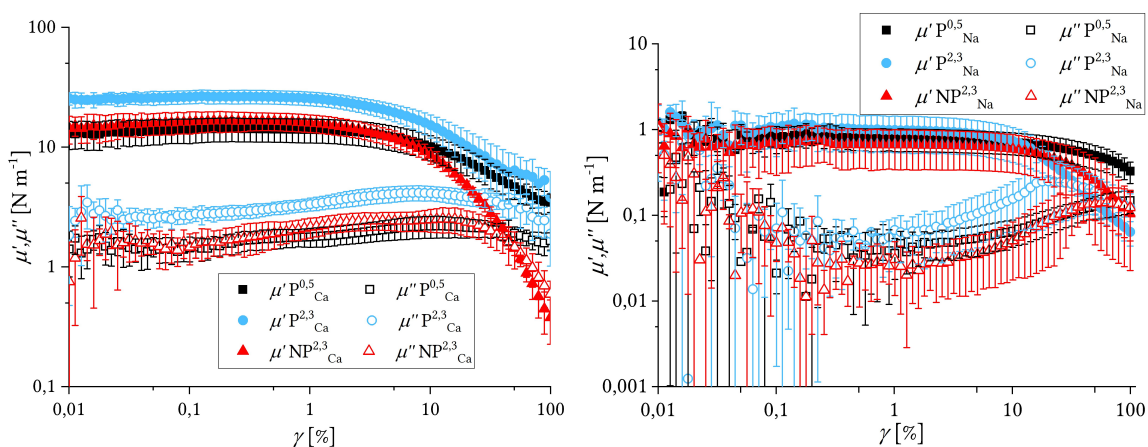


Abbildung 5.12.: Einfluss der Calciumkonzentration sowie der Nanopartikel auf die Amplitudenabhängigkeit der Schermoduln von in  $\text{CaCl}_2$  (links) und  $\text{NaCl}$  (rechts) gelagerten Gelscheiben; mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Wie in Abbildung 5.12 zu erkennen ist, variiert der linear-viskoelastische Bereich (LVE-Bereich) in Abhängigkeit des verwendeten Systems. In Tabelle 5.3 sind die Grenzen des



LVE-Bereichs, die optisch aus den Graphen abgeschätzt wurden, für die unterschiedlichen Systeme zusammengefasst.

Tabelle 5.3.: Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs der emulsionsbasierten Systeme (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

LVE-Grenze [%]	
$P_{Ca}^{0,5}$	2
$P_{Na}^{0,5}$	3
$P_{Ca}^{2,3}$	1
$P_{Na}^{2,3}$	3
$NP_{Ca}^{2,3}$	1
$NP_{Na}^{2,3}$	4

Wie in Tabelle 5.3 zu erkennen ist, zeigen in Natriumchloridlösung gelagerte Gelscheiben einen, im Vergleich zu in Calciumchloridlösung gelagerten Scheiben, breiteren LVE-Bereich. Dies ist ebenfalls auf die Verringerung der Vernetzungsdichte der Gele bei Lagerung in NaCl-Lösung zurückzuführen. Zwischen den im selben Lagerungsmedium gelagerten Scheiben kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

### 5.1.5. Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle

Um aus den Messergebnissen die E-Moduln und Poissonzahlen zu erhalten, wurden die Gleichungen 1.65 und 1.70 gleichgesetzt und nach dem in Abschnitt 1.7.5 erläuterten Verfahren die Poissonzahl  $\nu$  nach Gleichung 1.80 berechnet. Aus der berechneten Poissonzahl wurde sowohl der E-Modul für die kapselbasierten Messungen, als auch ein nach Gleichung 1.81 aus den erhaltenen E-Moduln berechneter theoretischer Wert für den Speichermodul aus der Rheologie,  $\mu'_t$ , bestimmt. Letzterer erlaubt den direkten Vergleich von scherrheologischen Messungen mit den übrigen Methoden. Aus den, in den vorangegangenen Abschnitten bereits gezeigten, Messungen konnten die in Tabelle 5.4 dargestellten Gesamtergebnisse erhalten werden. Um zwischen den mit unterschiedlichen Methoden ermittelten E-Moduln unterscheiden zu können, wird mit den Indizes KK für Kapselkompression und SC für *spinning Capsule* gearbeitet.

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Tabelle 5.4.: Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse zu den mechanischen Eigenschaften der emulsionsgefüllten Kapseln (enthält neben eigenen Daten auch Rohdaten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

	$Y_{KK}$ [N m <sup>-1</sup> ]	$Y_{SC}$ [N m <sup>-1</sup> ]	$\nu_{ber}$	$\mu'$ [N m <sup>-1</sup> ]	$\mu t'$ [N m <sup>-1</sup> ]
$P_{Ca}^{0,5}$	$41 \pm 5$	$41 \pm 6$	$0,1 \pm 1$	$12 \pm 4$	19
$P_{Na}^{0,5}$	$6,0 \pm 0,7$	$6,0 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,5$	$1 \pm 0,3$	2,4
$P_{Ca}^{2,3}$	$32 \pm 7$	$32 \pm 4$	$0,6 \pm 0,3$	$21 \pm 7$	10
$P_{Na}^{2,3}$	$5,8 \pm 0,9$	$5,8 \pm 0,2$	$0,17 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,5$	2,5
$NP_{Ca}^{2,3}$	$63 \pm 6$	$64 \pm 11$	$0,6 \pm 0,3$	$13 \pm 4$	20
$NP_{Na}^{2,3}$	$6,6 \pm 0,8$	$8 \pm 1$	Ber. nicht möglich	$0,6 \pm 0,3$	3,1

Wie in Tabelle 5.4 dargestellt ist, stimmen die Ergebnisse der verwendeten Methoden gut überein. Auffallend ist die relativ starke Änderung der Poissonzahl in Abhängigkeit des verwendeten Systems. Es ist bekannt, dass die chemische Zusammensetzung des Kapselinneren starken Einfluss auf die mechanischen Parameter der Kapselhülle ausübt [58], somit ist dieses Ergebnis konsistent mit vorherigen Arbeiten. Für die meisten Arbeiten zur Bestimmung der Elastizitätsmoduln von Polysaccharidkapseln wurden Poissonzahlen von  $1/3$  angenommen [58, 122]. In Anbetracht der erhaltenen Ergebnisse und der relativ starken Abweichung der Mittelwerte der Poissonzahlen voneinander kann geschlossen werden, dass trotz des geringen Einflusses der Poissonzahl und der hohen erhaltenen Fehler die Methode zur Berechnung selbiger gerechtfertigt ist. Diese resultieren zu weiten Teilen aus den großen Abweichungen der Radien durch unterschiedlichen Größen der Kapseln. Aufgrund der großen Fehler ist die Absolutgröße der erhaltenen Poissonzahlen mit Vorsicht zu betrachten, allerdings bestätigt dies den relativ geringen Einfluss des Absolutwertes der Poissonzahl. Für das System  $NP_{Na}^{2,3}$  konnte aufgrund der relativ großen Unterschiede zwischen den Messungen keine reelle Lösung erhalten werden. Da durch Vergleich der Systeme mittels *spinning Capsule*, Kapselkompression und Rheologie zwischen den in Natriumchloridlösung gelagerten Systemen keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden konnten, wurde für das System  $NP_{Na}^{2,3}$  die für  $P_{Na}^{2,3}$  berechnete Poissonzahl ( $\nu = 0,17$ ) verwendet. Auch hier stimmen die E-Moduln im Rahmen der Fehlergrenzen für beide Kapselvermessungsmethoden gut überein. Bei dem Vergleich der Höhe der Moduln ist wieder eine klare Abstufung nach Lagerungsmedium zu beobachten. Für die in Natriumchloridlösung gelagerten Systeme ist festzustellen, dass die Calciumkonzentration im Inneren der Kapseln keinen signifikanten Einfluss auf die beobachteten Moduln ausübt. Dies deutet darauf hin, dass durch Ionen-

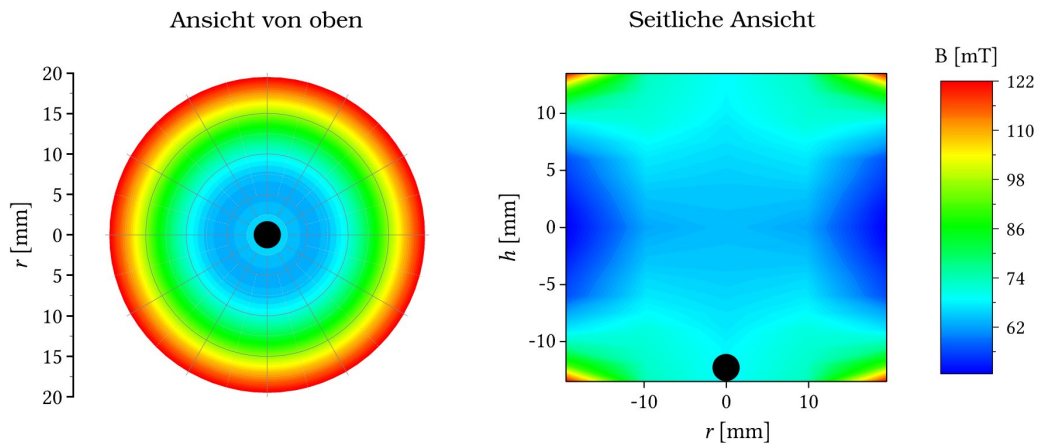
austausch die Vernetzungsdichte bis zu einem gewissen Punkt gesenkt wird. Beispielsweise könnte die eigentliche *egg box*-Struktur innerhalb der G-Blöcke aufgrund ihrer hohen Bindungsstärke unangetastet bleiben, wohingegen weniger starke Verknüpfungen zwischen Mannuronsäureeinheiten (M-M) oder zwischen Guronsäure- und Mannuronsäureeinheiten (G-M) durch den Natriumionenüberschuss ausgetauscht werden können. Ebenfalls ist für die in NaCl-Lösung gelagerten Systeme kein signifikanter Einfluss der Nanopartikel auf die E-Moduln festzustellen. Bei den in Calciumchloridlösung gelagerten Systemen ist hingegen ein stärkerer Einfluss der Zusammensetzung der inneren Phase festzustellen. Der Zusatz von Nanopartikeln führt zu deutlich erhöhten Moduln, was auf eine Wechselwirkung zwischen den Partikeln oder deren stabilisierenden Tensiden und der Membran hindeutet. Da dieser Effekt nur bei der Lagerung in CaCl<sub>2</sub>-Lösung auftritt, scheint der Effekt der Herabsetzung der Vernetzungsdichte jedoch stärker zu sein als ein Einfluss der Nanopartikel. Bezüglich der erhaltenen Fehler muss besonders bei den *spinning Capsule*-Messungen auf die begrenzte Anwendbarkeit dieser Methode auf schwer zu deformierende Kapseln hingewiesen werden. Durch die relativ geringen Änderungen der Kapselform mit Änderung der Rotationsgeschwindigkeit fallen Fehler beim Anfitten der Kontur stärker ins Gewicht, woraus die hohen Fehler resultieren.

Beim Vergleich der aus den übrigen Ergebnissen berechneten und den experimentell bestimmten Schermoduln zeigt sich, dass die berechneten Werte  $\mu'_t$  mit Ausnahme des Systems P<sub>Ca</sub><sup>2,3</sup> geringer sind als die experimentell bestimmten. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Herstellungsverfahren unterschiedlich waren. Während für Kapseln nur ein begrenztes Reservoir an innerer Phase zur Polymerisation zur Verfügung steht, mussten die Gelscheiben mit definierten Volumina beider Phasen und über einen deutlich längeren Zeitraum geliert werden. Dennoch wurde eine insgesamt gute Übereinstimmung erreicht.

### 5.1.6. Deformation der Kapseln im Magnetfeld

Die Messung der magnetischen Deformation erfolgte zwischen zwei Polschuhen eines Elektromagneten. Das ausgemessene Magnetfeld und die Kapselpositionen sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Kapsel wurde in einer Küvette mit der jeweiligen Lagerungslösung an zwei unterschiedlichen Stellen positioniert. Eine Skizze der beiden Messaufbauten findet sich im Experimenterteil auf Seite 65. An der mittleren Position der Kapsel auf dem Polschuh (oben) ist ein radialsymmetrisches Feld vorhanden, allerdings liegt hier nur ein geringer Feldgradient vor, wie in Abbildung 5.13 dargestellt ist. Um einen stärkeren Gradienten zu erreichen, wurde die Kapsel am Rand des Polschuhs vermessen (Abbildung 5.13 unten). Dort ist das Feld allerdings nicht radialsymmetrisch, was für numerische Berechnungen ungünstig ist.

Anordnung mit radialsymmetrischen Feld



Anordnung mit möglichst starkem Gradienten

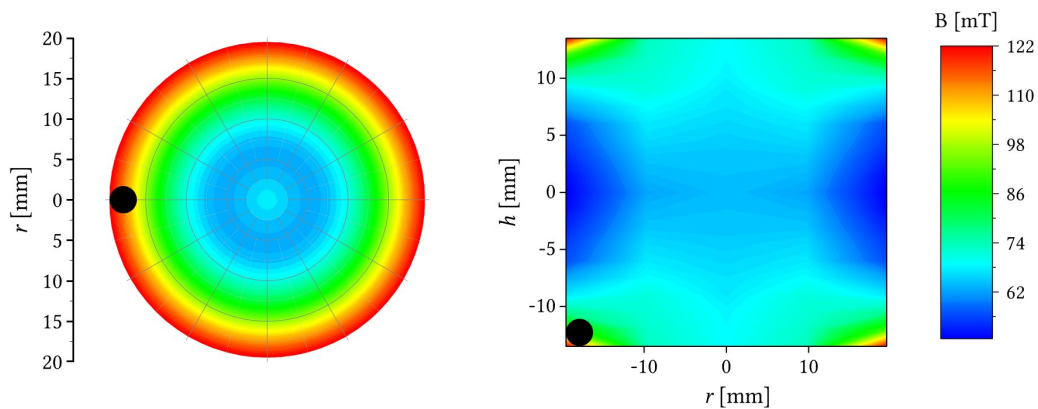


Abbildung 5.13.: Magnetische Flussdichte in Abhängigkeit des Ortes mit Kapselpositionen für die Ebene direkt auf dem Polschuh (links) und seitliche Ansicht der Mittelebene (rechts) mit eingezeichneter Position der Kapsel, Teile mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Zunächst wurde geprüft, ob in möglichst homogenen Magnetfeldern in der Mitte des Polschuhs eine Kapseldeformation erreicht werden kann. Zum Vergleich wurden Tropfen eines ölbasierten Ferrofluids deformiert, das mit einer Monoschicht Octadecyltrichlorsilan (OTS) verkapselt werden sollte. Die Ergebnisse dieser Messungen stammen aus der Masterarbeit von Stefanie Kühne (M. Sc.) [167] und sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

Wie in Abbildung 5.14 zu erkennen ist, ist der undeformierte Tropfen aufgrund sorgfältiger Optimierung der Festkörperfläche mit amphiphobem Ruß und der Wahl einer entsprechenden äußeren flüssigen Phase fast perfekt unbenetzend und kann somit gut als Referenz herangezogen werden. Der Vergleich mit den verwendeten Emulsionen ist ungleich schwieriger,

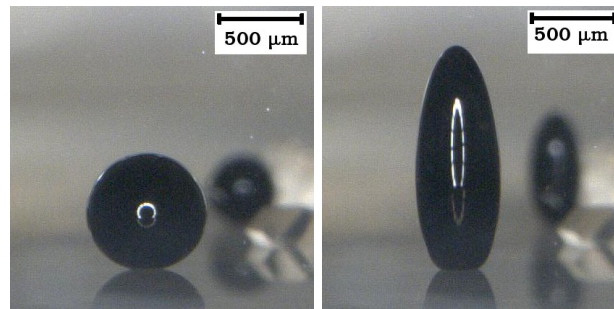


Abbildung 5.14.: Deformation von Ferrofluidtropfen in der Mitte der Polschuhe bei 0 A (links) und 3,5 A (rechts) (Bilder aus der Masterarbeit von Stefanie Kühne [167])

da durch den amphiphilen Charakter der Emulsion immer ein niedrigerer Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Oberfläche resultiert. Die Reaktion dieser Tropfen auf Magnetfelder ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Auslenkung entgegen der Schwerkraft bei beiden Systemen erinnert stark an Rosensweig-Stacheln und wurde für Tropfen in homogenen Magnetfeldern bereits gemessen und theoretisch beschrieben [168]. Die magnetische Energie wird durch die Streckung der Struktur minimiert. Durch die Tatsache, dass keine ideal homogenen Felder erzeugt werden konnten, ergibt sich die Abflachung nach unten durch den Kontakt mit dem Küvettenboden. Das Fehlen einer Spitze wie im homogenen Feld [168] deutet auf zusätzliche inhomogene Anteile hin, die durch das Ausmessen des Magnetfelds bestätigt werden konnten.

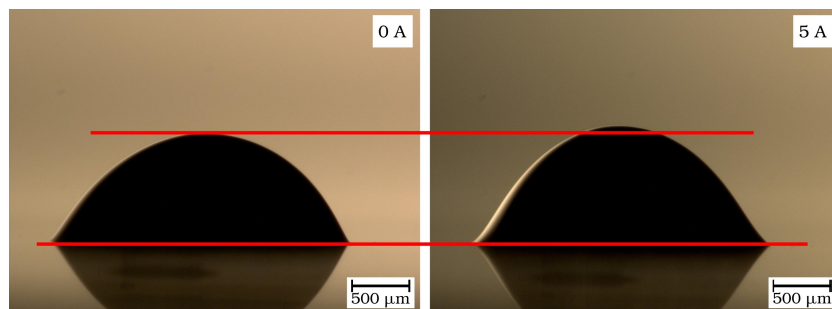


Abbildung 5.15.: Deformation von, mit magnetischen Nanopartikeln versetzten, Emulsionstropfen in der Mitte der Polschuhe (Bilder aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Im Gegensatz zu reinen Ferrofluiden wird bei den zur Verkapselung verwendeten Emulsionen eine deutlich geringere Deformation beobachtet, was sowohl dem zweiphasigen Aufbau als auch der daraus resultierenden geringeren Gesamtkonzentration an Nanopartikeln geschuldet ist. Bei Verkapselung der Emulsionstropfen zu Alginatkapseln konnte keine signifikante Deformation in der Mitte der Polschuhe erreicht werden. Dies ist insofern wenig

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

überraschend, als dass der Emulsionstropfen an sich schon eine sehr geringe Deformation zeigt. Bei zusätzlicher Einwirkung der Kapselhülle entgegen der Deformation ergeben sich keine messbaren Änderungen der Höhe oder Breite der Kapseln.

Deswegen wurden die Kapselmessungen am Rand des Polschuhs durchgeführt, da das Feld dort einen stärkeren Gradienten aufweist. Der Nachteil hierbei ist, dass das Feld nicht symmetrisch ist. Vergleiche mit Tropfen konnten somit nicht durchgeführt werden, da diese je nach Richtung unterschiedlich verformt wurden. Die in NaCl-Lösung gelagerten Kapseln zeigten in Magnetfeldern am Rand der Polschuhe deutliche Deformationen, die in Abbildung 5.16 in Abhängigkeit der durch den Elektromagneten fließenden Stromstärke dargestellt sind. Hierzu ist anzumerken, dass die Angabe der Stromstärke gewählt wurde, um trotz der Inhomogenität des Magnetfelds eine konstante Messgröße verwenden zu können. Durch die leichten Abweichungen in der Kapselform und -größe ist beispielsweise der Abstand zwischen Polschuh und Mittelpunkt der Kapsel nicht konstant. Die starke Abhängigkeit der magnetischen Parameter vom Abstand zum Polschuh sorgt somit dafür, dass die Angabe beispielsweise der magnetischen Flussdichte an einem Referenzpunkt nicht einfach erfolgen kann. Weiterhin ändert sich durch die Deformation der Mittelpunkt der Kapsel. Da zusätzlich das Ferrofluid in Wechselwirkung mit dem äußeren Feld tritt, ist die Angabe der Stromstärke der übersichtlichere Weg.

Wie in Abbildung 5.16 dargestellt ist, konnte eine deutliche Deformation der nanopartikelhaltigen Emulsionskapseln am Rand des Polschuhs in Abhängigkeit der Stromstärke erreicht werden.

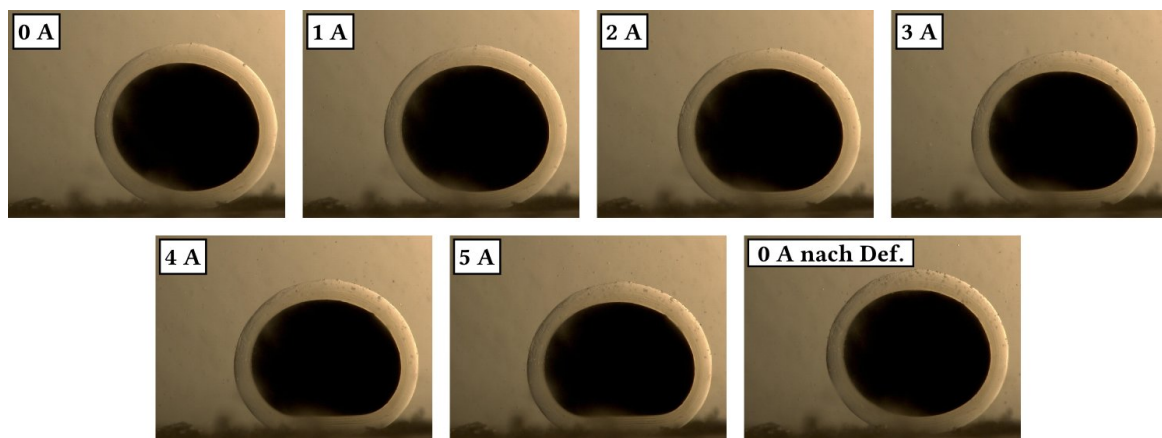


Abbildung 5.16.: Deformation der emulsionsgefüllten, in NaCl-Lösung gelagerten Kapseln im Magnetfeld am Rand des Polschuhs in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Bilder aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Hierbei ist eine deutliche Deformation der Kapseln zu erkennen, diese erfolgt aufgrund der starken Inhomogenität des Magnetfelds jedoch nicht in Form einer Streckung, sondern durch Anziehung in Richtung des stärkeren Felds, die durch den Kontakt mit dem Küvettenboden zu einer Stauchung führt. Eine interessante Eigenschaft ist die Reversibilität der Deformation, die in Abbildung 5.16 dargestellt ist. Das ursprüngliche Höhe-zu-Breite-Verhältnis der gezeigten Kapsel war 0,917, nach der Deformation und Wiedereinstellen von 0 A wurde ein Verhältnis von 0,915 bestimmt. Diese geringe Differenz liegt im Bereich der Genauigkeit der Bildanalyse. Es konnten mehrere Deformationszyklen durchgeführt werden, ohne dass die Kapsel permanent plastisch deformiert wurde. Dies ist für eine mögliche Anwendung der Kapseln als magnetisch schaltbare Ventile in Mikrofluidikapparaturen von Interesse.

Zur Auswertung dieser Messungen wurden die Höhe und Breite der Kapseln in Abhängigkeit der Stromstärke  $I$  vermessen. Hierfür wurden mit dem Programm FIJI/ImageJ die Mikroskopaufnahmen ausgewertet. Aufgrund der bereits erwähnten geringen Unterschiede in Form und Größe der Kapseln konnten keine direkten Mittelwerte der Längen gebildet werden. Stattdessen wurde die prozentuale Änderung der Ursprungsdeformation als Vergleichsgröße gewählt. In Abbildung 5.17 sind die relativen Änderungen der Höhe  $\Delta_{\text{rel}}h$  sowie die relativen Änderungen des Höhe-zu-Breite-Verhältnisses  $\Delta_{\text{rel}}h/b$  dargestellt.

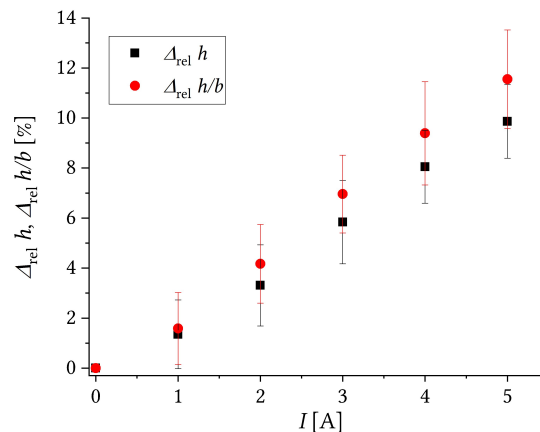


Abbildung 5.17.: Änderung der relativen Höhe sowie des relativen Höhe-zu-Breite-Verhältnisses der in NaCl-Lösung gelagerten Emulsionskapseln in Abhängigkeit der Stromstärke, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (zur Auswertung verwendete Bilder aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])

Wie Abbildung 5.17 entnommen werden kann, wird für das stärkste untersuchte Magnetfeld eine Änderung von  $\Delta_{\text{rel}}h$  von etwa 10% sowie von  $\Delta_{\text{rel}}h/b$  von über 11% erreicht. Weiterhin ist ein annähernd linearer Verlauf der relativen Deformation gegen die Stromstärke zu

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

beobachten. Dies entspricht nicht dem erwarteten Ergebnis, da der Verlauf von Stromstärke gegen die magnetische Flussdichte nicht zwangsläufig linear ist. Allerdings war dieser Effekt reproduzierbar.

Für die in Calciumchloridlösung gelagerten emulsionsgefüllten Kapseln konnte keine signifikante Deformation bei den verwendeten Feldstärken erreicht werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der mechanischen Untersuchungen der Kapselhülle. Durch die deutlich schlechtere Deformierbarkeit im Vergleich zu in NaCl-Lösung gelagerten Kapseln wird eine höhere Kraft benötigt, um die Kapsel zu verformen. Die Wechselwirkung des Ferrofluids mit dem vorhandenen Magnetfeld war hierfür nicht ausreichend. Um in  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gelagerte Kapseln magnetisch zu deformieren müsste mit höheren Nanopartikelkonzentrationen und/oder stärkeren Feldern gearbeitet werden.

Die bereits erwähnte Eigenschaft emulsionsgefüllter Kapseln, getrocknet und rehydriert werden zu können, erstreckt sich ebenfalls auf die magnetisch schaltbaren Kapseln. Somit können sie problemlos für längere Zeit in getrocknetem Zustand gelagert werden. Zur Überprüfung der magnetischen Schaltbarkeit rehydrierter Kapseln wurden getrocknete Kapseln für einen Tag in gesättigter NaCl-Lösung gelagert. Danach wurde analog zu den direkt untersuchten Kapseln die Deformation im Magnetfeld durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

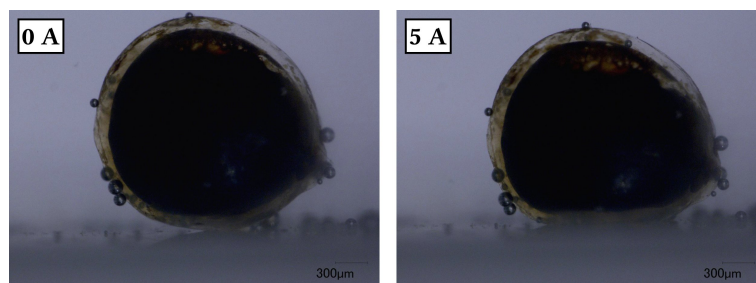


Abbildung 5.18.: Deformation rehydrierter Kapseln im Magnetfeld, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49]

Für die in Abbildung 5.18 gezeigte rehydrierte Kapsel wurde eine Deformation von 8,5% der ursprünglichen Höhe erreicht, was innerhalb der Fehlertoleranz der vermessenen Kapseln liegt (siehe Abbildung 5.17). Somit stellen diese Kapseln ein vielversprechendes System für Anwendungen zur magnetischen Schaltbarkeit dar. Durch die Lagerfähigkeit wird der praktische Nutzen deutlich erhöht.

Insgesamt wurde in diesem Teil der Arbeit eine Möglichkeit gefunden, stabile Ferrofluide in Alginat zu verkapseln. Die Eigenschaften der Hülle und der Deformation in Magnetfeldern



wurden mittels verschiedenster Methoden bestimmt und mit Referenzsystemen ohne Nanopartikel verglichen. Die erhaltenen Kapseln stellen ein neuartiges langzeitstabiles und lagerungsfähiges System dar, das für unterschiedliche Anwendungen, wie magnetische Schalter oder Ventile sowie medizinische Transportsysteme, infrage kommt. Besonders die Kombination von magnetischen Nanopartikeln mit einem Zweiphasensystem, das weitreichende Möglichkeiten zum Einschluss von Medikamenten unterschiedlicher Löslichkeiten bietet, ist hierbei ein interessanter Aspekt.

Da im Rahmen dieser Arbeit in Kooperation mit Christian Wischnewski (M. Sc.) (Lehrstuhl für Theoretische Physik I der Technischen Universität Dortmund, Professor Dr. Jan Kierfeld) eine theoretische Beschreibung der Kapseldeformation in Magnetfeldern erfolgen sollte, wurde ein weiteres Kapselsystem entwickelt. Dies war notwendig, da die Berechnung eines Zweiphasensystems aus einer diamagnetischen Phase und einem in Tröpfchen darin verteilten Ferrofluid extrem komplex ist. Zusätzlich sollte die Deformationsfähigkeit der Kapseln weiter erhöht werden. Die Ergebnisse dieser Teils der Arbeit werden im folgenden Abschnitt, 5.2, vorgestellt.

## 5.2. Direktverkapselung von Öl in Alginat

Da es sich bei der Direktverkapselung von Ölen in Alginat um ein im Rahmen dieser Arbeit neu entwickeltes Verfahren handelt, soll neben dem Hauptziel, der Herstellung und Charakterisierung magnetisch deformierbaren Kapseln, ebenfalls eine genaue Untersuchung der durch direkte Gelierung an der Öl-Wasser-Grenzfläche entstandenen Gelen erfolgen. Hierzu wurde zunächst der Einfluss der Calciumkonzentration getestet. Weiterhin wurde der Einfluss der Tenside Ölsäure und Oleylamin, die für die Stabilisierung der Partikel verwendet wurden, auf die Gelbildung untersucht.

### 5.2.1. Ermittlung eines geeigneten Systems zur Direktverkapselung von Öl in Alginat

Um zweiwertige Ionen, im vorliegenden Fall  $\text{Ca}^{2+}$ , in einer unpolaren Phase zu lösen, musste zunächst ein hierfür geeignetes System gefunden werden. Aufgrund einer Betrachtung der Polarität und der Wasserlöslichkeit wurden unterschiedliche Lösungsmittel ausgewählt und in Kombination mit verschiedenen Calciumsalzen getestet. Hierzu wurde ein Überschuss des jeweiligen Salzes in das Lösungsmittel gegeben und für 5 Tage unter gelegentlichem Schütteln darin belassen. Nach Filtration wurden die klaren Lösungen mit wässriger Alginatlösung über- beziehungsweise unterschichtet. Nach 12 h wurden die Ergebnisse, die in Tabelle 5.5 dargestellt sind, beobachtet.

Tabelle 5.5.: Ergebnisse der Löslichkeitsversuche unterschiedlicher Calciumsalze und Lösungsmittel

	Calciumgluconat $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ $\cdot \text{H}_2\text{O}$	Calciumhydrogen- phosphat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumchlorid $\text{CaCl}_2(\text{anhyd.})$	Calciumlactat $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ $\cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Anisol	-	-	-	-
Chloroform	Membran	Membran	Membran	Membran
Dibuthylether	-	unvollst. Membran	-	-
Dichlormethan	unvollst. Membran	-	unvollst. Membran	-
1-Chlorhexan	-	unvollst. Membran	-	unvollst. Membran
1-Hexanol	-	Membran	vollst. Gelierung	unvollst. Membran

Bei einigen Kombinationen trat eine vollständige oder partielle Membranbildung auf. Lediglich im Fall der Kombination 1-Hexanol/Calciumchlorid war eine sofortige Gelierung zu beobachten. In Abbildung 5.19 sind ausgewählte Photographien der Systeme dargestellt.

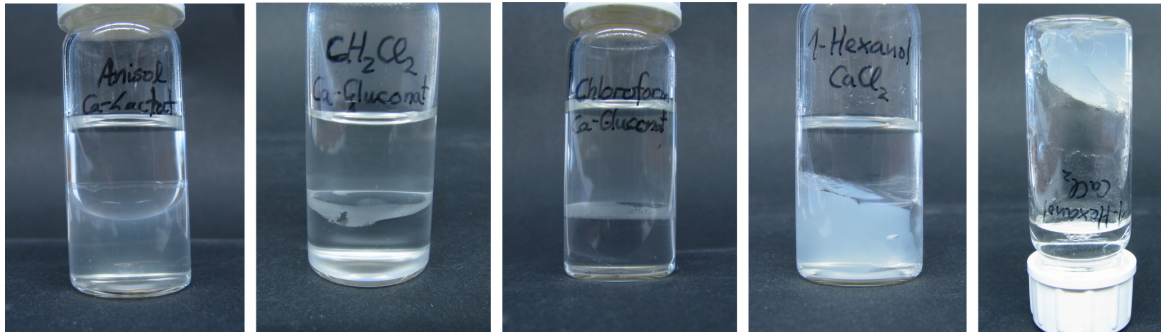


Abbildung 5.19.: Beispiele für Gelierungsarten: keine Membranbildung (links), unvollständige Membranbildung (2. von links), geschlossene Membran (Mitte), vollständige Gelierung (2. von rechts und rechts)

Als Beispiel einer nicht erfolgten Grenzflächenreaktion wurde das System Anisol/Calciumlactat gezeigt. Eine unvollständige Membran ist im zweiten Bild von links abgebildet. Hier wurde als Beispiel die Kombination aus Dichlormethan und Calciumgluconat gewählt. Die hier gebildete Polymerschicht bedeckt die Grenzfläche nur partiell. Als Beispiel für eine durchgehende Membran wurde das System Chloroform und Calciumgluconat ausgewählt und in der mittleren Photographie von Abbildung 5.19 dargestellt. Hier ist eine deutliche Schichtbildung an der kompletten Grenzfläche zu erkennen. Weiterhin ist in dieser Abbildung die Kombination aus 1-Hexanol und  $\text{CaCl}_2$  gezeigt, die zu einer vollständigen Gelierung des Natriumalginats führte. Zur Verdeutlichung ist im rechten Bild in Abbildung 5.19 eine Photographie des verkehrt herum aufgestellten Probengefäßes gezeigt. Eine Übersicht über alle getesteten Systeme inklusive Photographien ist im Anhang auf Seite 174 dargestellt.

Wie in Tabelle 5.5 und Abbildung 5.19 zu sehen ist, wurden die besten Ergebnisse mit der Kombination aus 1-Hexanol und Calciumchlorid beobachtet. Hier genügte die gelöste Ionenkonzentration, um das gesamte vorhandene Alginat zu gelieren. Da zur Untersuchung der Kapseln in Magnetfeldern die Dichte der Kapseln höher als die der Umgebung gewählt werden sollte, wurde ein Gemisch aus 1-Hexanol und Chloroform (3:7) verwendet. Die Mischung mit einem weiteren Lösungsmittel ist weiterhin notwendig, um die Dispergierbarkeit der Nanopartikel zu gewährleisten, 1-Hexanol ist hierfür zu polar.

Weiterhin musste eine Methode entwickelt werden, um eine Direktverkapselung von Ölen in Alginat zu ermöglichen. Das klassische Verfahren zur Herstellung von Alginatkapseln kann hierbei nicht angewendet werden, da der Tropfen durch den hohen Chloroformanteil

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

bei Kontakt mit der Luft-Alginat-Grenzfläche teilweise spreitet. Somit wurde die Gelierung in einem Messzylinder ohne Rühren durchgeführt. Dieser wurde mit 10 ml Natriumalginatlösung gefüllt, die mit vollentsalztem Wasser überschichtet wurde, sodass der Zylinder bis zum Rand gefüllt war. Zur Verkapselung von Öl wurde der Tropfen mittels einer Pipette in der Wasserschicht erzeugt. Dies war notwendig, da direkter Kontakt des calciumhaltigen Öls mit dem Alginat zu einer sofortigen Polymerisation führte, was asymmetrische Kapseln und verstopfte Kanülen zur Folge hatte. Durch die Schwerkraft sinkt der Öltropfen durch die Wasserschicht und geliert bei Kontakt mit der Natriumalginatschicht. Zur Optimierung der Polymerisationszeit wurde der Messzylinder für 30 s umgedreht, sodass die Kapsel während dieser Zeit keinen Kontakt zur Zylinderwand oder dem Boden hatte. Danach wurden die Kapseln mit Wasser gewaschen, um die Polymerisation zu stoppen. Dieses Verfahren ist im Experimentalteil im Abschnitt 2.4.2 auf Seite 59 genauer erläutert.

In Anbetracht des Ziels dieser Arbeit, die magnetische Deformation der Kapseln zu gewährleisten, wurde, wie bereits erwähnt, aufgrund der hohen Dichte als Lösungsmittelgemisch Chloroform und 1-Hexanol verwendet. Für industrielle Anwendungen ist diese Kombination uninteressant, wohingegen das Verfahren an sich vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für Schmierstoffe und Ähnliches bietet. Deswegen wurde als Überprüfung der Übertragbarkeit auf andere Öle eine Mischung aus Paraffinöl und 1-Hexanol (Verhältnis 7:3, Calciumchloridkonzentration  $0,07 \text{ mol l}^{-1}$ , unter Zusatz von je einem Prozent Ölsäure und Oleylamin) verkapselt. Auch hier konnten stabile Kapseln erhalten werden. Solche Kapseln sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

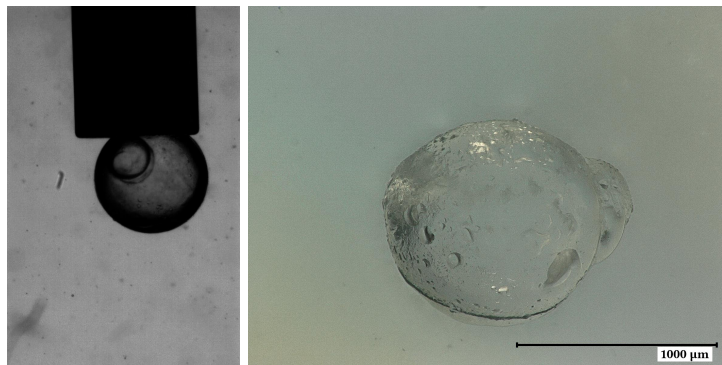


Abbildung 5.20.: Ergebnis der Direktverkapselung eines Paraffinöl/1-Hexanol-Gemischs, Referenzkapillare im linken Bild  $d = 1650 \mu\text{m}$

Die für die Erzeugung dieser Kapseln notwendige Methodik ist ebenfalls im Experimentalteil im Abschnitt 2.4.2 erläutert. Hierbei wird mit einem dreischichtigen Aufbau gearbeitet. Die Tropfen werden am Boden eines Messzylinders in einer 1:1-Mischung aus Glycerin und Wasser erzeugt. Diese steigen auf und treten in Kontakt mit der Natriumalginatlösung, in

der die Gelierung der Kapselhülle stattfindet. Als oberste Schicht wurde wieder vollentsalztes Wasser gewählt, um die weitere Gelierung zu verhindern. Ein Vorteil der Verwendung von Ölen geringerer Dichte ist die Möglichkeit, die Kapselerzeugung als kontinuierliches Verfahren betreiben zu können. Hierbei können die Kapseln an der oberen Grenzfläche einfach entnommen werden. Weiterhin besteht auch hier die Möglichkeit, über ein Trocknen der Kapseln einen flüssigen Kern in einer harten, lagerfähigen Hülle zu erhalten.

Für den weiteren Verlauf der Arbeit wurde jedoch in Anbetracht der Aufgabenstellung mit dem chloroformbasierten System gearbeitet und anhand dessen der Einfluss verschiedener Parameter untersucht. Auf diese Ergebnisse wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

### 5.2.2. Charakterisierung der Kapselsysteme

Die Untersuchung der Kapselsysteme erfolgte anhand mehrerer Methoden. Zunächst wurden Mikroskopaufnahmen der erhaltenen Kapseln angefertigt. In Abbildung 5.21 sind Kapseln, die bei ersten Vorversuchen mit kürzerer Polymerisationszeit und höherer Calciumchloridkonzentration erhalten wurden, dargestellt.

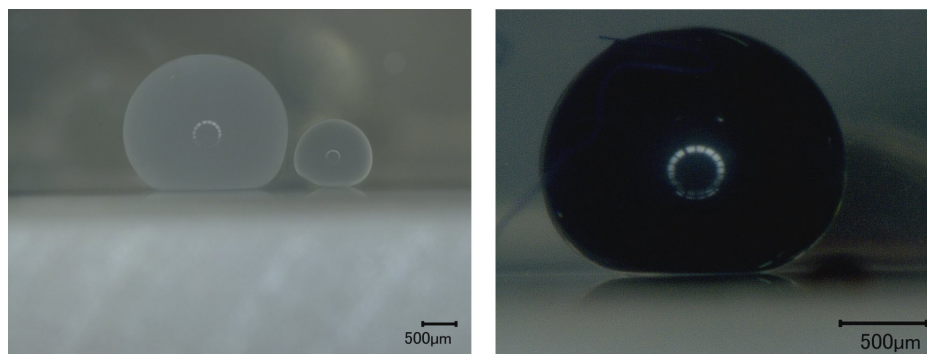


Abbildung 5.21.: Deformation der, durch die Direktverkapselung von Öl erhaltenen, Kapseln durch Gravitation: ohne (links) und mit Nanopartikelzusatz (rechts)

Auffällig ist hierbei die sichtbare Deformation der Kapseln durch Gravitation, was auf eine extrem leicht deformierbare Membran hinweist. Da diese Kapseln nicht sinnvoll zu handhaben waren, wurde die Polymerisationszeit auf 30 s erhöht. Um einen zu den emulsionsgefüllten Kapseln analogen Vergleich zwischen Lagerungsmedien, Calciumkonzentration im Inneren der Kapseln, sowie Einfluss der die Nanopartikel stabilisierenden Tenside ziehen zu können, wurden unterschiedliche Systeme untersucht. Als Calciumkonzentrationen wurden 0,06 und 0,07 mol l<sup>-1</sup> gewählt. Für die verwendete Chloroform/1-Hexanol-Mischung sind jedoch auch Konzentrationen von über 0,09 mol l<sup>-1</sup> möglich.

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Für die Aufgabenstellung, in Magnetfeldern leicht deformierbare Kapseln zu erhalten, wurden zunächst Basissysteme ausgewählt und charakterisiert. Hierfür wurden zwei Calciumkonzentrationen, 0,06 und 0,07 mol l<sup>-1</sup>, verglichen. Weiterhin wurde der Effekt untersucht, den die Tenside, mit denen die magnetischen Nanopartikel stabilisiert sind, auf die Verkapselung ausüben. Da eine Tensidzugabe zu besser handhabbaren und besser geformten Kapseln führte, wurden bei allen Kapselsystemen Tenside zugesetzt. Lediglich rheologische Untersuchungen wurden ohne Tenside durchgeführt. Für Verkapselungen wurden je 1 oder je 2 Volumenprozent Ölsäure und Oleylamin zugesetzt. Eine Übersicht der verwendeten Kapselsysteme, ihrer Benennung und Zusammensetzung sowie mittlere Radien  $r$  und Hüllendicken  $h$  der Kapseln sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Photographien ausgewählter Kapseln sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Für die einfachere Bezeichnung der Systeme wurde ein Benennungsschema verwendet. Der Buchstabe „D“ zu Beginn steht für die Direktverkapselung von Öl in Alginat. Gefolgt wird dieser von einem tiefgestellten Buchstaben, der das Lagerungsmedium spezifiziert. „N“ steht für die Lagerung in gesättigter Natriumchloridlösung, „C“ für 0,5 gewichtsprozentige CaCl<sub>2</sub>-Lösung. Die darauffolgende Zahl bezeichnet die Calciumchloridkonzentration in der organischen Phase, „6“ für eine Konzentration von 0,06 und „7“ für eine Konzentration von 0,07 mol l<sup>-1</sup>. Hierauf folgt ein Bindestrich, hinter dem der Tensidanteil vermerkt ist. „1“ steht für die Zugabe von je einem Volumenprozent Ölsäure und Oleylamin, bei einem Index von „2“ wurde entsprechend die doppelte Menge zugefügt. Somit besteht das System D<sub>C</sub>6-1 aus einer Ölphase, die 0,06 mol l<sup>-1</sup> Calciumchlorid sowie je ein Prozent Ölsäure und Oleylamin enthält. Die Lagerung erfolgte in CaCl<sub>2</sub>-Lösung.

Tabelle 5.6.: Übersicht der Zusammensetzung der, für die Direktverkapselung von Öl verwendeten, Kapselsysteme sowie erhaltene Größen und Radien

Bezeichnung	$c(\text{CaCl}_2)$ [mol l <sup>-1</sup> ]	$x$ (Tens.) [%]	Lagerungslsg.	$r$ [μm]	$h$ [μm]
D <sub>N</sub> 6-1	0,06	je 1	NaCl ges.	1091 ± 105	69 ± 11
D <sub>C</sub> 6-1	0,06	je 1	CaCl <sub>2</sub> 0,5% <sub>w</sub>	1004 ± 25	63 ± 9
D <sub>N</sub> 6-2	0,06	je 2	NaCl ges.	1005 ± 139	119 ± 30
D <sub>C</sub> 6-2	0,06	je 2	CaCl <sub>2</sub> 0,5% <sub>w</sub>	1149 ± 64	91 ± 16
D <sub>N</sub> 7-1	0,07	je 1	NaCl ges.	1252 ± 171	66 ± 6
D <sub>N</sub> 7-1+NP	0,07	je 1	NaCl ges.	794 ± 87	ca. 3
D <sub>C</sub> 7-1	0,07	je 1	CaCl <sub>2</sub> 0,5% <sub>w</sub>	1059 ± 152	44 ± 6
D <sub>N</sub> 7-2	0,07	je 2	NaCl ges.	1230 ± 160	109 ± 34
D <sub>C</sub> 7-2	0,07	je 2	CaCl <sub>2</sub> 0,5% <sub>w</sub>	1119 ± 201	174 ± 52

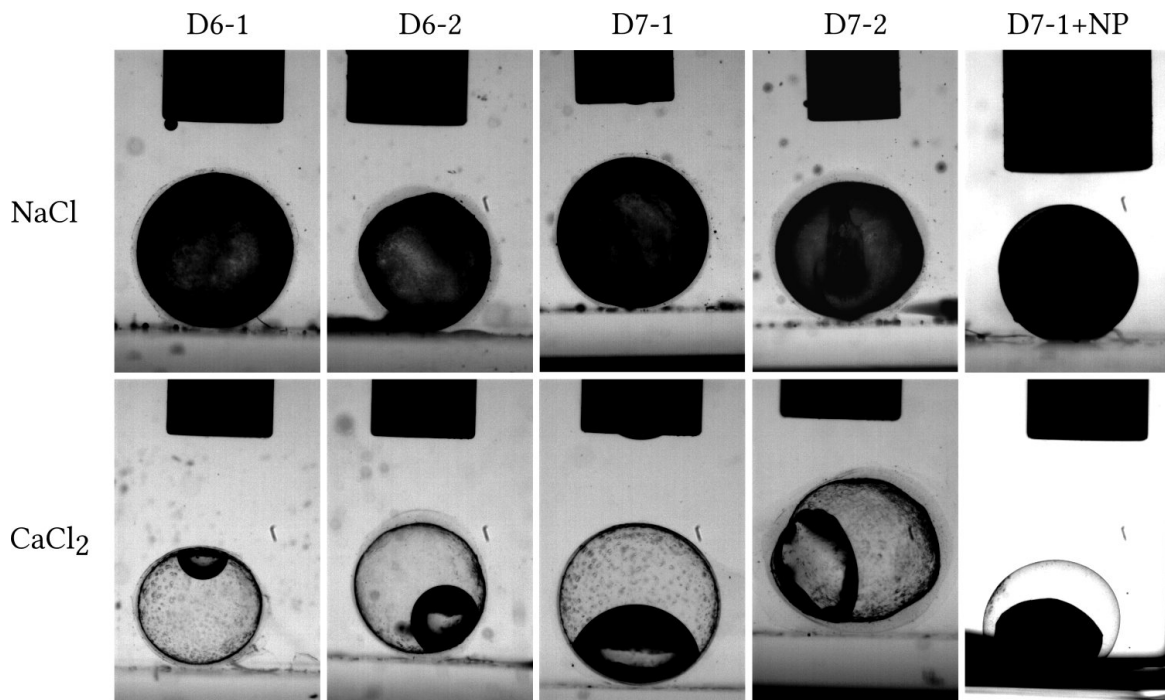


Abbildung 5.22.: Photographien der unterschiedlichen Kapselsysteme, Dicke der Referenzkapillaren  $1650 \mu\text{m}$

Zunächst soll auf den Vergleich zwischen den Systemen mit und ohne Nanopartikelzugabe eingegangen werden, also der Vergleich zwischen den Systemen  $D_{N7-1}$  und  $D_{N7-1+NP}$ . Bezüglich der mittleren Radien ist eine deutliche Verkleinerung bei Nanopartikelzugabe zu erkennen. Dies ist vermutlich in der durch den höheren Tensidanteil verursachten Absenkung der Grenzflächenspannung begründet. Hierdurch fallen die gebildeten Tropfen schneller von der Dosierspitze ab, das resultierende Volumen des Tropfens und damit der Radius der Kapsel sinken. Bei der Bestimmung der Hüllendicke trat das Problem auf, dass sie so gering war, dass sie aus den Photographien nicht ausgemessen werden konnte. Deswegen wurde eine Abschätzung über REM-Aufnahmen vorgenommen, die im weiteren Verlauf dieses Abschnitts diskutiert wird. Allerdings kann bereits an dieser Stelle festgestellt werden, dass der Zusatz von Magnetitnanopartikeln die Hüllendicke und damit anscheinend die Gelierungsgeschwindigkeit senkt, da innerhalb derselben Zeitspanne weniger Alginate vernetzt wurde.

Bezüglich des Vergleichs der Systeme ohne Nanopartikel kann mit Blick auf Tabelle 5.6 festgestellt werden, dass im Rahmen der Fehler keine signifikanten Unterschiede zwischen den mittleren Kapselradien der unterschiedlichen Systeme zu erkennen ist. Dies liegt allerdings je nach System in der nicht ideal kugelförmigen Gestalt der Kapseln und den daraus resultierenden hohen Standardabweichungen begründet. Bei Betrachtung der Hüllendicke fällt auf, dass höhere Tensidkonzentrationen im Inneren der Kapseln zu einer Erhöhung von  $h$

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

führen. Da dieser Effekt unabhängig vom Lagerungsmedium ist, deutet dies auf eine schnellere Gelierung hin, da in der gleichen Zeitspanne mehr Alginat vernetzt wurde. Weiterhin ist festzuhalten, dass die Calciumkonzentration keinen signifikanten Einfluss auf die Hüllendicke ausübt.

Wie in Abbildung 5.22 zu sehen ist, sind optisch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kapselsystemen festzustellen. Zunächst scheint das Lagerungsmedium signifikanten Einfluss auf den Kapselinhalt auszuüben. Die in gesättigter Natriumchloridlösung gelagerten Kapseln sind leicht trüb, was an der dunkleren Färbung der inneren Phase zu erkennen ist. Auffällig bei den in 0,5%<sub>w</sub> Calciumchloridlösung gelagerten Kapseln ist der zweiphasige Aufbau im Inneren, teilweise mit an der Hülle anhaftenden Tröpfchen. Dies deutet darauf hin, dass Flüssigkeit von außen in die Kapseln eindringt. Dies wird vermutlich durch den osmotischen Druck verursacht. Alginatmembranen sind durchlässig für Wasser, die Trennung in zwei Phasen deutet ebenfalls darauf hin, dass es sich bei der zweiten Phase um in die Kapsel eingedrungenes Wasser handelt. Da die NaCl-Lösung deutlich stärker konzentriert ist als die Calciumchloridlösung ist das Eindringen von Wasser durch die Alginatmembran für NaCl deutlich vermindert. Wird eine Mischung aus gesättigter NaCl-Lösung und Calciumchloridlösung als Lagerungsmedium verwendet ist der Effekt geringer ausgeprägt, wie in Abbildung 5.23 zu erkennen ist. Die dort erkennbare dunkel umrandete kugelförmige Phase im Inneren der Kapseln ist vermutlich das Öl, die obere Phase ist die neue Phase, die vermutlich aus Wasser besteht.

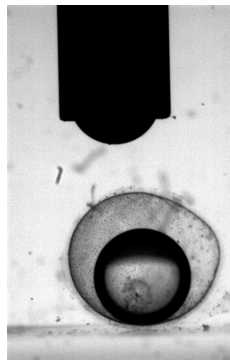


Abbildung 5.23.: Photographie einer Kapsel, die in einem 1:1-Gemisch aus gesättigter NaCl-Lösung und 0,5%<sub>w</sub> CaCl<sub>2</sub>-Lösung gelagert wurde, Dicke der Referenzkapsillaren 1650  $\mu\text{m}$

Dieser Effekt führte dazu, dass in Calciumchloridlösung gelagerte Kapseln nur sehr eingeschränkt untersucht werden konnten. Weiterhin ist in Abbildung 5.22 ein Effekt der Tenside zu beobachten, der bereits in Tabelle 5.6 aufgeführt wurde. Die Kapseln, die einen höheren Tensidanteil enthalten, weisen eine erhöhte Hüllendicke auf. Weiterhin kann ein



deutlicher Einfluss auf die Form der Kapseln beobachtet werden. Die aufgrund von Form und Gleichmäßigkeit geeignetsten Kapseln wurden mit dem System D7-1, also mit einer Calciumchloridkonzentration von  $0,07 \text{ mol l}^{-1}$  und dem Zusatz von je einem Prozent Ölsäure und Oleylamin erreicht. Bei gleicher Tensidkonzentration und einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von  $0,06 \text{ mol l}^{-1}$  wurden ebenfalls runde Kapseln mit gleichmäßiger Hülle erhalten. Die Erhöhung der Tensidkonzentration auf zwei Prozent führte zu einer Deformation der Kapseln und ungleichmäßigeren Hüllendicken pro Kapsel. Dies deutet darauf hin, dass die Tenside starken Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit nehmen. Bei zu hoher Konzentration erfolgt die Gelierung so schnell, dass nach dem Ablösen des Tropfens von der Kanüle keine Ausbildung einer Kugelform erfolgen kann, bevor die Gelierung die Beweglichkeit der Oberfläche einschränkt.

Hierbei stellt sich die Frage, ob strukturelle Unterschiede zwischen regulär erzeugtem, also durch die Reaktion von in Wasser gelöstem Calciumchlorid mit in Wasser gelöstem Natriumalginat ohne weitere Zusatzstoffe, und durch die Gelierung an der Öl/Wasser-Grenzfläche entstandenem Calciumalginatgel bestehen. Hierfür wurden Kapseln hergestellt und mittels Rasterelektronenmikroskopie durch Frau Monika Meuris untersucht. Weiterhin wurden hier Kapseln mit und ohne Tensidzusatz verglichen.

Wie in Abbildung 5.24 zu erkennen ist, weichen die Oberflächenstrukturen der Alginatgele teilweise deutlich voneinander ab. Auf der Oberfläche von durch Kontakt zweier wässriger Phasen erzeugter Calciumalginatgele, ist, wie im oberen Bild in Abbildung 5.24 gezeigt ist, eine Strukturierung mit plättchenartigen Erhebungen zu erkennen. Bei Vergleich dieses Systems mit an der Öl/Wasser-Grenzfläche geliertem Calciumalginatgel fällt auf, dass ohne den Zusatz von Tensiden diese Strukturierung an der Ölseite völlig fehlt. An der Wasserseite ist hingegen eine deutlich stärkere Ausbildung von Plättchenstrukturen zu erkennen. Der Zusatz von Tensiden führt zu einem vollständigen Verlust der Oberflächenstrukturierung. Dies deutet darauf hin, dass durch die Gelierung an der Öl/Wasser-Grenzfläche eine andere Polymerstruktur erhalten wird. Eventuell wird dieser Effekt durch die Senkung der Oberflächenspannung verursacht.

Die mit Nanopartikeln versetzten Kapseln sind, ebenso wie das dazugehörige System ohne Nanopartikel, relativ sphärisch. Der deutlichste Unterschied besteht in der Hüllendicke, die für nanopartikelhaltige Kapseln nicht mit dem üblichen Verfahren, dem Ausmessen von Mikroskopaufnahmen mit Referenzkanüle, erfolgen konnte. Optisch konnte keine Hülle erkannt werden. Deswegen wurden hier zur Abschätzung der Hüllendicke rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Ebenso wie bei den emulsionsgefüllten Kapseln wurden die Kapseln zur Anfertigung von REM-Aufnahmen vor der Messung geöffnet, um ein Zer-

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

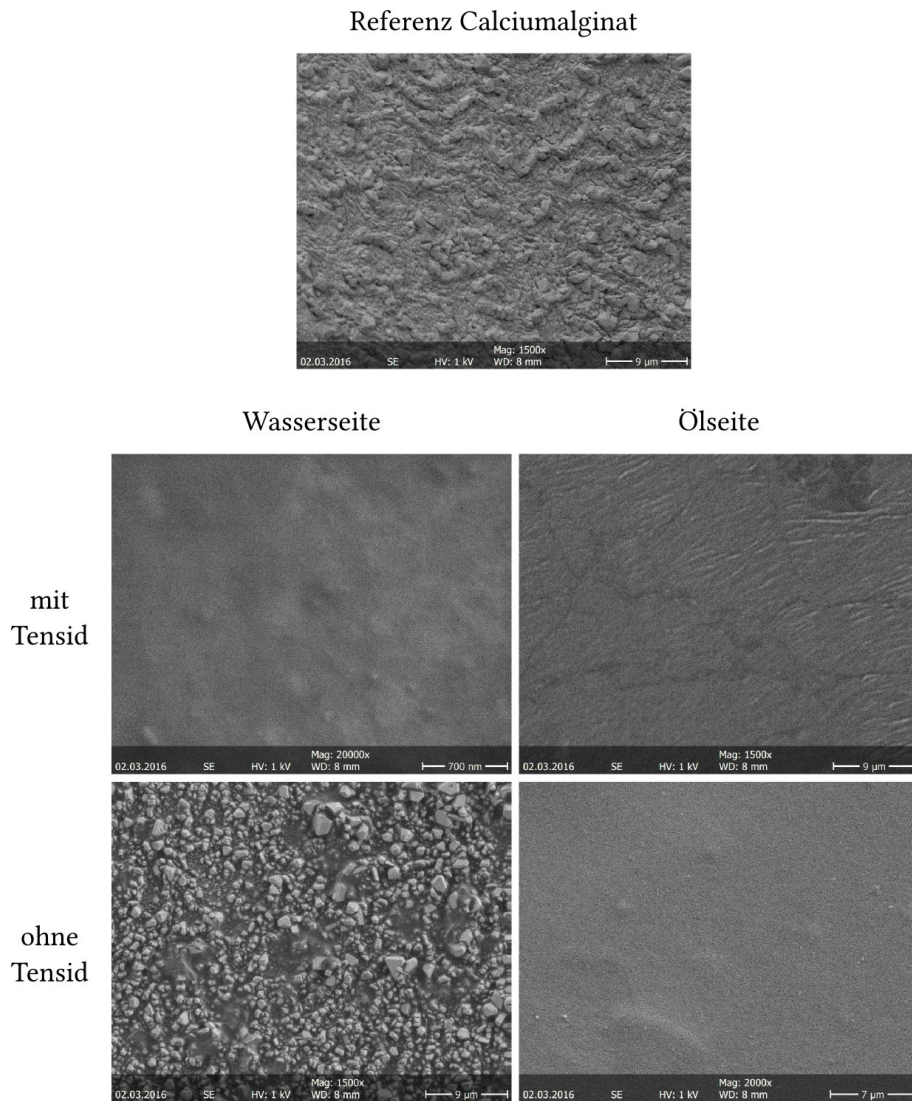


Abbildung 5.24.: Vergleich von REM-Aufnahmen eines durch Kontakt wässriger Lösungen erzeugten Calciumalginatgels (Referenz, oben) mit Alginatgel, das an der Öl-Wasser-Grenzfläche entstand; Darstellung des Tensideinflusses und der Kontaktflüssigkeit auf das Gel

platzen im Ultrahochvakuum zu verhindern. In Abbildung 5.25 ist ein Vergleich zwischen einer mit Nanopartikeln versetzten Kapsel sowie einer Kapsel des Referenzsystems dargestellt.

Wie in Abbildung 5.25 zu sehen ist, ist die Oberfläche der Kapsel mit Ferrofluidfüllung rauher als die der Kapsel ohne Nanopartikelzusatz. Die nicht mit Nanopartikeln gefüllte Kapsel zeigt eine von kleinen Erhebungen auf einer glatten Oberfläche geprägte Struktur. Dies stimmt, wie erwartet, mit den in Abbildung 5.24 gezeigten Oberflächen für die Öl/Wasser-Grenzflächenpolymerisation mit Tensidzusatz überein. Diese Struktur zieht sich,

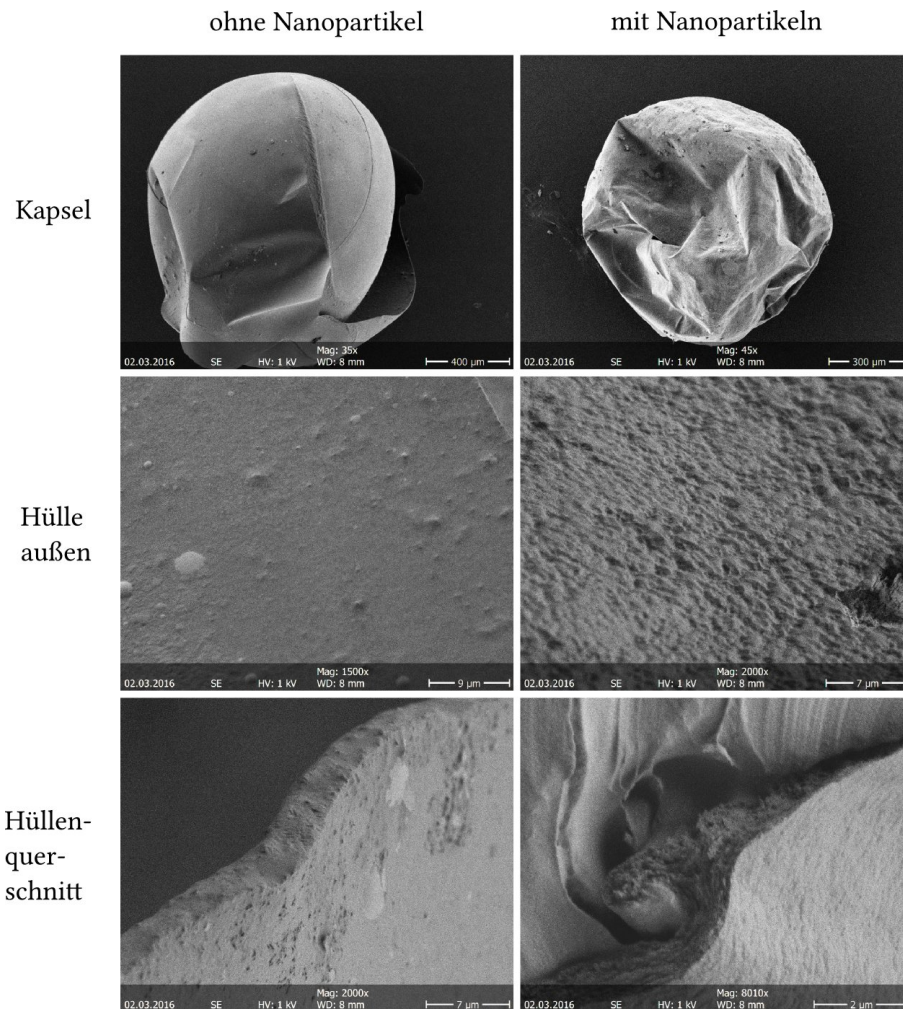


Abbildung 5.25.: Vergleich der Hüllenstruktur einer nanopartikelhaltigen Kapsel mit dem Referenzsystem ohne Nanopartikelzusatz

wie im unteren linken Bild der Abbildung 5.25 gezeigt ist, durch die gesamte Alginathülle. Es ist nicht klar, woraus diese Oberflächenstruktur folgt. Der Zusatz von Nanopartikeln sorgt für eine deutliche Änderung der Oberflächenstruktur und Hüllendicke im Vergleich zu sämtlichen Referenzsystemen. Dies deutet auf eine Änderung der Geleigenschaften hin, jedoch können keine Einschlüsse von Nanopartikelaggregaten in der Hülle festgestellt werden. Bei Betrachtung der extrem geringen Hüllendicke von unter einem Mikrometer muss berücksichtigt werden, dass REM-Messungen im Ultrahochvakuum durchgeführt werden. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei Alginat um ein Hydrogel handelt, entweicht im Vergleich zu nicht getrockneten Kapseln ein signifikanter Teil des Gelvolumens durch Wasserabgabe. Jedoch ist in Anbetracht des Vergleichs zu den Kapseln ohne Nanopartikelzusatz eine, sich bereits in Abbildung 5.22 optisch andeutende deutliche Reduktion der Hüllendicke festzustellen. Dies deutet darauf hin, dass die Nanopartikel die Reaktionsgeschwindigkeit be-

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

einflussen. Bezüglich der Hüllendicke der nanopartikelhaltigen Kapseln wurde aus den REM-Aufnahmen eine Hüllendicke der nicht getrockneten Kapseln von etwa  $3 \mu\text{m}$  abgeschätzt.

Ein weiterer elementarer Punkt für die theoretische Beschreibung der Deformation von ferrofluidgefüllten Kapseln ist die Stabilität der verwendeten Nanopartikel. Diese wurde mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht, indem die inner Phase einer Kapsel verdünnt wurde. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Die mittlere Partikelgröße lag bei  $d = 7,8 \pm 1,5 \text{ nm}$  bei einem  $PDI$  von  $0,189 \pm 0,04$ .

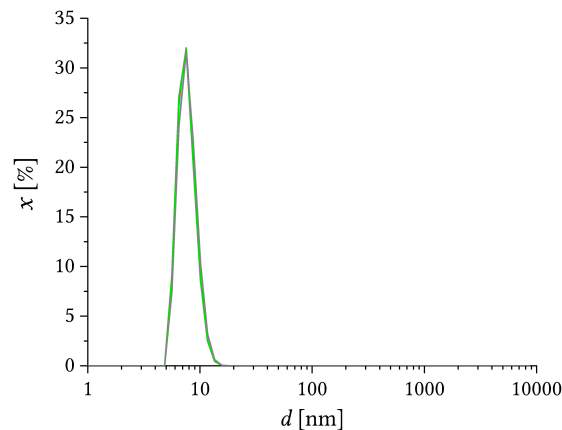


Abbildung 5.26.: Ergebnis der DLS-Messung der inneren Phase der nanopartikelhaltigen Kapseln

Wie in Abbildung 5.26 zu erkennen ist, existiert nur eine enge Größenverteilung um einen Mittelwert von etwa 8 nm. Dieser Wert ist im Vergleich zu einzelnen Synthesechargen zwar leicht erhöht, jedoch wurden zusätzlich Tenside zugegeben, die den Partikeldurchmesser erhöhen können. Die Abwesenheit eines zweiten Maximums und einer deutlicheren Verschiebung zu höheren Werten spricht gegen eine signifikante Aggregation der Partikel. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Partikel stabil sind und somit superparamagnetische Eigenschaften aufweisen sollten. Da bei der dynamischen Lichtstreuung der hydrodynamische Radius, also der Radius des Kerns inklusive Tensidhülle und gegebenenfalls Hydrathülle gemessen wird, liegt der Kerndurchmesser unter dem mittels DLS bestimmten Wert.

Ein weiterer wichtiger Punkt für die theoretische Berechnung der Kapseldeformation ist die genaue Kenntnis der Magnetitkonzentration. Dies ist insofern nicht trivial, als dass lediglich eine Gesamtmassenkonzentration bekannt ist, die sowohl die Magnetitkerne, als auch die fest gebundene Tensidhülle sowie freie Tenside umfasst. Um eine Abschätzung der Magnetitmenge zu bekommen, wurden Messungen mittels ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas) an der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen der TU Dortmund am Lehrstuhl für Technische Chemie von Frau Iris Henkel durchgeführt.

Für eine Gesamtmassenkonzentration von  $516 \text{ g l}^{-1}$ , mit der die Deformation in Magnetfeldern durchgeführt wurde, wurde eine Magnetitkonzentration von  $438 \text{ g l}^{-1}$  ermittelt.

Eine weitere, für die folgenden Messungen und Rechnungen notwendige, Größe ist die Dichte der inneren Phase der Kapseln. Diese ist für die inneren Phasen der nanopartikelhaltigen Kapseln sowie des direkten Referenzsystems D<sub>N</sub>7-1 in Tabelle 5.7 dargestellt.

Tabelle 5.7.: Dichten der inneren Phasen der nanopartikelhaltigen Kapseln sowie des Referenzsystems

	$\rho [\text{g cm}^{-3}]$
D <sub>N</sub> 7-1	1,271817
D <sub>N</sub> 7-1+NP	1,392198

### 5.2.3. Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der Methode der Kompression zwischen parallelen Platten

Analog zum Vorgehen bei emulsionsgefüllten Kapseln wurde auch für die Direktverkapselung von Öl in Alginatmembranen eine gründliche Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften vorgenommen. In Abbildung 5.27 ist der Unterschied zwischen den Kraft-Abstands-Kurven für das System D7-1 in Abhängigkeit der Lagerungsmedien, Calciumchloridlösung  $0,5\%_w$  und gesättigter Natriumchloridlösung, dargestellt.

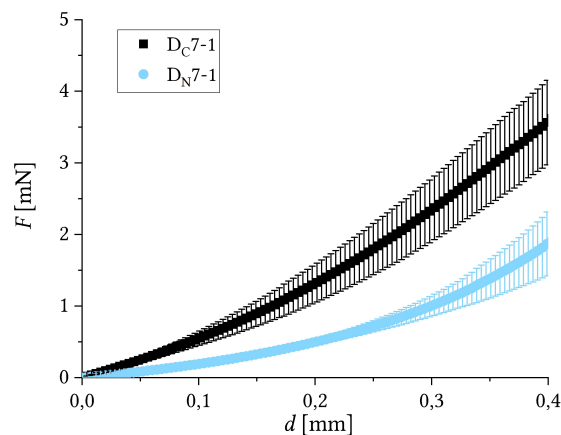


Abbildung 5.27.: Vergleich zwischen in gesättigter Natriumchlorid- und in 0,5-prozentiger Calciumchloridlösung gelagerten Kapseln mit  $0,07 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  und je einem Prozent Ölsäure und Oleylamin

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Wie Abbildung 5.27 entnommen werden kann, ist auch bei dieser Art von Alginatkapseln ein deutlicher Effekt der Lagerungslösung zu erkennen. Analog zu den emulsionsgefüllten Kapseln werden auch die bei der Direktverkapselung von Öl in Alginat erhaltenen Kapseln durch Lagerung in gesättigter Natriumchloridlösung leichter deformierbar. Die zur Kompression um einen bestimmten Weg benötigte Kraft ist bei in NaCl-Lösung gelagerten Kapseln deutlich geringer, was auf eine niedrigere Vernetzungsdichte schließen lässt. Im Weiteren sollte der Einfluss der Calcium- und Tensidkonzentration im Inneren der Kapseln auf die mechanischen Eigenschaften des Gels untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 5.28 dargestellt.

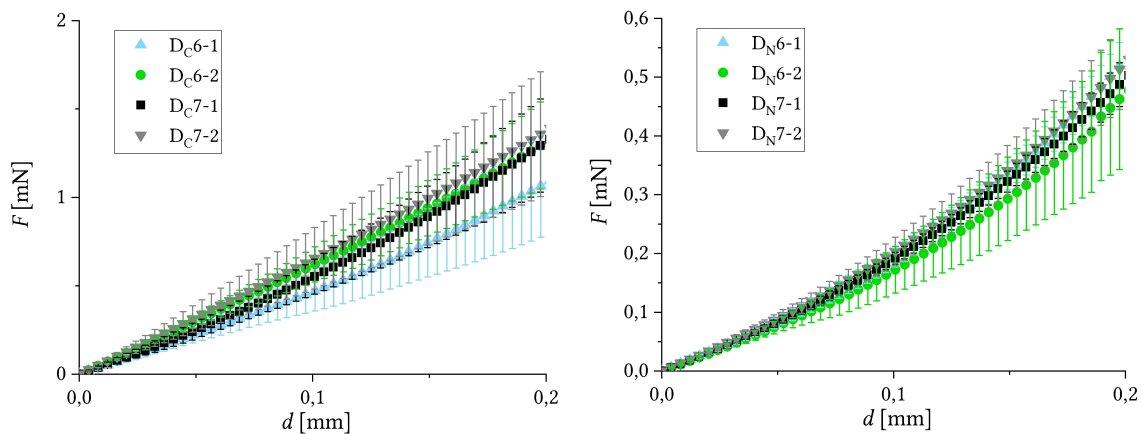


Abbildung 5.28.: Einfluss der Calcium- und Tensidkonzentration im Inneren der Kapseln auf die Kraft-Abstands-Kurven für in  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (links) und in NaCl-Lösung gelagerten Kapseln (rechts)

Wie in Abbildung 5.28 zu sehen ist, können bei in  $\text{CaCl}_2$  gelagerten Kapseln im Rahmen der Fehler nur geringe Unterschiede zwischen den Systemen festgestellt werden. Somit scheint sowohl die Tensid- als auch die Calciumkonzentration im Inneren der Kapseln keinen signifikanten Einfluss auf die Elastizität der Membran auszuüben. Weiterhin kann bei Betrachtung der in Abbildung 5.28 rechts dargestellten, in NaCl-Lösung gelagerten, Kapseln festgestellt werden, dass dort ebenfalls kein nennenswerter Einfluss der Calcium- und Tensidkonzentration im Inneren der Kapseln vorliegt. Auch wenn in Bezug auf die Steigungen keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit der Calcium- und Tensidkonzentration festgestellt werden konnten, soll auf die deutlich unterschiedliche Handhabbarkeit hingewiesen werden. Bei der Handhabung der Kapseln war ein starker Effekt auf die Stabilität der Kapseln in Abhängigkeit der Tensidkonzentration festzustellen, wobei geringere Konzentrationen zu weicheren und extrem fragilen Kapseln führten. Dieses Verhalten führte dazu, dass sich Kapseln ohne Tensidzusatz als zu instabil für die Messung mittels der Methode der Kapselkompression erwiesen. Ein weiterer deutlich wahrnehmbarer Effekt wird auf die Reaktionsge-

schwindigkeit ausgeübt. Hierbei führt die Zugabe von Tensiden zu einer deutlich schnelleren Gelbildung, was in Anbetracht der in Tabelle 5.6 dargestellten Hüllendicken bereits diskutiert wurde. Vermutlich wird der Transfer der Calciumionen an die Grenzfläche durch Wechselwirkungen mit den Tensiden beschleunigt. Während bei Kapseln, die ohne Tensid- und Nanopartikelzusatz hergestellt wurden, zwar recht instabile, aber definitiv von einer Hülle umschlossene Kapseln erhalten werden konnten, war dies für Kapseln mit  $500 \text{ g l}^{-1}$  Magnetitnanopartikeln in der inneren Phase der Kapsel bei der gleichen Polymerisationszeit nicht mehr möglich. Hier mussten Tenside zugegeben werden, um Kapseln erhalten zu können. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen der emulsionsgefüllten Kapseln. Auch hier senkten die Nanopartikel die Stabilität der Kapseln. Generell kann somit in Kombination mit den übrigen Ergebnissen geschlossen werden, dass die Zugabe von Tensiden die Geschwindigkeit der Gelbildung erhöht, wohingegen der Zusatz von Nanopartikeln diese senkt. Möglich ist hierbei, dass beide Effekte auf veränderten Transfereigenschaften der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen an die Grenzfläche beruhen. Die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Nanopartikel könnte aus einer sterischen Konkurrenz an der Oberfläche entstehen. An Stellen, an denen sich die Magnetitpartikel an der Grenzfläche anlagern, können die Calciumionen nicht mehr mit dem Alginat reagieren. Auch wenn diese Anlagerung aufgrund der Größe der Partikel wahrscheinlich nur temporär ist, könnte diese Konkurrenz um Oberfläche dennoch die Gelierungsgeschwindigkeit senken.

Für das Hauptziel dieser Arbeit, der Verkapselung eines stabilen Ferrofluids in einer magnetisch deformierbaren, flexiblen Hülle wurde als optimale Kombination  $0,07 \text{ mol l}^{-1}$  Calciumchlorid mit Zusatz von je einem Volumenprozent Ölsäure und Oleylamin festgestellt. In Abbildung 5.29 ist der Einfluss der Nanopartikel auf die Kraft-Abstands-Kurven der Kapseln mit  $0,07 \text{ mol l}^{-1}$  dargestellt.

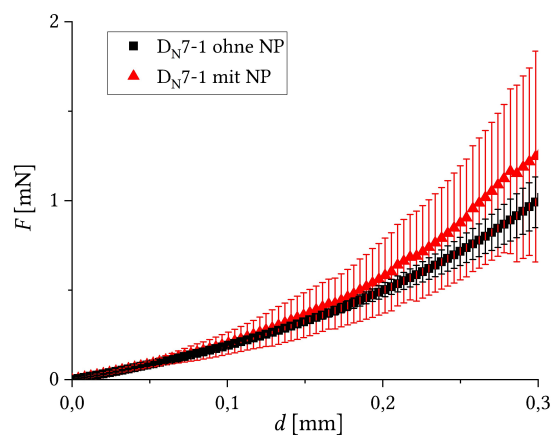


Abbildung 5.29.: Vergleich der Kapselkompressionskurven des Systems  $D_N7-1$  mit und ohne Nanopartikel

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Wie Abbildung 5.29 entnommen werden kann, ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Kraft-Abstandskurven mit und ohne Nanopartikel zu erkennen. Jedoch erfolgte ein deutlich früherer Bruch der Kapseln mit Nanopartikeln, besonders bei Kontakt mit trockenen Flächen. Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wurde, weist die Hülle der nanopartikelhaltigen Kapseln eine deutlich geringere Dicke auf, die diesen Stabilitätsunterschied erklären kann. Da für die Berechnung des E-Moduls die Hüllendicken mit einfließen, müssen beim Vergleich der Steigungen die deutlich unterschiedlichen Hüllendicken berücksichtigt werden. Weiterhin sind die Radien der Kapseln ebenfalls verschieden. Somit kann eine sinnvolle Diskussion erst in Kombination mit den Ergebnissen der Methode der rotierenden Kapsel und der Bestimmung der Poissonzahl erfolgen. Diese erfolgt in Kapitel 5.2.6.

### 5.2.4. Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit der Methode der rotierenden Kapsel

Die Messungen mittels der *spinning Capsule*-Methode konnten für das hier verwendete Kapselsystem nur sehr eingeschränkt verwendet werden, da es für die Auswertbarkeit der Methode wichtig ist, eine zunächst möglichst undeformierte Kapsel zu vermessen. Für Kapseln, die mit je 2% Ölsäure und Oleylamin hergestellt wurden, resultierte aus der extrem schnellen Polymerisation eine inhomogene Kapselform. Weiterhin zeigten in Calciumchloridlösung gelagerte Kapseln, wie bereits in Abschnitt 5.2.2 dargestellt wurde, einen Eintritt von Flüssigkeit in das Kapselinnere, wodurch eine ungleichmäßige Gewichtsverteilung dafür sorgte, dass die Kapseln nicht gut genug im Zentrifugalfeld fixiert werden konnten. Somit wurde diese Methode nur für in NaCl-Lösung gelagerte ferrofluidgefüllte Kapseln sowie das direkte Referenzsystem verwendet. In Abbildung 5.30 ist ein Vergleich der nanopartikelhaltigen Kapseln und des Referenzsystems bei der niedrigsten und einer relativ hohen Rotationsgeschwindigkeit gezeigt.

Beim Vergleich der in Abbildung 5.30 dargestellten Deformationen im Zentrifugalfeld ist gut die unterschiedliche Größe der Kapselsysteme zu erkennen. Weiterhin kann bei den nanopartikelhaltigen Kapseln bei hohen Deformationen ein hellerer Schatten an den Kapselflanken beobachtet werden. Eine Möglichkeit wäre hier wieder der Austritt von Wasser, in diesem Fall aus der Hülle. Zusätzlich bestand bei diesen Kapseln oft die Schwierigkeit, dass durch die Lagerung eine zweite Phase im Inneren der Kapseln entstand. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eindiffundiertes Wasser. Dieser Effekt wird im weiteren Verlauf bei der Diskussion der magnetischen Deformation weiter erläutert. Somit wäre es ebenfalls möglich, dass die Flüssigkeit aus dem Inneren der Kapsel hinausgedrückt wird. Beim Vergleich der Systeme fällt auf, dass die Kapsel mit Nanopartikelzusatz bei gleicher Änderung der Rotationsgeschwindigkeit stärker deformiert wird. Dieser Effekt wird in Abbildung 5.31 genauer quantifiziert. Hier sind ausgewählte Kurvenverläufe der Deformation  $\Delta D$  gegen  $\Delta(\Delta\rho\omega^2r^3)$



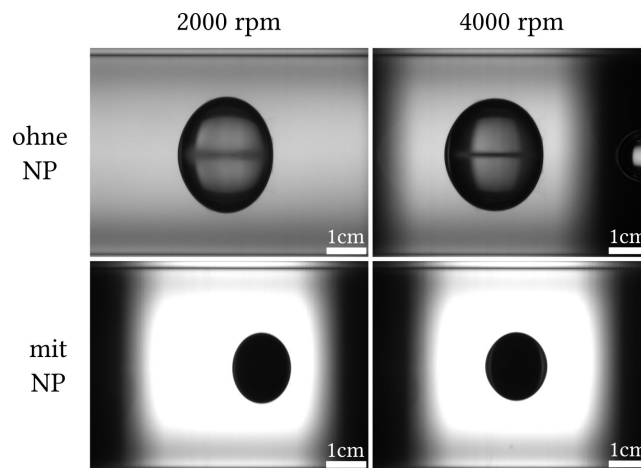


Abbildung 5.30.: Vergleich der *spinning Capsule*-Messungen der Kapseln mit und ohne Nanopartikelzusatz

für Kapseln mit  $0,07 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  und je einem Prozent Ölsäure und Oleylamin im Inneren dargestellt. Analog zum Vorgehen bei den emulsionsgefüllten Kapseln wurden auch hier zur Darstellung in der Abbildung sowohl die Deformation, als auch  $\Delta\rho\omega^2r^3$  relativ zum Ausgangswert aufgetragen.

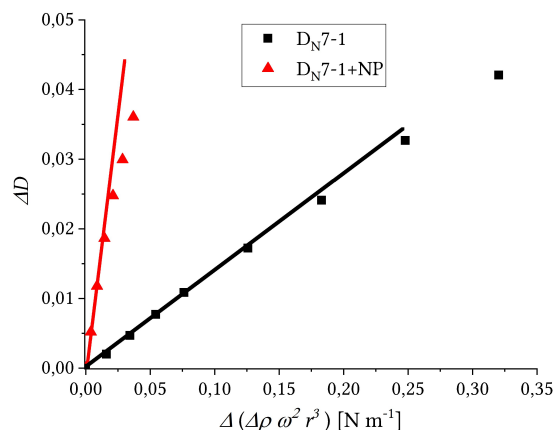


Abbildung 5.31.: Repräsentative Kurvenverläufe von *spinning Capsule*-Messungen des Systems DN7-1

Wie in Abbildung 5.31 gezeigt ist, kann ein deutlicher Unterschied in der Deformierbarkeit der Kapseln im Zentrifugalfeld in Abhängigkeit des Einbaus von magnetischen Nanopartikeln beobachtet werden. Die nanopartikelhaltigen Kapseln werden bei gleicher Änderung der Rotationsgeschwindigkeit deutlich stärker deformiert und sind somit weicher. Die höhere Deformierbarkeit der Kapseln mit Magnetitnanopartikeln im Inneren deckt sich mit den Beobachtungen bezüglich ihrer Stabilität. Um eine möglichst große Deformation in Magnetfeldern erreichen zu können, wurde das nanopartikelhaltige Kapselsystem so ausgelegt, dass es grade

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

eben noch handhabbar war. Die entsprechenden Kapseln ohne Nanopartikelzusatz konnten problemlos äußerlich abgetrocknet, in der Hand gehalten oder mit Spateln auf Unterlagen oder in die *spinning Capsule*-Kapillare überführt werden.

Der Vergleich mit den in Abbildung 5.29 aufgeführten Ergebnissen der Kapselkompressionsstests zeigt, dass dort kein signifikanter Unterschied zwischen den nanopartikelhaltigen Kapseln und dem Referenzsystem vorlag. Vermutlich liegt dies in der unterschiedlichen Auswertung begründet. Zum einen ist bei der Auftragung im *spinning Drop* der Radius bereits mit einbezogen, der bei den nanopartikelhaltigen Kapseln deutlich geringer ist. Weiterhin bezieht die Methode nach Reissner die Hüllendicke mit ein, während die Methode von Barthès-Biesel von einer zweidimensionalen Hülle ausgeht. Hierdurch wird die Deformationsfähigkeit von Systemen mit dickeren Hüllen tendenziell unterschätzt. Da diese Methode aber schon mehrfach erfolgreich auf Systeme mit nicht vernachlässigbaren Hüllendicken angewendet wurde [122, 123, 143], ist davon auszugehen, dass zumindest der Vergleich von Systemen ähnlicher Hüllendicke kein Problem darstellen sollte. Somit ist der Vergleich zwischen allen nicht mit Magnetitnanopartikeln versetzten Systemen möglich. Allerdings sollte der Vergleich zwischen den direkten Referenzsystemen  $D_{N7-1}$  und  $D_{N7-1+NP}$  mit Vorsicht erfolgen. Da die Hülle des Systems mit Nanopartikeln sehr dünn ist, sollte eine Auswertung dieser Kapseln nach der *spinning Capsule*-Methode auch quantitativ korrekt sein.

### 5.2.5. Bestimmung der Schermoduln mittels rheologischer Messungen

Die rheologischen Messungen von Gelscheiben wurden analog zu dem emulsionsbasierten System durchgeführt. Hierbei wurde besonders der Einfluss der Calciumkonzentration sowie der Tensidzugabe auf das Scherdeformationsverhalten des Gels geprüft. Hierzu ist anzumerken, dass diese Messungen ohne Zugabe von Nanopartikeln durchgeführt werden konnten. Bei Messungen mit  $500 \text{ g l}^{-1}$  Magnetitnanopartikeln in der organischen Phase wurden Gelscheiben erhalten, die beim Ausformen zerbrachen, was wiederum auf deutlich geringere Moduln hinweist. Bei der Anfertigung von Gelscheiben konnten jedoch problemlos auch Gele ohne den Zusatz von Tensiden hergestellt werden, da die Polymerisationszeiten im Vergleich zu Kapseln deutlich erhöht waren. Somit wurden für die Konzentrationen  $0,06$  und  $0,07 \text{ mol l}^{-1}$  die Systeme ohne Zusatz von Tensiden sowie mit je einem bzw. zwei Prozent Ölsäure und Oleylamin rheologische Messungen an Gelscheiben durchgeführt. Auch für diese Systeme wurden die Scheiben für 12 h in gesättigter Natriumchloridlösung oder  $0,5$  gewichtsprozentiger Calciumchloridlösung gelagert, was wiederum zu deutlich unterschiedlichen Schermoduln führte. Somit wurde in Abbildung 5.32, bei der der Vergleich

der Oszillationsfrequenztests dargestellt ist, wieder eine Aufteilung nach Lagerungsmedium vorgenommen. Ebenfalls wurden die dreidimensionalen Moduln  $G'$  und  $G''$  analog zum emulsionsbasierten System durch Multiplikation mit der Dicke der Gelscheibe in ihre zweidimensionalen Entsprechungen  $\mu'$  und  $\mu''$  umgerechnet, um einen Vergleich mit den übrigen angewendeten Methoden zu erlauben. Teile der Messungen stammen aus der Bachelorarbeit von Lydia Mihailowitsch [169].

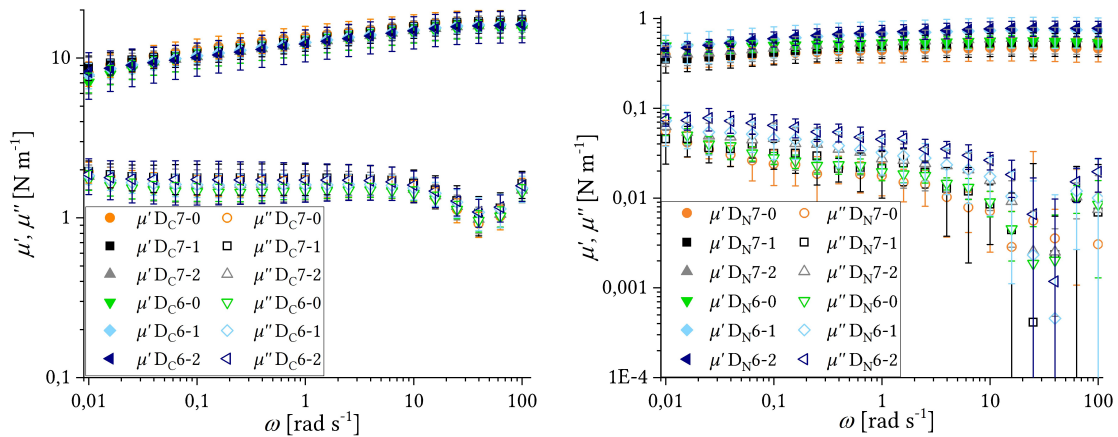


Abbildung 5.32.: Oszillationsfrequenztests der mittels Direktgelierung von Alginat an der Öl/Wasser-Grenzfläche gewonnen Gelscheiben in Abhängigkeit der Calcium- und Tensidkonzentrationen, getrennt nach Lagerungsmedium (links  $\text{CaCl}_2$ , rechts  $\text{NaCl}$ ) (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Bachelorarbeit von Lydia Mihailowitsch [169])

Wie in Abbildung 5.32 beim Vergleich der Oszillationsfrequenztests zu erkennen ist, kann im Rahmen der Fehler kein Unterschied zwischen den Calciumchlorid- oder Tensidkonzentrationen bezüglich der Schermoduln festgestellt werden. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen aus der Kapselkompression zwischen parallelen Platten. Die im linken Teil der Abbildung dargestellten, in  $\text{CaCl}_2$  gelagerten, Gelscheiben weisen einen mit der Frequenz sinkenden Speichermodul  $\mu'$  auf, auch wenn die Gesamttendenz relativ konstant ist. Dies deutet auf die für Alginat typische Kombination aus chemischer und physikalischer Vernetzung hin [123]. Der starke Einfluss des Lagerungsmediums auf die Moduln ist auch bei diesem System gegeben. So liegen auch hier die Moduln für in  $\text{NaCl}$ -Lösung gelagerte Gelscheiben fast eine Zehnerpotenz unterhalb der Moduln für in  $\text{CaCl}_2$  gelagerte Scheiben. Bei Lagerung in  $\text{NaCl}$  ist der Verlauf des Speichermoduls mit der Frequenz konstanter, was auf eine Verringerung der physikalischen Netzwerkstrukturen hindeutet. Weiterhin fallen die größeren Fehlerbalken bei in  $\text{NaCl}$ -Lösung gelagerten Gelscheiben auf. Dies ist ein Effekt des Messbereichs des Rheometers, das bei niedrigen Kräften näher an seiner Auflösungsgrenze arbeitet. Dies schlägt sich, besonders beim Verlustmodul, in stärkeren Messwertschwankungen nieder. In

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Abbildung 5.33 sind die Oszillationsamplitudentests der untersuchten Gelscheiben getrennt nach Lagerungsmedien aufgeführt.

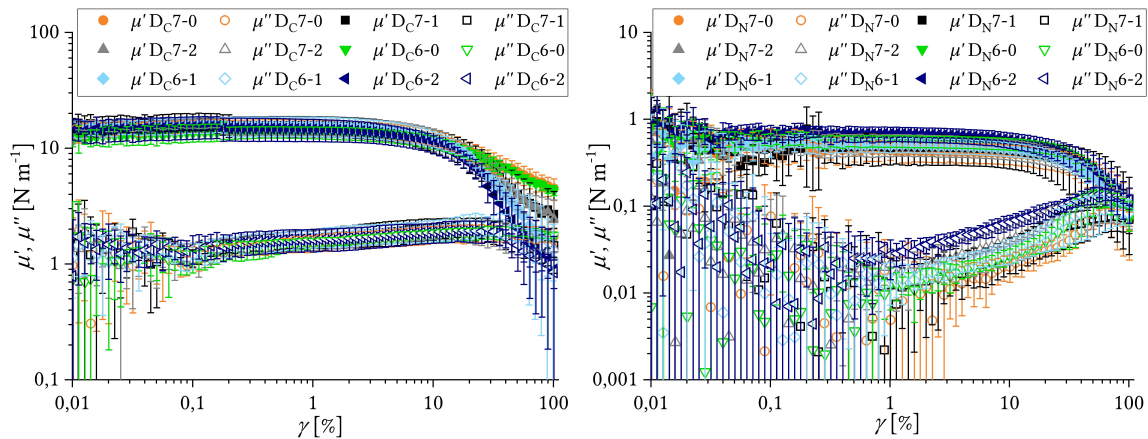


Abbildung 5.33.: Oszillationsamplitudentests der mittels Direktgelierung von Alginat an der Öl/Wasser-Grenzfläche gewonnenen Gelscheiben in Abhängigkeit der Calcium- und Tensidkonzentrationen, getrennt nach Lagerungsmedium (links  $\text{CaCl}_2$ , rechts  $\text{NaCl}$ ) (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Bachelorarbeit von Lydia Mihailowitsch [169])

Bei Betrachtung der in Abbildung 5.33 dargestellten Oszillationsamplitudentests kann ebenfalls kein signifikanter Unterschied zwischen den Calcium- und Tensidkonzentrationen festgestellt werden. Der LVE-Bereich liegt für in  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gelagerte Gelscheiben bei etwa 2% und für in  $\text{NaCl}$ -Lösung gelagerte Scheiben bei etwa 4%. Diese Werte stimmen mit denen für das emulsionsbasierte System ermittelten Werten überein.

### 5.2.6. Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der Kapselhülle

Analog zum Vorgehen bei den emulsionsgefüllten Kapseln wurde auch bei der Direktverkapselung von Öl in Alginat die Poissonzahl in Abhängigkeit des jeweiligen Kapselsystems durch Gleichsetzen der Ergebnisse zweier Methoden bestimmt. Da sich bei diesem System Messungen nach der *spinning Capsule*-Methode als kompliziert erwiesen, wurden in diesem Fall die Speichermoduln aus rheologischen Messungen nach Gleichung 1.81 mit den aus den Kapselkompressionstests erhaltenen 2D-E-Moduln verwendet, um die Poissonzahl zu berechnen. Zusätzlich erfolgte für das System  $\text{D}_\text{N}7-1$  eine Berechnung der Poissonzahl nach Gleichung 1.80, also durch Korrelation der Kapselkompressions- und *spinning Capsule*-Ergebnisse. Hierdurch sollte abgeschätzt werden, ob durch die stark unterschiedlichen Hüllendicken ein signifikanter Fehler bei der Berechnung auftritt. Die derart berechneten

Poissonzahlen sind mit einem Asterisk in der Tabelle gekennzeichnet. Die Gesamtergebnisse zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften für die Direktverkapselung von Öl in Alginat sind in Tabelle 5.8 dargestellt. Analog zur Benennung der E-Moduln der emulsionsgefüllten Kapseln wurde auch hier zur Abgrenzung der aus unterschiedlichen Messungen erhaltenen zweidimensionalen E-Moduln  $Y$  wurden auch hier die Indizes KK und SC für Kapselkompression und *spinning Capsule* verwendet.

Tabelle 5.8.: Gesamtübersicht über die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung des durch direkte Gelierung an der Öl/Wasser-Grenzfläche erzeugten Alginats (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Bachelorarbeit von Lydia Mihailowitsch [169])

	$Y_{KK}$ [N m <sup>-1</sup> ]	$Y_{SC}$ [N m <sup>-1</sup> ]	$\nu_{ber.}$	$\mu'$ [N m <sup>-1</sup> ]
D <sub>N</sub> 6-1	2,4 ± 0,7	-	0,98 ± 0,02	0,5 ± 0,2
D <sub>C</sub> 6-1	30 ± 3	-	0,1 ± 0,3	15,2 ± 1,9
D <sub>N</sub> 6-2	2,2 ± 0,5	-	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,2
D <sub>C</sub> 6-2	39 ± 7	-	0,2 ± 0,3	15 ± 3
D <sub>N</sub> 7-1	2,2 ± 0,3	2,3 ± 0,5	0,990 (0,988*) ± 0,009	0,5 ± 0,2
D <sub>N</sub> 7-1+NP	0,24 ± 0,04	0,24 ± 0,03	0,9999* ± 9 · 10 <sup>-7</sup>	-
D <sub>C</sub> 7-1	50 ± 10	-	0,5 ± 0,2	16 ± 2
D <sub>N</sub> 7-2	2,0 ± 0,4	-	0,98 ± 0,03	0,5 ± 0,3
D <sub>C</sub> 7-2	19 ± 7	-	0,4 ± 0,3	16 ± 2

Wie in Tabelle 5.8 zu erkennen ist, bestehen auch bei dieser Form der Verkapselung signifikante Unterschiede zwischen den erhaltenen Speicher- und E-Moduln in Abhängigkeit des Lagerungsmediums. Die in Calciumchloridlösung gelagerten Systeme zeigen deutlich höhere Moduln als die in Natriumchloridlösung gelagerten Kapseln und Scheiben. Auch hier wird somit die Vernetzungsdichte des Gels durch die Lagerung in NaCl-Lösung gesenkt. Bei den aus der Scherrheologie erhaltenen Speichermoduln kann im Rahmen der Fehlergrenzen kein Unterschied zwischen den einzelnen in CaCl<sub>2</sub>-Lösung gelagerten Kapseln festgestellt werden. Ebenso verhält es sich beim Vergleich der in Natriumchloridlösung gelagerten Systeme. Dies deckt sich mit den bisherigen Ergebnissen, dass weder die Calcium- noch die Tensidkonzentration im Inneren der Kapseln einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Gele nimmt. Bezüglich der E-Moduln ist ein ähnlicher Effekt zu beobachten. Die in Natriumchlorid gelagerten Kapseln weisen im Rahmen der Fehler gleiche E-Moduln auf. Eine Ausnahme bilden hierbei die mit Ferrofluid gefüllten Kapseln, deren E-Moduln deutlich

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

geringer sind. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der *spinning Capsule*-Messungen und den Beobachtungen zur Stabilität der Kapseln. Die bereits im Abschnitt 5.2.4 erwähnte Differenz zu den Ergebnissen des Kapselkompressionstests, besonders im Vergleich zum Referenzsystem, sollte für das System mit Nanopartikeln selbst unwichtig sein, da durch die dünne Hülle hier die zuverlässigeren Ergebnisse erhalten werden sollten. Somit sind die für die Berechnung der Kapseldeformation im Magnetfeld nötigen entsprechenden Parameter zuverlässig bestimmt. Um die Validität des Verfahrens für die Kapseln mit höheren Hüllendicken zu überprüfen, wurde für das System D<sub>N</sub>7-1 die Poissonzahl sowohl durch Kombination der *spinning Capsule*- und Kapselkompressionsergebnisse (in Tabelle 5.8 mit einem Asterisk gekennzeichnet), als auch durch Verwendung von Rheologieergebnissen und denen aus Kapselkompressionstests berechnet. Wie der Tabelle entnommen werden kann, wird eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Poissonzahlen erhalten. Wird die aus Rheologie- und Kapselkompressionsdaten berechnete Poissonzahl verwendet, um über die aus den *spinning Capsule*-Messungen erhaltenen Steigungen auszuwerten, wird ein Wert von  $Y_{\text{RH, KK}} = 2,3 \pm 0,5 \text{ N m}^{-1}$  erhalten. Dieser Wert ist identisch mit dem Wert, der mit der durch Gleichsetzen der Kapselkompressions- und *spinning Capsule*-Messungen bestimmten Poissonzahl erhalten wurde. Die Abweichung beginnt in der dritten Nachkommastelle, die innerhalb der Standardabweichung zwischen den einzelnen Kapseln liegt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das in dieser Arbeit angewendete Verfahren auch für die Kapseln mit dickeren Hüllen zuverlässig ist.

Bei Betrachtung der in Tabelle 5.8 dargestellten E-Moduln der in Calciumchloridlösung gelagerten Kapseln und Gelscheiben sind größere Unterschiede als bei den in NaCl-Lösung gelagerten Systemen erkennbar. Allerdings sind die Fehler auch deutlich größer. Der höchste mittlere Modul wurde für das System D<sub>C</sub>7-1 bestimmt, also bei einer CaCl<sub>2</sub>-Konzentration von  $0,07 \text{ mol l}^{-1}$  und dem Zusatz von je einem Volumenprozent Ölsäure und Oleylamin. Der geringste Modul wurde für das System mit der gleichen Calciumkonzentration, aber höherem Tensidanteil gemessen. Die E-Moduln der beiden Systeme mit geringerem Calciumchloridgehalt liegen zwischen diesen beiden Werten. Es kann also keine Systematik erkannt werden, allerdings liegen die Werte in Anbetracht der Fehler und der inhomogenen Form der Kapseln relativ nah beieinander.

Bezüglich der Poissonzahlen kann festgestellt werden, dass deutliche Unterschiede in Abhängigkeit des Lagerungsmediums bestehen. Die in Natriumchloridlösung gelagerten Systeme weisen alle sehr hohe Poissonzahlen nahe eins auf. Dies deutet auf eine nahezu flächeninkompressible Membran hin [121]. Bei der Lagerung in CaCl<sub>2</sub>-Lösung wurden deutlich niedrigere und je nach System auch deutlich unterschiedliche Werte erhalten, die im Bereich der emulsionsgefüllten Kapseln liegen. Dies deutet auf ein prinzipiell unterschiedliches De-

formationsverhalten zwischen in NaCl-Lösung gelagerten Direktverkapselungssystemen und allen hier untersuchten Systemen hin. Da eine Poissonzahl nahe eins für ein solches Material ungewöhnlich ist, wurde dieser Parameter für die Berechnung der Kapseldeformation offen gelassen, um so diesen Wert überprüfen zu können. Da allerdings alle in NaCl-Lösung gelagerten Direktverkapselungssysteme ähnliche Poissonzahlen aufweisen, spricht dies für einen generellen Effekt. Möglicherweise deutet dieses Verhalten auf eine Deformation nach nichtlinearen Modellen hin. Weiterhin ist festzustellen, dass die Poissonzahl deutlich niedrigere Fehler als bei den emulsionsbasierten Kapseln aufweist. In diesem Fall kann deutlich zwischen den Lagerungsmedien unterschieden werden.

Zusammengefasst kann im Rahmen der Fehler somit weder in den rheologischen Messungen noch mittels Kapseldeformation ein signifikanter Einfluss der Calciumkonzentration oder der Tensidkonzentration auf die jeweiligen Moduln festgestellt werden. Durch die Unterschiede in den Polymerisationsgeschwindigkeiten ist dennoch für jeden Anwendungsfall eine sorgfältige Optimierung der Parameter Tensidkonzentration, Calciumkonzentration und Polymerisationszeit erforderlich. Weiterhin kann in Abhängigkeit der Viskosität des verwendeten Öls eine Anpassung der Alginatkonzentration notwendig werden. Der Einschluss von Ferrofluid im Inneren der Kapseln hat jedoch signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften und Dicke der Hülle.

Abschließend soll noch eine kurze qualitative Diskussion der mechanischen Eigenschaften der durch Direktverkapselung von Öl erhaltenen Alginatgele gegen die durch die Reaktion mit Emulsionen erzeugten Gele erfolgen. Aufgrund der stark unterschiedlichen Systeme ist ein quantitativer Vergleich nicht möglich. Zur besseren Übersicht werden zwei Systeme zum Vergleich ausgewählt, die gesamten Ergebnistabellen sind Tabelle 5.4 auf Seite 120 für die emulsionsbasierten Systeme und 5.8 auf Seite 147 für die Direktverkapselung von Öl dargestellt. Als Vergleichssystem wurde für die emulsionsbasierten Systeme P<sup>0,5</sup>, also mit 0,5 g Calciumchlorid pro 100 ml Emulsion und je einem Volumenprozent Tween<sup>®</sup> 80 und Span<sup>®</sup> 85 ausgewählt. Die Calciumkonzentration entspricht etwa 0,045 mol l<sup>-1</sup>. Als Direktverkapselungssystem wurde D7-1 für den Vergleich ausgewählt, also ein System mit einer CaCl<sub>2</sub>-Konzentration von 0,07 mol l<sup>-1</sup> mit je einem Volumenprozent Ölsäure und Oleylamin. Somit ist bei der Direktverkapselung von Öl der Gesamtanteil an Calciumchlorid höher.

Bei Betrachtung von Tabelle 5.9 fällt auf, dass bei Lagerung in Natriumchloridlösung die Moduln der durch Direktverkapselung von Öl erzeugten Systeme deutlich geringer ausfallen. Sowohl bei Kapselmessungen als auch bei scherrheologischen Untersuchungen werden die elastischen Anteile somit trotz der höheren Calciumkonzentration im Inneren der Kapseln abgesenkt. Hingegen scheint es bei der Lagerung in Calciumchlorid keine signifikanten

Tabelle 5.9.: Vergleich ausgewählter mechanischer Parameter der emulsionsbasierten Systeme mit den durch direkte Reaktion an der Öl/Wasser-Grenzfläche erzeugten Systemen

	$Y_{KK}$ [ $\text{N m}^{-1}$ ]	$\mu'$ [ $\text{N m}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{ber}}$
$P_{\text{Ca}}^{0,5}$	$41 \pm 5$	$12 \pm 4$	$0,1 \pm 1$
$D_{\text{C}}7-1$	$50 \pm 10$	$16 \pm 2$	$0,05 \pm 0,2$
$P_{\text{Na}}^{0,5}$	$6,0 \pm 0,7$	$1 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,5$
$D_{\text{N}}7-1$	$2,2 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$0,990 \pm 0,009$

Unterschiede zwischen den nach den beiden Verfahren erzeugten Kapseln und Gelscheiben zu geben. Ein weiterer auffälliger Effekt sind die extrem hohen Poissonzahlen für die in NaCl-Lösung gelagerten Direktverkapselungssysteme. Dies weicht stark von den in dieser Arbeit berechneten Poissonzahlen anderer Calciumalginatsysteme ab und deutet auf eine flächeninkompressible Hülle hin [121].

Durch den stark unterschiedlichen Aufbau beider Systeme ist ein tiefergehender Vergleich nicht sinnvoll. Für quantitative Aussagen müssten die Systeme bezüglich Ölphase, Calciumkonzentration und Art der Tenside stärker aneinander angeglichen werden.

### 5.2.7. Deformation der Kapseln im Magnetfeld

Durch die Direktverkapselung von Öl in Alginat konnte eine gute Möglichkeit gefunden werden, die Anforderungen eines Systems zur theoretischen Beschreibung der Kapseldeformation in Magnetfeldern zu erfüllen. Die superparamagnetischen Partikel liegen stabil als Dispersion in der flüssigen Phase vor und sind mit einer sehr dünnen, flexiblen Hülle verkapselt. Weiterhin konnten alle benötigten Parameter wie Dichte, Magnetitkonzentration und die mechanischen Eigenschaften der Hülle bestimmt werden. Die Deformation im Magnetfeld erfolgte in einem stark inhomogenen, radialsymmetrischem Magnetfeld. Um einen stärkeren Gradienten zu erzeugen und eine Fixierung der Kapsel im Zentrum zu erreichen wurde ein Polschuh mit Spitze verwendet. Der Aufbau und das Ergebnis der Messung der magnetischen Flussdichte ist in Abbildung 5.34 aufgeführt.



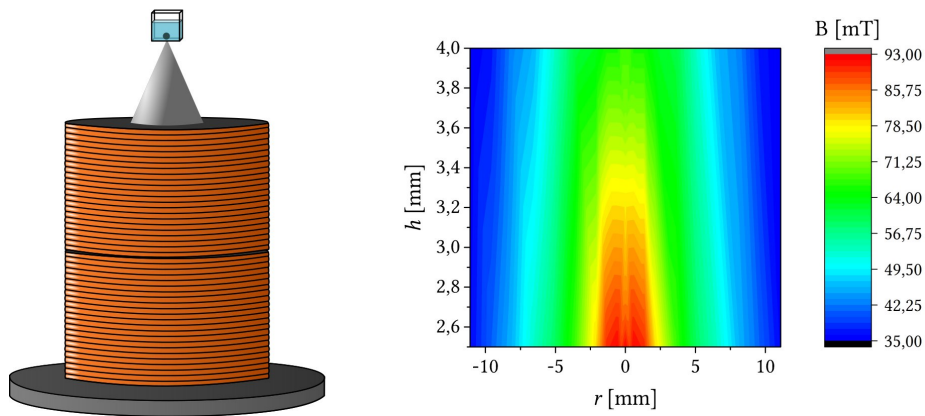


Abbildung 5.34.: Aufbau des Elektromagneten und Polschuhs sowie Verteilung der magnetischen Flussdichte bei einer Stromstärke von 2 A

Wie in Abbildung 5.34 dargestellt ist, liegt ein starker Gradient in Richtung des Polschuhs vor, der die Kapsel somit nach unten deformieren sollte. Die Kapseln wurden in einer Küvette mit NaCl-Lösung der Konzentration  $c = 4 \text{ mol l}^{-1}$  mittig über der Spitze des Polschuhs positioniert. Die Messung der Deformation erfolgte in Abhängigkeit der Stromstärke  $I$  in Schritten von 0,1 A. In Abbildung 5.35 ist die Reaktion einer exemplarisch ausgewählten Kapsel auf das Magnetfeld dargestellt.

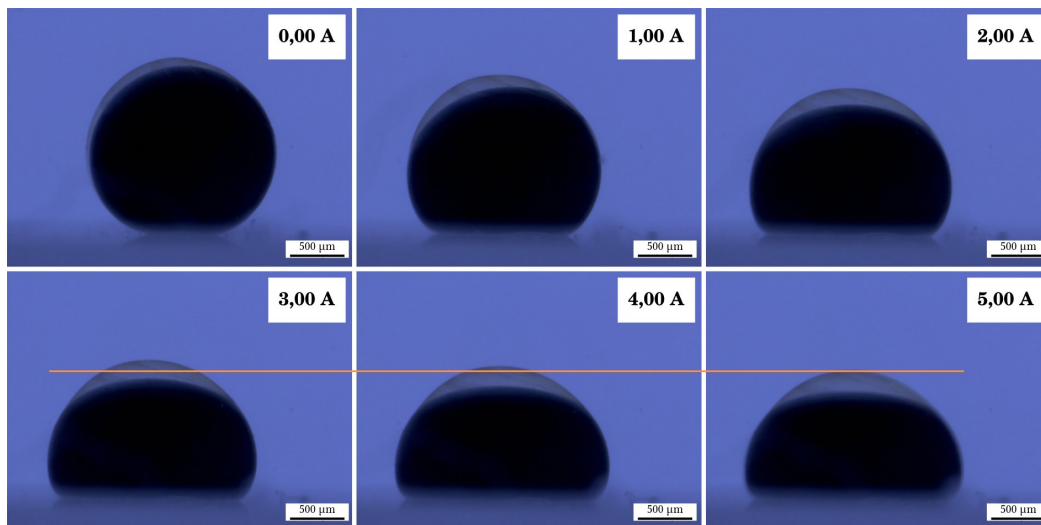


Abbildung 5.35.: Deformation der durch Direktverkapselung von Öl mit Alginate erhaltenen ferrofluidgefüllten Kapseln in Abhängigkeit der Stromstärke

Wie in Abbildung 5.35 zu erkennen ist, ist eine deutliche Deformation der ferrofluidgefüllten Kapseln zu erkennen. Die Höhenabnahme verhält sich weiterhin nicht linear zur Stromstärke, wie in den letzten drei Bildern zu erkennen ist. Dort können nur noch geringe Änderungen beobachtet werden. Zur besseren Übersicht ist eine Hilfslinie eingefügt, die auf Höhe des

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

obersten Punkts der Hülle bei 5 A, also der stärksten Deformation, eingezeichnet ist. Weiterhin ist in den Bildern gut zu erkennen, dass sich eine zweite Phase innerhalb der Kapsel befindet, die nicht mitdeformiert wird. Hierbei handelt es sich offensichtlich um eine nicht mit dem Ferrofluid mischbare Flüssigkeit. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um eindiffundiertes Wasser handelt. Da dieser Effekt in unterschiedlichem Umfang bereits bei anderen Systemen der Direktverkapselung von Öl beobachtet wurde, sollte für industrielle Anwendungen eine andere Lagerungsflüssigkeit gewählt werden.

Um eine bessere Übersicht über die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhalten, erfolgte die Beschreibung der Deformation analog zu der Auswertung der emulsionsgefüllten Kapseln. Hierfür wurden die relativen prozentualen Änderungen der Höhe,  $\Delta_{rel}h$  und die relativen prozentualen Änderungen des Höhe-zu-Breite-Verhältnisses  $\Delta_{rel}h/b$  berechnet. Auch hier konnten keine sinnvollen Absolutwerte verwendet werden, da die Größe der Kapseln zu stark voneinander abwich. Eine Übersicht ist in Abbildung 5.36 dargestellt.

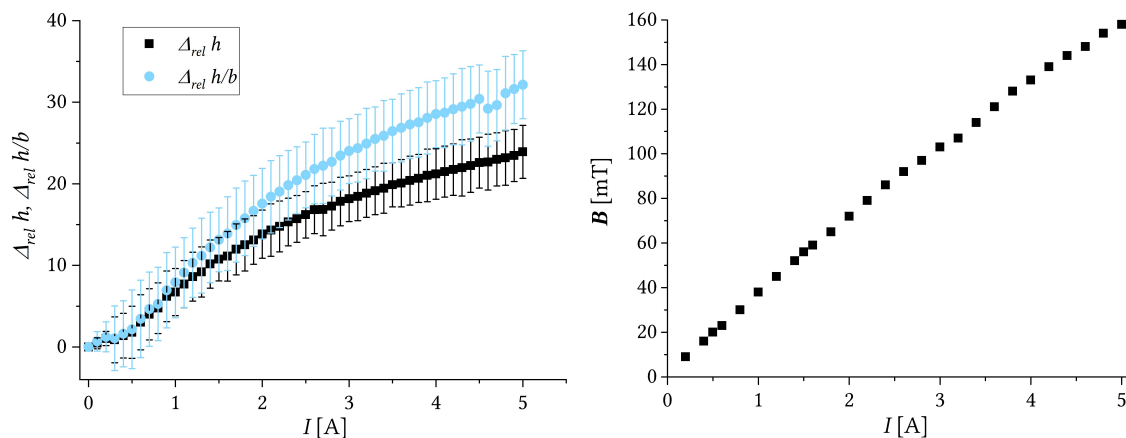


Abbildung 5.36.: Relative prozentuale Änderung der Höhe sowie des Höhe-zu-Breite-Verhältnisses der durch Direktverkapselung hergestellten ferrofluidgefüllten Kapseln in Abhängigkeit der Stromstärke (links) sowie Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte von der Stromstärke (rechts)

In Abbildung 5.36 ist deutlich eine Verringerung der Steigung bei hohen Stromstärken zu erkennen, die sich bereits in Abbildung 5.35 angedeutet hatte. Diese ist partiell auf die zweite Phase innerhalb der Kapsel zurückzuführen. Dadurch, dass diese Phase nicht mit deformiert wird, bildet sich eine immer höher werdende Kappe auf der Kapsel aus. Weiterhin ist diese Abflachung eine Folge der Magnetcharakteristik. Im rechten Teil von Abbildung 5.36 ist die Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte von der Stromstärke mittig über dem Polschuh in einem Abstand von 3,6 mm gezeigt. Dieser Auftragung kann entnommen werden, dass Stromstärke und magnetische Flussdichte nicht linear zusammenhängen. Bei höheren

Stromstärken flacht die Kurve leicht ab. Der Verlauf des Deformationsverhaltens der Kapsel kann durch eine Kombination beider oben erwähnter Effekte erklärt werden. Eine weitere Anomalie des Verlaufs der Kurve von Deformation gegen die Stromstärke tritt zu Beginn auf. Die anfangs geringere Steigung ist ebenfalls ein Effekt der Flüssigkeitskappe. Da sich diese zu Beginn nicht immer am oberen Ende der Kapsel befand, aber durch die Deformation nach oben wanderte, ergaben sich diese Abweichungen der Deformation. Bezüglich der Gesamtdeformation wurden mit diesem System deutlich bessere Ergebnisse als mit den emulsionsgefüllten Kapseln erzielt. Es wurden mittlere Änderungen des Höhe-zu-Breite-Verhältnisses von über 30% erreicht. Somit wäre eine Anwendung als magnetisch schaltbare Mikroventile, beispielsweise in Mikrofluidikapparaturen, denkbar.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Reversibilität der Deformation. In Abbildung 5.37 ist eine Aufnahme derselben Kapsel vor und nach einer Deformation bei 5 A gezeigt.

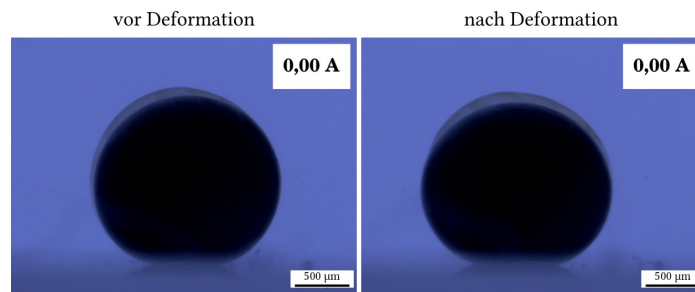


Abbildung 5.37.: Ferrofluidgefüllte, durch Direktverkapselung von Öl hergestellte, Kapsel vor und nach einer Deformation im Magnetfeld mit einer maximalen Stromstärke von 5 A

Wie in Abbildung 5.37 dargestellt ist, ist optisch keine Restdeformation zu erkennen. Der einzige deutlich sichtbare Unterschied besteht in der Position der hellen, zweiten Phase im Inneren der Kapseln. Während diese vor der Deformation teilweise seitlich positioniert war, ist sie nach der Deformation symmetrisch um die Kapselmitte verteilt. Die mittlere Differenz zwischen dem relativen Höhe-zu-Breite-Verhältnis der Kapseln vor und nach der Deformation beträgt  $-0,9 \pm 1\%$ . Da die Kapsel vor der Deformation als Referenzsystem gewählt wurde, ist ihre Höhenänderung  $\Delta_{\text{rel}}h$  und die Änderung ihres Höhe-zu-Breite-Verhältnisses  $\Delta_{\text{rel}}h/b$  0%. Höhere Werte bedeuten eine Deformation nach oben (entgegen der Richtung der durch das Magnetfeld verursachten Deformation). Negative Deformationen bedeuten somit eine Deformation nach unten. Dies bedeutet, dass die Kapsel nicht vollständig reversibel deformiert werden kann, allerdings sind, bei einer Änderung von  $\Delta_{\text{rel}}h/b$  um  $-0,9 \pm 1,0\%$ , die Fehler recht groß und der Effekt nicht besonders ausgeprägt. Zusätzlich wurde eine zweite Deformation durchgeführt, um mögliche Ermüdungen der Kapselmembran festzustellen. Die Differenz in Abhängigkeit der Stromstärke ist in Tabelle 5.10 dargestellt.

Tabelle 5.10.: Unterschiede in der Deformierbarkeit der Kapseln zwischen der ersten und zweiten Deformation

I [A]	$\Delta_{\text{rel}}h/b$ [%]
0	$-0,9 \pm 1,0$
1	$-2,9 \pm 1,0$
2	$-2,6 \pm 1,0$
3	$-1,7 \pm 0,5$
4	$-0,6 \pm 0,3$
5	$0,2 \pm 0,5$

Negative Werte bedeuten hierbei ein geringeres  $h/b$ -Verhältnis der zweiten Deformation, also eine höhere Deformation bei gleicher Stromstärke. Wie in Tabelle 5.10 zu erkennen ist, ist die zweite Deformation der ersten recht ähnlich. Besonders bei geringen Stromstärken können Abweichungen erkannt werden, die wahrscheinlich auf die Änderung der Position der zweiten Phase innerhalb der Kapsel zurückgehen. Wie ebenfalls festgestellt werden kann, führt die zweite Deformation zu einer etwas stärkeren Reaktion der Kapsel als die erste. Dies deutet auf eine Ermüdung des Gels hin, allerdings ist der Effekt auch hier nur schwach ausgeprägt. Bei einer Stromstärke von 5 A ist hingegen im Rahmen der Fehler kaum ein Unterschied zwischen der ersten und zweiten Deformation zu erkennen. Hieraus kann geschlossen werden, dass dieses System über ein ausreichend elastisches Gel verfügt, um auch mehrfache Belastungen ohne Schäden am Kapselsystem zu überstehen.

Im Folgenden soll nun auf die Ergebnisse der theoretischen Berechnung der Kapseldeformation anhand der in dieser Arbeit ermittelten Parameter eingegangen werden. Die Rechnungen sowie die Entwicklung der Methodik wurde durch Christian Wischnewski (M. Sc.) durchgeführt.

Für die Beschreibung des Felds wurde davon ausgegangen, dass die radiale Komponente vernachlässigt werden kann, da die Kapsel deutlich kleiner ist als die Spulen und der Eisenkern. Hierdurch konnte der Verlauf des Magnetfelds in  $z$ -Richtung als einzig maßgebliche Komponente über Gleichung 5.1 beschrieben werden.

$$B_z(z, I) = a \left( \coth(b_I I) - \frac{1}{b_I I} \right) \left( \frac{a_z}{z - b_z} + c_z \right) \quad (5.1)$$

Die verwendeten Fitparameter sind:  $a = 4,647$ ;  $b_I = 0,331 \text{ A}^{-1}$ ;  $a_z = 286,7 \cdot 10^{-6} \text{ Tm}$ ;  $b_z = -1,104 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ;  $c_z = 10,86 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ .

Die Magnetisierungskurve der Partikel wurde ebenfalls durch Christian Wischnewski berechnet. Hierfür wurde mittels der aus DLS-Messungen erhaltenen Größenverteilung die Magnetisierung  $M$  in Abhängigkeit der Feldstärke  $H$  über Gleichung 5.2 berechnet.

$$M(H) = M_S \sum_i n_i (d_i - d_S)^3 \times L \left[ \frac{\mu_0 M_d H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (d_i - d_S)^3 \right] \left( \sum_i n_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (5.2)$$

Hierbei ist  $L$  die Langevin-Funktion  $L(x) = \coth(x) - x^{-1}$ ,  $M_S = 34650 \text{ A m}^{-1}$  ist die Sättigungsmagnetisierung der Magnetitnanopartikel ohne sterische Stabilisierung und  $M_d$  die Bulk magnetisierung von Magnetit. Die Durchmesser der Partikel werden mit  $d_i$  bezeichnet, wobei die Durchmesser eine Häufigkeit von  $n_i$  besitzen. Die erhaltene Magnetisierungskurve ist in Abbildung 5.38 dargestellt. Die Durchmesser der Partikel werden um den Wert  $d_S$  reduziert, da durch Störungen des Kristallgitters sowie die Wechselwirkung mit den stabilisierenden Tensiden die magnetischen Eigenschaften der Oberflächenschicht verringert werden. Hier wurde nach Rosensweig [10] mit einem Wert von  $d_S = 1,66 \text{ nm}$  gearbeitet.

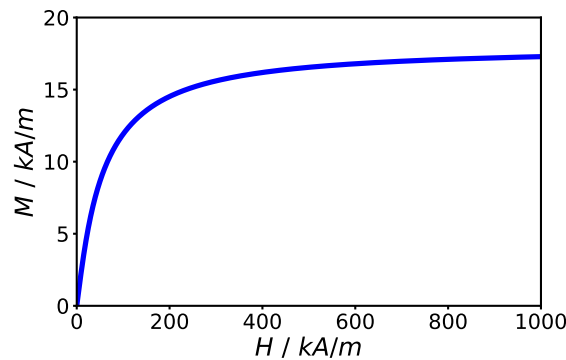


Abbildung 5.38.: Berechnete Magnetisierungskurve der verwendeten Magnetitpartikel (Abbildung Christian Wischnewski)

Hiermit sind nun alle benötigten Parameter vorhanden und die Berechnung der Kapselkontur als Funktion der Stromstärke kann erfolgen. Die freie Anpassung der Poissonzahl im verwendeten Modell lieferte eine gute Übereinstimmung mit einer Poissonzahl von 0,95. Auch wenn der exakte Wert von 0,9999 nicht getroffen wurde, wurde dennoch der Trend zu einer flächeninkompressiblen Hülle bestätigt. In Abbildung 5.39 ist ein Vergleich der berechneten Kapselkontur (gepunktete Linie) mit den Photographien der im Magnetfeld deformierten Kapseln dargestellt. Wie in Abbildung 5.39 erkannt werden kann, liegt eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vor. Lediglich im Bereich der Kappe und nahe des Kontaktpunkts mit dem Küvettenboden kommt es zu geringeren Abweichungen. Generell wird aber, besonders in Anbetracht der zweiten Phase innerhalb der Kapseln, eine sehr gute Übereinstimmung erreicht.

## 5. Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden

Um einen genaueren Vergleich zu ermöglichen, wurde das Höhe-zu-Breite Verhältnis  $a/b$  der berechneten Kapselkontur mit den aus den Bildern ausgemessenen Werten verglichen. Dieser Vergleich ist in Abbildung 5.40 gezeigt. Hier ist ebenfalls eine prinzipiell gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie festzustellen. Die experimentellen Werte sind durch Kreuze gekennzeichnet, die Linien entsprechen der berechneten Deformation. Wie in Abbildung 5.40 zu sehen ist, treten größere Abweichungen zwischen Theorie und Experiment besonders bei niedrigen Stromstärken auf. Dies ist wahrscheinlich auf die durch die Kappe verursachte Asymmetrie der Kapseln zurückzuführen. Wie bereits weiter oben diskutiert wurde, werden undeformierte Kapseln nicht zwangsläufig in ihren größten Ausdehnungen gemessen. Durch die magnetische Deformation sammelt sich die in der Kapsel vorhandene zweite Phase mit zunehmender Feldstärke am höchsten Punkt der Kapsel, also im Bereich der geringsten Feldstärke, an.

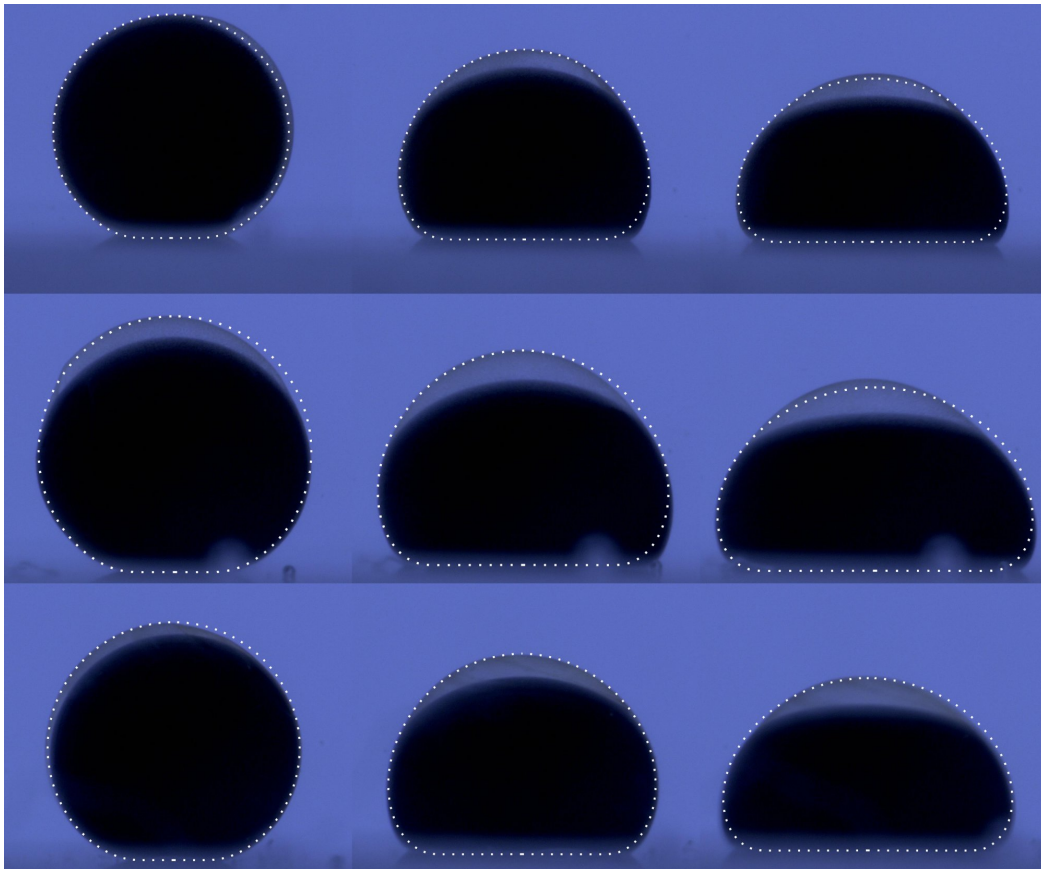


Abbildung 5.39.: Photographien drei repräsentativer Kapseln bei 0 A (links), 2 A (Mitte) und 5 A (rechts) inklusive Vergleich zur berechneten Kapselkontur (gepunktete Linien, Abbildung Christian Wischnewski)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit der Entwicklung eines für einen Vergleich mit Berechnungen zur Kapseldeformation in Magnetfeldern geeigneten Systems das

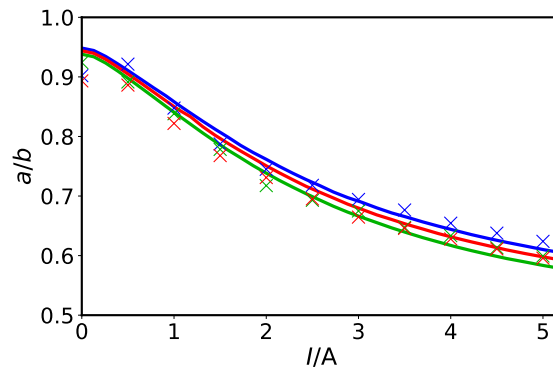


Abbildung 5.40.: Vergleich zwischen berechneten (Linien) und aus den Bildern ausgemessenen (Kreuze) Höhe-zu-Breite-Verhältnisse  $a/b$  drei repräsentativer Kapseln (Abbildung Christian Wischnewski)

Hauptziel dieses Teils der Arbeit erreicht werden konnte. Sämtliche benötigten Parameter konnten messtechnisch bestimmt oder durch Christian Wischnewski berechnet werden. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht. Zukünftig könnten so bestimmte Parameter der Kapselhülle oder des Ferrofluids aus Deformationsmessungen bestimmt werden. Das System an sich bietet die für Ferrofluide seltene Möglichkeit, stabile Fluide in verkapselter Form zu erhalten. Durch die Dauerstabilität der magnetischen Nanopartikel und die nachgewiesene starke und reversible Deformation könnte dieses System zukünftig in Sensoren oder Schaltern in Mikrofluidikapparaturen Anwendung finden.

Weiterhin wurde im Rahmen dieses Kooperationsprojekts zur Erfüllung des Ziels, stabile Nanopartikel zu verkapseln, eine Möglichkeit zu direkter Verkapselung von Ölen in Alginat entwickelt. Unter Zusatz des Hilfsstoffs 1-Hexanol ist keine weitere Phase nötig, um Öle zu verkapseln. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass dieses Verfahren auch auf industriell interessante Öle anwendbar ist.

## 5. *Ergebnisse und Diskussion zur Verkapselung von ölbasierten Ferrofluiden*



## 6. Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die synthetisierten Magnetitnanopartikel ausführlich charakterisiert. Neben Größe und Größenverteilung konnten mit mehreren Methoden übereinstimmende Ergebnisse zur molaren Masse der Partikel erhalten werden. Diese Messungen konnten verwendet werden, um aus den Langmuir-Isothermen der magnetischen Nanopartikel die mittlere Fläche pro Partikel zu bestimmen. Diese konnte mit dem Durchmesser der Partikel korreliert werden. Durch Entfernung der freien Tenside wurden Informationen über den Stabilisierungsmechanismus der Partikel bei sehr hohen Konzentrationen kurz vor und beim Eintrocknen der Partikel gewonnen. Ein gewisser Anteil freier Tenside scheint für die Fähigkeit der Partikel, bei kurzen Interpartikelabständen nicht zu aggregieren, notwendig zu sein. Durch die Verwendung von Brewsterwinkelmikroskopie, TEM und Röntgenreflektivitätsmessungen konnten Vermutungen über den Schichtaufbau getroffen werden, auch wenn keine übereinstimmenden Ergebnisse erhalten werden konnten. Hier könnte in Zukunft eine genauere Analyse unter Verwendung sehr reiner Chemikalien eine Möglichkeit zur Aufklärung des Schichtaufbaus bieten.

Weiterhin konnten mit zwei verschiedenen Methoden stabile, ölbasierte Ferrofluide in Alginate verkapselt werden. Bei der ersten Methodik wurde das Ferrofluid durch Bildung einer Emulsion mit einer calciumchloridhaltigen wässrigen Phase verkapselt. Hierdurch wurde das Problem umgangen, die für die Polymerisation notwendigen Kationen in Öl zu lösen. Ölbasierte Ferrofluide wurden verwendet, nachdem sich gezeigt hatte, dass wasserbasierte Ferrofluide bei Kombination mit für die Verkapselung geeigneten Ionen instabil waren. Die erhaltenen emulsionsgefüllten Kapseln konnten mit verschiedenen Methoden charakterisiert werden, sodass eine Bestimmung der E-Moduln in Abhängigkeit der Calciumkonzentration sowie der Vergleich zwischen ferrofluidgefüllten Kapseln und Referenzsystemen durchgeführt werden konnten. Weiterhin wurden die Kapseln in Magnetfeldern deformiert, wobei Deformationen um etwa 10% erreicht werden konnten.

Da ein Vergleich zwischen theoretischen Modellen und experimentellen Ergebnissen bezüglich der Kapseldeformation erfolgen sollte, wurde ein weiteres Verkapselungssystem entwickelt. Dies war notwendig, um einen besser zu berechnenden einphasigen Aufbau des Kapselinneren zu erhalten. Hierbei wurde eine Methode zur Direktverkapselung von Ölen in Alginate entwickelt. Die erhaltenen Kapseln wurden ebenfalls in Abhängigkeit der Calcium- und

## 6. *Fazit und Ausblick*

Tensidkonzentration sowie mit und ohne Nanopartikel hergestellt und charakterisiert. Hierbei konnten alle zur Validierung der Theorie notwendigen Parameter wie E-Modul, Poissonzahl, Hüllendicke und Partikelkonzentration ermittelt werden. Die Deformation in einem Magnetfeld lieferte Verformungen um etwa 30%, was zukünftige Anwendungen, etwa in Schaltern für Mikrofluidikapparaturen, ermöglicht. Es konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten werden. Weiterhin wurde ein für industrielle Anwendungen potentiell sehr interessantes System zur Verkapselung von Ölen in Alginat entwickelt.

## 7. Literatur

- [1] (a) A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242–1266, DOI 10.1002/ange.200602866; (b) A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244, DOI 10.1002/anie.200602866.
- [2] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 489–520, DOI 10.1070/RC2005v074n06ABEH000897.
- [3] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, R167–R181, DOI 10.1088/0022-3727/36/13/201.
- [4] M. Bonini, D. Berti, P. Baglioni, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2013**, *18*, 459–467, DOI 10.1016/j.cocis.2013.07.007.
- [5] S. Brulé, M. Levy, C. Wilhelm, D. Letourneur, F. Gazeau, C. Ménager, C. Le Visage, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 787–790, DOI 10.1002/adma.201003763.
- [6] A. Homola, M. Lorenz, C. Mastrangelo, T. Tilbury, *IEEE Trans. Magn.* **1986**, *22*, 716–719, DOI 10.1109/TMAG.1986.1064535.
- [7] Y. Cohen, S. Y. Shoushan, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2013**, *24*, 672–681, DOI 10.1016/j.copbio.2013.01.006.
- [8] A. J. Cole, V. C. Yang, A. E. David, *Trends Biotechnol.* **2011**, *29*, 323–332, DOI 10.1016/j.tibtech.2011.03.001.
- [9] D. Yoo, J.-H. Lee, T.-H. Shin, J. Cheon, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 863–874, DOI 10.1021/ar200085c.
- [10] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1. Aufl., **1985**.
- [11] S. Odenbach, *Colloids Surf. A* **2003**, *217*, 171–178, DOI 10.1016/S0927-7757(02)00573-3.
- [12] R. L. Bailey, *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, *39*, 178–182, DOI 10.1016/0304-8853(83)90428-6.
- [13] K. Raj, R. Moskowitz, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *85*, 233–245, DOI 10.1016/0304-8853(90)90058-X.
- [14] T. Heinze, D. Klemm, F. Loth, B. Philipp, *Acta Polym.* **1990**, *41*, 259–269, DOI 10.1002/actp.1990.010410501.

## 7. Literatur

- [15] A. Sohail, M. S. Turner, A. Coombes, T. Bostrom, B. Bhandari, *Int. J. Food Microbiol.* **2011**, *145*, 162–168, DOI 10.1016/j.ijfoodmicro.2010.12.007.
- [16] H. H. Tønnesen, J. Karlsen, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2002**, *28*, 621–630, DOI 10.1081/DDC-120003853.
- [17] M. Antosiak-Iwańska, E. Sitarek, M. Sabat, E. Godlewska, J. Kinasiewicz, A. Weryński, *Pol. Arch. Med. Wewn.* **2009**, *119*, 311–316.
- [18] G. Ciofani, C. Riggio, V. Raffa, A. Menciacchi, A. Cuschieri, *Med. Hypotheses* **2009**, *73*, 80–82, DOI 10.1016/j.mehy.2009.01.031.
- [19] A. Bée, D. Talbot, S. Abramson, V. Dupuis, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *362*, 486–492, DOI 10.1016/j.jcis.2011.06.036.
- [20] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, Chapman & Hall, London [u.a], 2. Aufl., **1998**.
- [21] W. Wiltshcko, R. Wiltshcko, *J. Comp. Physiol. A* **2005**, *191*, 675–693, DOI 10.1007/s00359-005-0627-7.
- [22] D. C. Mattis, *The theory of magnetism made simple*, World Scientific, Singapore, **2006**.
- [23] P. Weiss, *Comptes Rendus* **1906**, *143*, 1136–1139.
- [24] P. Weiss, *J. Phys. Theor. Appl.* **1907**, *6*, 661–690, DOI 10.1051/jphysap:019070060066100.
- [25] P. Weiss, P.-N. Beck, *J. Phys. Theor. Appl.* **1908**, *7*, 249–264.
- [26] A. Herpin, *Le Journal de Physique Colloques* **1971**, *32*, 4–10, DOI 10.1051/jphyscol:19711102.
- [27] W. Gerlach, *J. Phys. Radium* **1929**, *10*, 273–282.
- [28] A. Rajantie, *Phys. Today* **2016**, *69*, 40–46, DOI 10.1063/PT.3.3328.
- [29] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1931**, *133*, 60–72, DOI 10.1098/rspa.1931.0130.
- [30] M. W. Ray, E. Ruokokoski, S. Kandel, M. Möttönen, D. S. Hall, *Nature* **2014**, *505*, 657–660, DOI 10.1038/nature12954.
- [31] C. Castelnovo, R. Moessner, S. L. Sondhi, *Nature* **2008**, *451*, 42–45, DOI 10.1038/nature06433.
- [32] L. Patrizii, M. Spurio, *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* **2015**, *65*, 279–302, DOI 10.1146/annurev-nucl-102014-022137.

- [33] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463–9475, DOI 10.1021/jp971091y.
- [34] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209–217, DOI 10.1039/B514191E.
- [35] J. V. Jokerst, S. S. Gambhir, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1050–1060, DOI 10.1021/ar200106e.
- [36] S. Setua, M. Ouberaï, S. G. Piccirillo, C. Watts, M. Welland, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10865–10873, DOI 10.1039/C4NR03693J.
- [37] S. Dante, A. Petrelli, E. M. Petrini, R. Marotta, A. Maccione, A. Alabastri, A. Quarta, F. De Donato, T. Ravasenga, A. Sathya, R. Cingolani, R. Proietti Zaccaria, L. Berdondini, A. Barberis, T. Pellegrino, *ACS Nano* **2017**, *11*, 6630–6640, DOI 10.1021/acsnano.7b00397.
- [38] E. C. Abenobar, S. Wickramasinghe, J. Bas-Concepcion, A. C. S. Samia, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **2016**, *26*, 440–448, DOI 10.1016/j.pnsc.2016.09.004.
- [39] T. Tuutijärvi, J. Lu, M. Sillanpää, G. Chen, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1415–1420, DOI 10.1016/j.jhazmat.2008.12.069.
- [40] J. Zhu, S. Wei, M. Chen, H. Gu, S. B. Rapole, S. Pallavkar, T. C. Ho, J. Hopper, Z. Guo, *Adv. Powder Technol.* **2013**, *24*, 459–467, DOI 10.1016/j.apt.2012.10.012.
- [41] D. W. Elliott, W.-X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4922–4926, DOI 10.1021/es0108584.
- [42] (a) S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5763–5767, DOI 10.1002/ange.200460552; (b) S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, en, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5645–5649, DOI 10.1002/anie.200460552.
- [43] R. Abu-Reziq, H. Alper, D. Wang, M. L. Post, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5279–5282, DOI 10.1021/ja060140u.
- [44] D. Andelman, R. E. Rosensweig in *Series in Soft Condensed Matter, Bd. 2*, World Scientific, **2009**, S. 1–56, DOI 10.1142/9789814271691\_0001.
- [45] C. Gollwitzer, G. Matthies, R. Richter, I. Rehberg, L. Tobiska, *J. Fluid Mech.* **2007**, *571*, 455–474, DOI 10.1017/S0022112006003466.
- [46] K. Raj, B. Moskowitz, R. Casciari, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *149*, 174–180, DOI 10.1016/0304-8853(95)00365-7.

## 7. Literatur

- [47] S. Odenbach in *Handbook of Magnetic Materials, Bd. 16*, (Hrsg.: K. H. J. Buschow), Elsevier Science, Amsterdam, 1. Aufl., **2006**.
- [48] O. Smidsrød, G. Skjåk-Bræk, *Trends Biotechnol.* **1990**, *8*, 71–78, DOI 10.1016/0167-7799(90)90139-0.
- [49] E. Zwar, A. Kemna, L. Richter, P. Degen, H. Rehage, *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, *30*, 085101, DOI 10.1088/1361-648X/aaa6f5.
- [50] C. Ouwerx, N. Velings, M. M. Mestdagh, M. A. V. Axelos, *Polym. Gels Networks* **1998**, *6*, 393–408, DOI 10.1016/S0966-7822(98)00035-5.
- [51] Ý. A. Mørch, I. Donati, B. L. Strand, G. Skjåk-Bræk, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1471–1480, DOI 10.1021/bm060010d.
- [52] Y. Li, F. Liu, B. Xia, Q. Du, P. Zhang, D. Wang, Z. Wang, Y. Xia, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 876–880, DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.12.114.
- [53] J. P. Chen, L. Hong, S. Wu, L. Wang, *Langmuir* **2002**, *18*, 9413–9421, DOI 10.1021/la026060v.
- [54] C. Lamelas, F. Avaltroni, M. Benedetti, K. J. Wilkinson, V. I. Slaveykova, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2756–2764, DOI 10.1021/bm050252y.
- [55] M. K. Das, P. C. Senapati, *Indian J. Pharm. Sci.* **2008**, *70*, 77–84, DOI 10.4103/0250-474X.40336.
- [56] M. K. Mallappa, R. Kesarla, S. Banakar, *J. Drug Delivery* **2015**, *2015*, 826981, DOI 10.1155/2015/826981.
- [57] O. Gaserod, C. K. Larsen, P. O. Andersen, US20110059165 A1, US-Klassifikation 424/451, 424/523, 264/4.3; Int. Klassifikation A61K35/60, A61K9/48, B01J13/20, A61P3/02; Unternehmensklassifikation A23K1/004, B01J13/20, A23L1/0029, A61K9/4808, A61K9/4833, A61K47/02, B01J13/046, A61K47/36, B01J13/206, A61K9/4816; Europäische Klassifikation B01J13/20D, B01J13/04D, A61K47/02, A61K47/36, A61K9/48B, A61K9/48A, A23L1/00P4, A61K9/48C, **2011**.
- [58] G. Ben Messaoud, L. Sánchez-González, L. Probst, S. Desobry, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *469*, 120–128, DOI 10.1016/j.jcis.2016.02.018.
- [59] S. Abang, E.-S. Chan, D. Poncelet, *J. Microencapsulation* **2012**, *29*, 417–428, DOI 10.3109/02652048.2012.655331.
- [60] E. Martins, D. Renard, J. Davy, M. Marquis, D. Poncelet, *J. Microencapsulation* **2015**, *32*, 86–95, DOI 10.3109/02652048.2014.985342.
- [61] M. Szekalska, A. Amelian, K. Winnicka, *Acta Pharm.* **2015**, *65*, 15–27, DOI 10.1515/acph-2015-0008.

- [62] P. Diós, S. Nagy, S. Pál, T. Perneckner, B. Kocsis, F. Budán, I. Horváth, K. Szigeti, K. Bölskei, D. Máthé, A. Dévay, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2015**, *96*, 196–206, DOI 10.1016/j.ejpb.2015.07.020.
- [63] A. Seth, D. Lafargue, C. Poirier, J.-M. Péan, C. Ménager, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2014**, *88*, 374–381, DOI 10.1016/j.ejpb.2014.05.017.
- [64] J. Chomoucka, J. Drbohlavova, D. Huska, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek, *Pharmacol. Res.* **2010**, *62*, 144–149, DOI 10.1016/j.phrs.2010.01.014.
- [65] S. J. DeNardo, G. L. DeNardo, L. A. Miers, A. Natarajan, A. R. Foreman, C. Gruettner, G. N. Adamson, R. Ivkov, *Clin. Cancer Res.* **2005**, *11*, 7087s–7092s, DOI 10.1158/1078-0432.CCR-1004-0022.
- [66] A.-F. Ngomsik, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, *Water Res.* **2006**, *40*, 1848–1856, DOI 10.1016/j.watres.2006.02.036.
- [67] V. Rocher, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, *Water Res.* **2008**, *42*, 1290–1298, DOI 10.1016/j.watres.2007.09.024.
- [68] P. Degen, E. Zwar, I. Schulz, H. Rehage, *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 194105, DOI 10.1088/0953-8984/27/19/194105.
- [69] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 273–279, DOI 10.1021/ja0380852.
- [70] C. Wischnewski, J. Kierfeld, *Phys. Rev. Fluids* **2018**, *3*, 043603, DOI 10.1103/PhysRevFluids.3.043603.
- [71] B. Chu in *Soft Matter Characterization*, (Hrsg.: R. Borsali, R. Pecora), Springer Netherlands, Dordrecht, **2008**, S. 335–372, DOI 10.1007/978-1-4020-4465-6\_7.
- [72] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2002**.
- [73] W. Schärftl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer Berlin Heidelberg, **2007**.
- [74] C. A. Gracia, S. Gómez-Barreiro, A. González-Pérez, J. Nimo, J. R. Rodríguez, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276*, 408–413, DOI 10.1016/j.jcis.2004.04.002.
- [75] C. Hitscherich, J. Kaplan, M. Allaman, J. Wiencek, P. J. Loll, *Protein Sci.* **2000**, *9*, 1559–1566.
- [76] M. Pisárčik, F. Devínsky, E. Švajdlenka, *Colloids Surf. A* **1996**, *119*, 115–122, DOI 10.1016/S0927-7757(96)03754-5.
- [77] J. Lim, S. P. Yeap, H. X. Che, S. C. Low, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 381, DOI 10.1186/1556-276X-8-381.

## 7. Literatur

- [78] B. J. Frisken, *Appl. Opt.* **2001**, *40*, 4087–4091, DOI 10.1364/AO.40.004087.
- [79] G. K. Min, M. A. Bevan, D. C. Prieve, G. D. Patterson, *Colloids Surf. A* **2002**, *202*, 9–21, DOI 10.1016/S0927-7757(01)01060-3.
- [80] *Analytical Ultracentrifugation: Techniques and Methods*, (Hrsg.: D. Scott, S. E. Harding, A. Rowe), RSC Pub, Cambridge, UK, **2005**.
- [81] J. Walter, K. Löhr, E. Karabudak, W. Reis, J. Mikhael, W. Peukert, W. Wohlleben, H. Cölfen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8871–8886, DOI 10.1021/nn503205k.
- [82] R. P. Carney, J. Y. Kim, H. Qian, R. Jin, H. Mehenni, F. Stellacci, O. M. Bakr, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 335, DOI 10.1038/ncomms1338.
- [83] J. Walter, G. E. Gorbet, T. Akdas, D. Segets, B. Demeler, W. Peukert, *Analyst* **2017**, *142*, 206–217, DOI 10.1039/C6AN02236G.
- [84] H. Stabinger, H. Leopold, O. Kratky, *Monatsh. Chem.* **1967**, *98*, 436–438, DOI 10.1007/BF00899963.
- [85] *Volume Properties: Liquids, Solutions and Vapours*, (Hrsg.: E. Wilhelm, T. Letcher), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2015**.
- [86] O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger, *Z. Angew. Phys.* **1969**, *27*, 273–277.
- [87] E. Abbe, *Arch. Mikrosk. Anat.* **1873**, *9*, 413–468.
- [88] *Physik*, (Hrsg.: C. Gerthsen, D. Meschede), Springer, Berlin, 23., überarb. Aufl, **2006**.
- [89] H. Sawada, N. Shimura, F. Hosokawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, *Microscopy* **2015**, *64*, 213–217, DOI 10.1093/jmicro/dfv014.
- [90] J. M. Pitzko, W. Baumeister in *Science of Microscopy*, Springer, New York, NY, **2007**, S. 535–604, DOI 10.1007/978-0-387-49762-4\_7.
- [91] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie - Eine Einführung für den Praktiker*, Springer-Verlag, Wien, **2013**.
- [92] Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1153–1175, DOI 10.1021/jp993593c.
- [93] C. G. Pope, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 129–131, DOI 10.1021/ed074p129.
- [94] P. Degen, *Ultradünne Filme: Molekulare Rezeptoren und magnetisch schaltbare Polymere an flüssigen und festen Grenzflächen*, Dissertation, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2008**.
- [95] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 538–542, DOI 10.1038/nnano.2008.210.
- [96] A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, P. Yang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1229–1233, DOI 10.1021/n10344209.



- [97] S. Acharya, J. P. Hill, K. Ariga, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2959–2981, DOI 10.1002/adma.200802648.
- [98] M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto, T. Hino, *Chem. Lett.* **1986**, 823–826, DOI 10.1246/cl.1986.823.
- [99] Y. Okahata, T. Tsuruta, K. Ijio, K. Ariga, *Thin Solid Films* **1989**, *180*, 65–72, DOI 10.1016/0040-6090(89)90055-2.
- [100] D. K. Lee, Y. H. Kim, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9288–9293, DOI 10.1021/jp072612c.
- [101] Q. Guo, X. Teng, S. Rahman, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 630–631, DOI 10.1021/ja0275764.
- [102] H. Riegler, K. Spratte, *Thin Solid Films* **1992**, *210-211*, 9–12, DOI 10.1016/0040-6090(92)90153-3.
- [103] D. Hönig, *Molekular organisierte Filme: Laterale Struktur und optische Eigenschaften*, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, **1994**.
- [104] D. Brewster, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1815**, *105*, 125–159.
- [105] D. Hönig, D. Möbius, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 4590–4592, DOI 10.1021/j100165a003.
- [106] D. Hönig, D. Möbius, *Thin Solid Films* **1992**, *210-211*, 64–68, DOI 10.1016/0040-6090(92)90169-C.
- [107] G. A. Overbeck, D. Hönig, D. Möbius, *Thin Solid Films* **1994**, *242*, 213–219, DOI 10.1016/0040-6090(94)90532-0.
- [108] D. Vollhardt, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19*, 183–197, DOI 10.1016/j.cocis.2014.02.001.
- [109] C. D. Kinloch, A. I. McMullen, *J. Sci. Instrum.* **1959**, *36*, 347–349, DOI 10.1088/0950-7671/36/8/303.
- [110] Lord Kelvin, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1898**, *5*, 82–120, DOI 10.1080/14786449808621172.
- [111] I. D. Baikie, P. J. S. Smith, D. M. Porterfield, P. J. Estrup, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1842–1850, DOI 10.1063/1.1149678.
- [112] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, Ltd., **2011**.
- [113] M. Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films - Advanced analysis techniques*, Springer Berlin Heidelberg, **1999**.

## 7. Literatur

- [114] P. Salmen, *Röntgenreflektometrie an der hydrophoben Festkörper-Flüssigkeits-Grenzfläche*, Dissertation, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [115] L. Böwer, *Untersuchung der Struktur flüssiger Grenz- und Oberflächen mittels Röntgenstreuung*, Dissertation, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2010**.
- [116] H. M. Princen, I. Y. Z. Zia, S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *23*, 99–107, DOI 10.1016/0021-9797(67)90090-2.
- [117] B. Vonnegut, *Rev. Sci. Instrum.* **1942**, *13*, 6–9, DOI 10.1063/1.1769937.
- [118] C. D. Manning, L. E. Scriven, *Rev. Sci. Instrum.* **1977**, *48*, 1699–1705, DOI 10.1063/1.1134934.
- [119] T. Sottmann, R. Strey, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8606–8615, DOI 10.1063/1.473916.
- [120] G. Pieper, H. Rehage, D. Barthès-Biesel, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *202*, 293–300, DOI 10.1006/jcis.1998.5438.
- [121] M. Husmann, H. Rehage, E. Dhenin, D. Barthès-Biesel, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *282*, 109–119, DOI 10.1016/j.jcis.2004.08.129.
- [122] S. Leick, S. Henning, P. Degen, D. Suter, H. Rehage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2950–2958, DOI 10.1039/B921116K.
- [123] S. Leick, M. Kott, P. Degen, S. Henning, T. Päsler, D. Suter, H. Rehage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2765–2773, DOI 10.1039/C0CP01803A.
- [124] M. Carin, D. Barthès-Biesel, F. Edwards-Lévy, C. Postel, D. C. Andrei, *Biotechnol. Bioeng.* **2003**, *82*, 207–212, DOI 10.1002/bit.10559.
- [125] M. Rachik, D. Barthès-Biesel, M. Carin, F. Edwards-Lévy, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 217–226, DOI 10.1016/j.jcis.2006.04.062.
- [126] E. Reissner, *J. Math. Phys.* **1946**, *25*, 80–85, DOI 10.1002/sapm194625180.
- [127] E. Reissner, *J. Math. Phys.* **1946**, *25*, 279–300, DOI 10.1002/sapm1946251279.
- [128] A. Fery, R. Weinkamer, *Polymer* **2007**, *48*, 7221–7235, DOI 10.1016/j.polymer.2007.07.050.
- [129] M. von Ardenne, *Z. Tech. Phys.* **1938**, *19*, 407–416.
- [130] M. von Ardenne in *Advances in Imaging and Electron Physics, Bd. 96*, (Hrsg.: T. Mulvey), DOI: 10.1016/S1076-5670(08)70062-4, Elsevier, **1996**, S. 635–652.
- [131] C. W. Oatley, W. C. Nixon, R. F. W. Pease in *Advances in Electronics and Electron Physics, Bd. 21*, (Hrsg.: L. Marton), DOI: 10.1016/S0065-2539(08)61010-0, Academic Press, **1966**, S. 181–247.

- [132] M. de Assumpção Pereira-da-Silva, F. A. Ferri in *Nanocharacterization Techniques*, (Hrsg.: A. L. Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, O. N. Oliveira), Micro and Nano Technologies, DOI: 10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1, William Andrew Publishing, **2017**, S. 1–35.
- [133] G. E. Lloyd, *Mineral. Mag.* **1987**, *51*, 3–19.
- [134] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Vincentz Network, Hannover, 5. Auflage, **2016**.
- [135] A. L. Motyka, *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 374–380, DOI 10.1021/ed073p374.
- [136] J. Liang, X.-H. Zhang, *J. Mater. Civ. Eng.* **2015**, *27*, 04014250, DOI 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001227.
- [137] M. P. Goertz, X.-Y. Zhu, J. E. Houston, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 1285–1290, DOI 10.1002/polb.21721.
- [138] R. Kahner, *Untersuchung der scher-induzierten Faltenbildung viskoelastischer Biopolymer-Membranen*, Dissertation, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2010**.
- [139] K. Kölln, *Morphologie und mechanische Eigenschaften von Zellulosefasern: Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstreuung*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, **2004**.
- [140] U. D. Larsen, O. Sigmund, S. Bouwstra, *J. Microelectromech. Syst.* **1997**, *6*, 99–106, DOI 10.1109/84.585787.
- [141] D. H. Boal, U. Seifert, J. C. Shillcock, *Phys. Rev. E* **1993**, *48*, 4274–4283, DOI 10.1103/PhysRevE.48.4274.
- [142] N. W. Tschoegl, W. G. Knauss, I. Emri, *Mech. Time-Depend. Mater.* **2002**, *6*, 3–51, DOI 10.1023/A:1014411503170.
- [143] S. Leick, P. Degen, H. Rehage, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 1300–1304, DOI 10.1002/cite.201100043.
- [144] C. Krywka, M. Paulus, C. Sternemann, M. Volmer, A. Remhof, G. Nowak, A. Nefedov, B. Pöter, M. Spiegel, M. Tolan, *J. Synchrotron Radiat.* **2006**, *13*, 8–13, DOI 10.1107/S0909049505035685.
- [145] E. Martins, D. Renard, Z. Adiwijaya, E. Karaoglan, D. Poncelet, *J. Microencapsulation* **2017**, *34*, 82–90, DOI 10.1080/02652048.2017.1284278.
- [146] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Nat. Methods* **2012**, *9*, 676–682, DOI 10.1038/nmeth.2019.

## 7. Literatur

- [147] C. T. Rueden, J. Schindelin, M. C. Hiner, B. E. DeZonia, A. E. Walter, E. T. Arena, K. W. Eliceiri, *BMC Bioinf.* **2017**, *18*, 529, DOI 10.1186/s12859-017-1934-z.
- [148] M. Klokkenburg, J. Hilhorst, B. H. Ern e, *Vib. Spectrosc.* **2007**, *43*, 243–248, DOI 10.1016/j.vibspec.2006.09.008.
- [149] J. Dannenberg, *Dynamische und statische Lichtstreuung an Nanopartikeln*, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [150] P. Tandon, G. Förster, R. Neubert, S. Wartewig, *J. Mol. Struct.* **2000**, *524*, 201–215, DOI 10.1016/S0022-2860(00)00378-1.
- [151] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, B. Dragnea, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3624–3632, DOI 10.1021/cm062948j.
- [152] L. Zhang, R. He, H.-C. Gu, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 2611–2617, DOI 10.1016/j.apsusc.2006.05.023.
- [153] Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao, S. Sun, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1778–1780, DOI 10.1021/cm802978z.
- [154] *Magnetic nanoparticles*, (Hrsg.: S. P. Gubin), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [155] A. Böker, J. He, T. Emrick, T. P. Russell, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1231–1248, DOI 10.1039/B706609K.
- [156] T. I. Quickenden, G. K. Tan, *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *48*, 382–393, DOI 10.1016/0021-9797(74)90181-7.
- [157] P. Dynarowicz-Łatka, A. Dhanabalan, A. Cavalli, O. N. Oliveira, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1701–1707, DOI 10.1021/jp992396a.
- [158] J. G. Petrov, T. D. Andreeva, D. G. Kurth, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14102–14111, DOI 10.1021/jp0515028.
- [159] C. Lambruschini, A. Relini, A. Ridi, L. Cordone, A. Gliozzi, *Langmuir* **2000**, *16*, 5467–5470, DOI 10.1021/1a991641e.
- [160] Y. S. Kang, D. K. Lee, C. S. Lee, P. Stroeve, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9341–9346, DOI 10.1021/jp014484c.
- [161] L. Heck, *Untersuchung lipidstabilisierter Eisenoxidnanopartikel an der Wasser-Luft-Grenzfläche*, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [162] E. Ill es, E. Tombacz, *Colloids Surf. A* **2004**, *230*, 99–109, DOI 10.1016/j.colsurfa.2003.09.017.
- [163] E. Zwar, *Zweidimensionale Ordnung magnetischer Nanopartikel an fluiden Grenzflächen*, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2013**.

- [164] (a) W. H. Binder, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5300–5304, DOI 10.1002/ange.200501220; (b) W. H. Binder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5172–5175, DOI 10.1002/anie.200501220.
- [165] A. Kemna, *Synthese und Charakterisierung magnetisch schaltbarer, emulsionsgefüllter Alginatkapseln*, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [166] H. Thiele, *Histolyse und Histogenese. Gewebe und ionotrope Gele, Prinzip einer Strukturbildung*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., **1967**.
- [167] S. Kühne, *Magnetische Schaltbarkeit von Tropfen und Kapseln*, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [168] S. Afkhami, A. J. Tyler, Y. Renardy, M. Renardy, T. G. S. Pierre, R. C. Woodward, J. S. Riffle, *J. Fluid Mech.* **2010**, *663*, 358–384, DOI 10.1017/S0022112010003551.
- [169] L. Mihailowitsch, *Herstellung und Charakterisierung magnetisch schaltbarer Alginatkapseln durch direkte Verkapselung von Öl*, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2017**.

## 7. *Literatur*

# A. Anhang

## A.1. Zusätzliche Daten

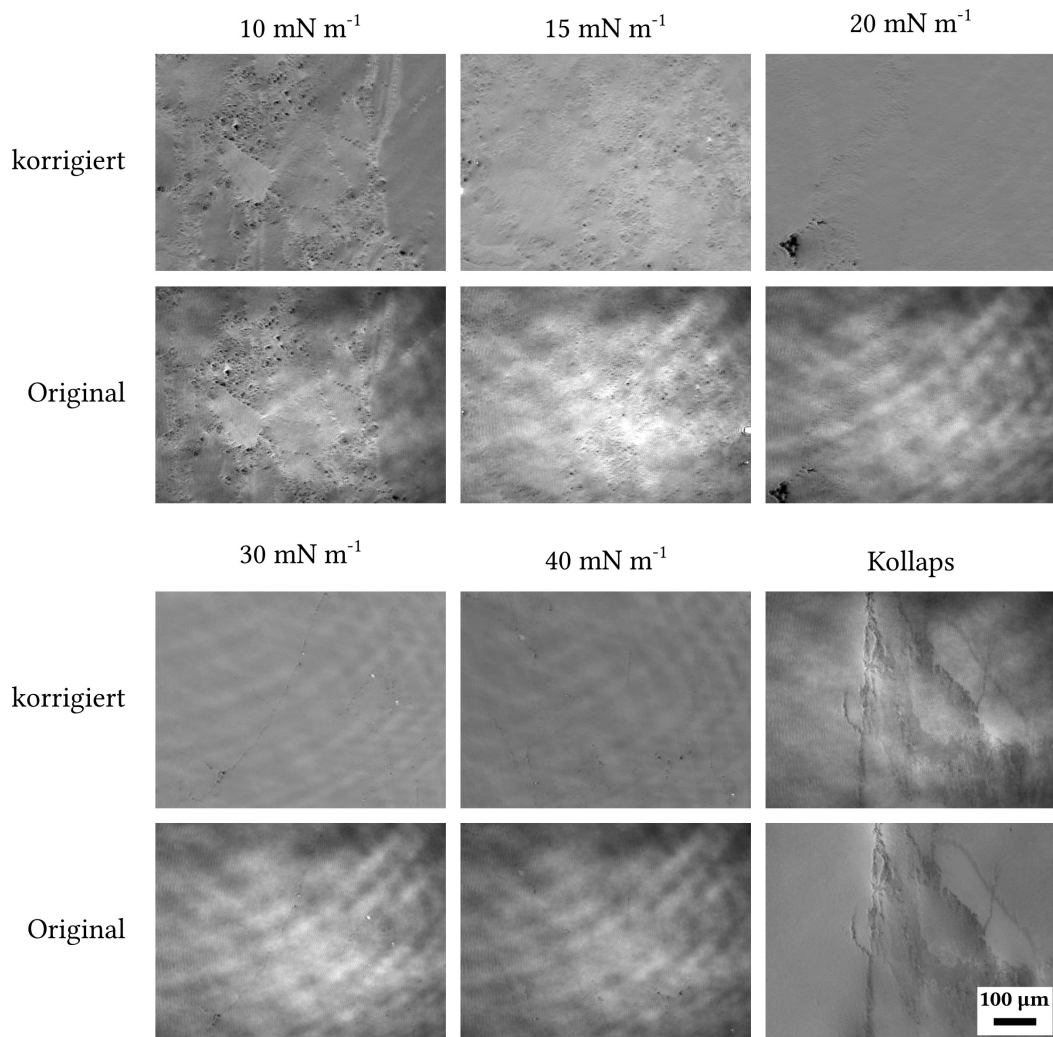


Abbildung A.1.: Vergleich hintergrundkorrigierter Aufnahmen aus Abbildung 4.4 mit den unkorrigierten Roh-Bildern

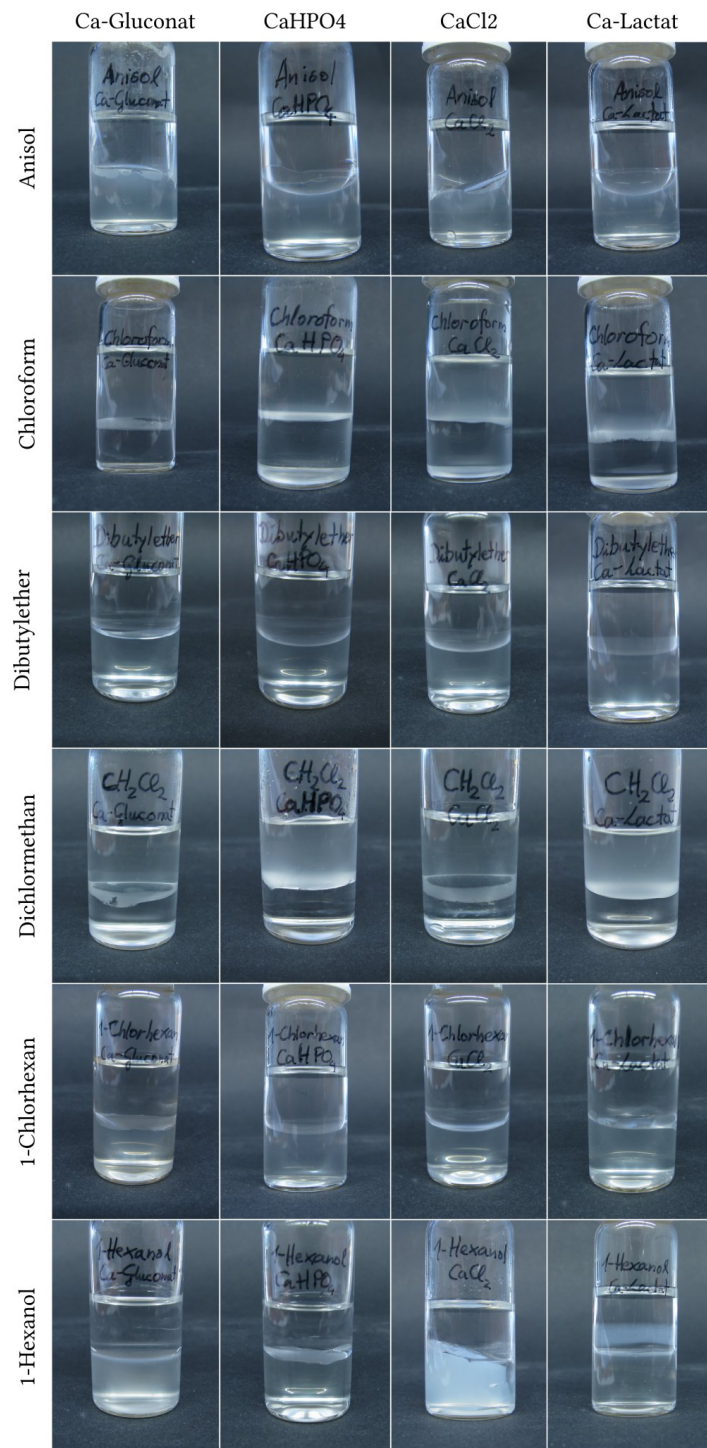


Abbildung A.2.: Vergleich der Gelierungsstärke verschiedener Lösungsmittel und Calciumsalzkombinationen



# B. Verzeichnisse

## B.1. Abbildungsverzeichnis

1.1. Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen <i>Bulk</i> -Materials (rot) inklusive Magnetisierung von null (dunkelrot) im Vergleich zu einem Paramagneten (schwarz) . . . . .	3
1.2. Darstellung der unterschiedlichen Spinausrichtungen . . . . .	5
1.3. Darstellung der graduellen Änderung von Spins zwischen zwei Domänen in einer Bloch-Wand . . . . .	5
1.4. Vergleich zwischen den Magnetisierungskurven eines ferromagnetischen Bulkmaterials (rot) und ferromagnetischer Nanopartikel mit $E_m < k_B T$ (schwarz)	8
1.5. Stabilisierungsmechanismen für Nanopartikel: elektrostatische Stabilisierung durch Oberflächenladungen (links), sterische Stabilisierung durch Abstoßung von Ketten (rechts) . . . . .	9
1.6. Rosensweig-Instabilität eines Ferrofluids . . . . .	10
1.7. Prozess der Alginatgelbildung und Ausbildung der Verknüpfungspunkte nach dem <i>egg box model</i> , mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] . . . . .	12
1.8. Prozess der Alginatgelbildung bei Verwendung von Emulsionen als innere Phase	14
1.9. Vergleich von mit <i>Solvent blue</i> angefärbten emulsionsgefüllten Alginatkapseln, nicht getrocknete Kapseln (links), getrocknete Kapsel (Mitte) sowie Vergleich nicht getrockneter zu rehydrierten Kapseln (rechts) . . . . .	15
1.10. Zur Beschreibung der Kapselkontur verwendete Koordinaten und Parameter, die Konturlinie $z(r)$ ist rot dargestellt . . . . .	17
1.11. Vergleich der Messaufbauten von dynamischer und statischer Lichtstreuung .	21
1.12. Darstellung des Interferenzmusters kleiner und großer Teilchen anhand zweier Streuzentren . . . . .	22
1.13. Messprinzip der dynamischen Lichtstreuung: Größenabhängigkeit der Intensitätsfluktuation (oben) und Autokorrelationsfunktion (unten) . . . . .	25
1.14. Aufbau einer analytischen Ultrazentrifuge: Draufsicht (links) und Querschnitt durch Detektionsebene (rechts) . . . . .	26
1.15. Darstellung der Änderungen der Messgrößen während einer Messung mittels analytischer Ultrazentrifugation . . . . .	27

1.16. Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Transmissionselektronenmikroskop . . . . .	31
1.17. Schematische Darstellung der Bragg-Beugung kurzwelliger Strahlung an Netzebenen . . . . .	32
1.18. Skizze des Messprinzips eines Langmuir-Trogs (mit Genehmigung modifiziert aus [94]) sowie einer Wilhelmy-Waage . . . . .	33
1.19. Idealisierte Langmuir-Isotherme eines Tensids mit Zweiphasengebieten . . . .	34
1.20. Prinzip der Brewsterwinkelmikroskopie: vollständige Brechung des eingestrahlten Lichts unter Brewster-Bedingungen (links), partielle Reflektion nach Aufbringen einer Schicht unterschiedlichen Brechungsindex (rechts) . . . . .	36
1.21. Skizze eines Brewsterwinkelmikroskops . . . . .	36
1.22. Darstellung des Messprinzips zur Ermittlung des Oberflächenpotentials mittels Schwingplattenkondensator . . . . .	38
1.23. Skizze der Streugeometrie bei Röntgenreflektivitätsmessungen . . . . .	40
1.24. Aufbau einer <i>spinning Drop</i> -Apparatur (links) sowie Darstellung der rotationsgeschwindigkeitsabhängigen Deformation eines Tropfens oder einer Kapsel (rechts), mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] . . . . .	41
1.25. Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung des 2D <i>E</i> -Moduls mittels Kompression zwischen zwei parallelen Platten (links) sowie Darstellung einer typischen Messkurve mit linearem Anfangsbereich (rechts), mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] . . . . .	44
1.26. Skizze des Zwei-Platten-Modells . . . . .	47
1.27. Darstellung unterschiedlicher Modelle zur Erklärung verschiedener Fließverhalten; schematische Darstellung von Feder und Dämpfer (links), Modell (Mitte) und Antwortsignal (rot) auf vorgegebene Deformation (schwarz, rechts)	48
1.28. Darstellung der rheologischen Parameter bei Oszillationsmessungen . . . . .	49
1.29. Darstellung des Verhaltens eines isotropen Materials mit positiver Poissonzahl unter Zugbelastung . . . . .	51
2.1. Syntheschema für die Herstellung der Magnetitnanopartikel . . . . .	53
2.2. Skizze der Transfermethode für Nanopartikel von der Wasser-Luft-Grenzfläche auf TEM- <i>Grids</i> . . . . .	57
2.3. Prozess der Herstellung der emulsionsgefüllten Kapseln; mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] . . . . .	58
2.4. Emulgierungsverfahren für nanopartikelhaltige Emulsionen . . . . .	59

2.5. Herstellungsverfahren für die Direktverkapselung von Ölen (dunkelblau) in Alginat für Öle mit höherer Dichte als Alginat (links) sowie für Öle mit niedrigerer Dichte (rechts); Schichten Natriumalginat (grün), Glycerin/Wasser 1:1 (grau) und Wasser (hellblau) . . . . .	60
2.6. Vergleich zwischen zwei- (links) und dreidimensionalen (rechts) rheologischen Messungen; aufgrund der Eigenschaften der Systeme konnten nur 3D-Messungen durchgeführt werden; rechter Teil mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] . . . . .	63
2.7. Skizze zum Ausmessen des Magnetfelds mittels einer Hall-Sonde . . . . .	64
2.8. Vergleich der unterschiedlichen Aufbauten zur Erzeugung von Magnetfeldern: möglichst homogenes Feld (links), starker Gradient (Mitte, beide Deformation der emulsionsbasierten Kapseln), starker Gradient und radialsymmetrisches Feld (rechts, Deformation der durch Direktverkapselung von Öl erzeugten Kapseln) . . . . .	65
3.1. Darstellung einer repräsentativen Autokorrelationsfunktion (links) sowie der daraus berechneten Größenverteilung (rechts) einer Probe Magnetitnanopartikel (Fünffachmessung) . . . . .	68
3.2. Einfluss der Nanopartikelkonzentration auf den, mittels DLS gemessenen, mittleren Durchmesser und <i>PDI</i> (Daten aus der Bachelorarbeit von Jonathan Dannenberg [149]) . . . . .	69
3.3. TEM-Aufnahmen der magnetischen Nanopartikel . . . . .	70
3.4. Beugungsmuster der Nanopartikel (links) und Vergleich zu Magnetitreferenz (rechts), Messung und Auswertung Monika Meuris . . . . .	71
3.5. Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktionsmessungen an den verwendeten Nanopartikeln, WAXS (links), SAXS (rechts, Messungen und Graphiken Dr. Christian Sternemann und Dr. Michael Paulus) . . . . .	72
3.6. Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von Ort und Zeit (Bild: Johannes Walter) . . . . .	75
3.7. Mittels analytischer Ultrazentrifugation ermittelte Größenverteilung der magnetischen Nanopartikel (Daten: Johannes Walter) . . . . .	75
3.8. Regression der Daten aus der konzentrationsabhängigen Dichtemessung der Nanopartikel in <i>n</i> -Heptan (enthält neben eigenen Daten auch Daten von Adrian Podlesny (B. Sc.), Ertugrul Yalcin (B. Sc.), Hendrik Busen (B. Sc.), Sandy Martina Fornal (B. Sc.) und Justus Reitz (B. Sc.)) . . . . .	77
3.9. Messwerte und Regression zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements der Magnetitnanopartikel (Daten Jonathan Dannenberg [149]) . . . . .	79

3.10. Exemplarische SLS-Messung der Magnetitnanopartikel, die letzten 3 Messpunkte wurden nicht berücksichtigt (Daten Jonathan Dannenberg [149]) . . .	80
4.1. Repräsentative $\Pi/A$ -Isotherme der Magnetitnanopartikel an der Luft-Wasser Grenzfläche mit Darstellung des Oberflächenpotentials . . . . .	84
4.2. $\Pi/A$ -Isothermen sowie Oberflächenpotential von Ölsäure (links), Oleylamin (rechts) (Daten Lisa Heck [161]) . . . . .	85
4.3. $\Pi/A$ -Isotherme sowie Oberflächenpotential eines 1:1-Gemischs aus Ölsäure und Oleylamin (Daten Lisa Heck [161]) . . . . .	86
4.4. Vergleich repräsentativer BAM-Aufnahmen in Abhängigkeit des Oberflächendrucks . . . . .	87
4.5. Effekt der Hintergrundkorrektur auf eine BAM-Aufnahme . . . . .	89
4.6. TEM-Aufnahmen bei zwei Vergrößerungsstufen in Abhängigkeit des Oberflächendrucks (Teile dieser Abbildung sind bereits im Rahmen der Masterarbeit des Autors [163] entstanden) . . . . .	90
4.7. Größe und $PDI$ der Magnetitpartikel in Abhängigkeit der Anzahl der Schritte zur Entfernung der freien Tenside . . . . .	91
4.8. Regression zur Bestimmung der minimalen Fläche pro Partikel . . . . .	92
4.9. Verlauf des Oberflächendrucks und -potentials magnetischer Nanopartikelfilme in Abhängigkeit der Entfernung der freien Tenside (Rohdaten Lisa Heck [161]) . . . . .	93
4.10. Erhaltene BAM-Bilder für verschiedene Oberflächendrucke in Abhängigkeit der Anzahl der Tensidentfernungsschritte (enthält neben eigenen Aufnahmen Bilder aus der Bachelorarbeit von Lisa Heck [161]) . . . . .	96
4.11. Änderung der Nanopartikelanordnung im TEM in Abhängigkeit der Anzahl der Tensidentfernungsschritte bei $5 \text{ mN m}^{-1}$ . . . . .	97
4.12. Röntgenreflektivitätsmessungen der Nanopartikelschichten bei unterschiedlichen Oberflächendrücken in Abhängigkeit der Anzahl der Tensidentfernungsschritte (Auswertung und Graphiken Dr. Paul Salmen) . . . . .	98
4.13. Vergrößerung und <i>Shift</i> der Elektronendichteprofile auf der $y$ -Achse bei unterschiedlichen Oberflächendrücken in Abhängigkeit der Anzahl der Tensidentfernungsschritte (Auswertung und Graphiken Dr. Paul Salmen) . . . . .	99
4.14. Mögliche aus den Messergebnissen folgende Strukturen an der Grenzfläche, a) konsistent mit BAM und Oberflächenpotential, b) und c) konsistent mit Röntgenreflektivitätsmessungen . . . . .	101

5.1. TEM-Aufnahmen direkt vermessener Nanopartikel (links) im Vergleich zu Nanopartikeln aus dem Inneren der emulsionsgefüllten Kapseln (Mitte und rechts), mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] . . . . .	106
5.2. Mikroskopische Aufnahmen der emulsionsgefüllten Kapseln . . . . .	106
5.3. Photographien der emulsionsgefüllten Kapseln zur Bestimmung von Größe und Radius, Breite der Referenzkapillare $1650 \mu\text{m}$ , mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Bilder Andre Kemna [165]) . . . . .	107
5.4. REM-Aufnahmen nanopartikelhaltiger Kapseln: a) gesamte Kapsel, b) Außenseite der Kapselhülle, c) Innenseite der Kapselhülle, d) Schnitt durch Hülle; mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] . . . . .	109
5.5. Kapsel im Zentrifugalfeld bei einer Drehzahl von $2000 \text{ min}^{-1}$ (links) ohne Flüssigkeitsaustritt und bei $12000 \text{ min}^{-1}$ (rechts) mit deutlich sichtbarem Austritt einer klaren Flüssigkeit, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Bilder Andre Kemna [165]) . . . . .	110
5.6. Spinning Capsule-Ergebnisse für das System $P^{0,5}$ in Abhängigkeit des Lagerungsmediums, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Daten Andre Kemna [165]) . . . . .	111
5.7. Vergleich repräsentativer Kurvenverläufe der <i>spinning Capsule</i> -Messungen der Emulsionskapselsysteme, getrennt nach Lagerungsmedium: $\text{CaCl}_2$ (links) und $\text{NaCl}$ (rechts); mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten ebenfalls Rohdaten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . . . .	112
5.8. Kompression einer emulsionsgefüllten Kapsel zwischen zwei parallelen Platten, am oberen Ende der Kapsel sichtbarer Austritt einer klaren Flüssigkeit (Bild 5 und 6) . . . . .	114
5.9. Vergleich repräsentativer Kurvenverläufe der Kompression zwischen parallelen Platten der Emulsionskapselsysteme, getrennt nach Lagerungsmedium: $\text{CaCl}_2$ (links) und $\text{NaCl}$ (rechts); mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten Rohdaten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . . . .	114
5.10. Einfluss der Lagerungsmedien auf die Schermoduln am Beispiel des Systems $P^{0,5}$ ; Oszillationsfrequenztest (links), Oszillationsamplitudentest (rechts), mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . . . .	116

5.11. Einfluss der Calciumkonzentration sowie der Nanopartikel auf die Frequenzabhängigkeit der Schermoduln von in $\text{CaCl}_2$ (links) und $\text{NaCl}$ (rechts) gelagerten Gelscheiben, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . .	117
5.12. Einfluss der Calciumkonzentration sowie der Nanopartikel auf die Amplitudenabhängigkeit der Schermoduln von in $\text{CaCl}_2$ (links) und $\text{NaCl}$ (rechts) gelagerten Gelscheiben; mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])	118
5.13. Magnetische Flussdichte in Abhängigkeit des Ortes mit Kapselpositionen für die Ebene direkt auf dem Polschuh (links) und seitliche Ansicht der Mittelebene (rechts) mit eingezeichneter Position der Kapsel, Teile mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165])	122
5.14. Deformation von Ferrofluidtropfen in der Mitte der Polschuhe bei 0 A (links) und 3,5 A (rechts) (Bilder aus der Masterarbeit von Stefanie Kühne [167]) . . .	123
5.15. Deformation von, mit magnetischen Nanopartikeln versetzten, Emulsionstropfen in der Mitte der Polschuhe (Bilder aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . . . .	123
5.16. Deformation der emulsionsgefüllten, in $\text{NaCl}$ -Lösung gelagerten Kapseln im Magnetfeld am Rand des Polschuhs in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (Bilder aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . . . .	124
5.17. Änderung der relativen Höhe sowie des relativen Höhe-zu-Breite-Verhältnisses der in $\text{NaCl}$ -Lösung gelagerten Emulsionskapseln in Abhängigkeit der Stromstärke, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] (zur Auswertung verwendete Bilder aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . . . .	125
5.18. Deformation rehydrierter Kapseln im Magnetfeld, mit Genehmigung wiederverwendet aus [49] . . . . .	126
5.19. Beispiele für Gelierungsarten: keine Membranbildung (links), unvollständige Membranbildung (2. von links), geschlossene Membran (Mitte), vollständige Gelierung (2. von rechts und rechts) . . . . .	129
5.20. Ergebnis der Direktverkapselung eines Paraffinöl/1-Hexanol-Gemischs, Referenzkapillare im linken Bild $d = 1650 \mu\text{m}$ . . . . .	130
5.21. Deformation der, durch die Direktverkapselung von Öl erhaltenen, Kapseln durch Gravitation: ohne (links) und mit Nanopartikelzusatz (rechts) . . . . .	131
5.22. Photographien der unterschiedlichen Kapselsysteme, Dicke der Referenzkapillaren $1650 \mu\text{m}$ . . . . .	133

5.23. Photographie einer Kapsel, die in einem 1:1-Gemisch aus gesättigter NaCl-Lösung und 0,5% <sub>w</sub> CaCl <sub>2</sub> -Lösung gelagert wurde, Dicke der Referenzkapillaren 1650 $\mu\text{m}$ . . . . .	134
5.24. Vergleich von REM-Aufnahmen eines durch Kontakt wässriger Lösungen erzeugten Calciumalginatgels (Referenz, oben) mit Alginatgel, das an der Öl-Wasser-Grenzfläche entstand; Darstellung des Tensideinflusses und der Kontaktflüssigkeit auf das Gel . . . . .	136
5.25. Vergleich der Hüllenstruktur einer nanopartikelhaltigen Kapsel mit dem Referenzsystem ohne Nanopartikelzusatz . . . . .	137
5.26. Ergebnis der DLS-Messung der inneren Phase der nanopartikelhaltigen Kapseln	138
5.27. Vergleich zwischen in gesättigter Natriumchlorid- und in 0,5-prozentiger Calciumchloridlösung gelagerten Kapseln mit 0,07 mol l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub> und je einem Prozent Ölsäure und Oleylamin . . . . .	139
5.28. Einfluss der Calcium- und Tensidkonzentration im Inneren der Kapseln auf die Kraft-Abstands-Kurven für in CaCl <sub>2</sub> -Lösung (links) und in NaCl-Lösung gelagerten Kapseln (rechts) . . . . .	140
5.29. Vergleich der Kapselkompressionskurven des Systems D <sub>N</sub> 7 – 1 mit und ohne Nanopartikel . . . . .	141
5.30. Vergleich der <i>spinning Capsule</i> -Messungen der Kapseln mit und ohne Nanopartikelzusatz . . . . .	143
5.31. Repräsentative Kurvenverläufe von <i>spinning Capsule</i> -Messungen des Systems D <sub>N</sub> 7-1 . . . . .	143
5.32. Oszillationsfrequenztests der mittels Direktgelierung von Alginat an der Öl/Wasser-Grenzfläche gewonnen Gelscheiben in Abhängigkeit der Calcium- und Tensidkonzentrationen, getrennt nach Lagerungsmedium (links CaCl <sub>2</sub> , rechts NaCl) (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Bachelorarbeit von Lydia Mihailowitsch [169]) . . . . .	145
5.33. Oszillationsamplitudentests der mittels Direktgelierung von Alginat an der Öl/Wasser-Grenzfläche gewonnenen Gelscheiben in Abhängigkeit der Calcium- und Tensidkonzentrationen, getrennt nach Lagerungsmedium (links CaCl <sub>2</sub> , rechts NaCl) (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Bachelorarbeit von Lydia Mihailowitsch [169]) . . . . .	146
5.34. Aufbau des Elektromagneten und Polschuhs sowie Verteilung der magnetischen Flussdichte bei einer Stromstärke von 2 A . . . . .	151
5.35. Deformation der durch Direktverkapselung von Öl mit Alginat erhaltenen ferrofluidgefüllten Kapseln in Abhängigkeit der Stromstärke . . . . .	151

## B. Verzeichnisse

5.36. Relative prozentuale Änderung der Höhe sowie des Höhe-zu-Breite-Verhältnisses der durch Direktverkapselung hergestellten ferrofluidgefüllten Kapseln in Abhängigkeit der Stromstärke (links) sowie Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte von der Stromstärke (rechts) . . . . .	152
5.37. Ferrofluidgefüllte, durch Direktverkapselung von Öl hergestellte, Kapsel vor und nach einer Deformation im Magnetfeld mit einer maximalen Stromstärke von 5 A . . . . .	153
5.38. Berechnete Magnetisierungskurve der verwendeten Magnetitpartikel (Abbildung Christian Wischnewski) . . . . .	155
5.39. Photographien drei repräsentativer Kapseln bei 0 A (links), 2 A (Mitte) und 5 A (rechts) inklusive Vergleich zur berechneten Kapselkontur (gepunktete Linien, Abbildung Christian Wischnewski) . . . . .	156
5.40. Vergleich zwischen berechneten (Linien) und aus den Bildern ausgemessenen (Kreuze) Höhe-zu-Breite-Verhältnisse $a/b$ drei repräsentativer Kapseln (Abbildung Christian Wischnewski) . . . . .	157
A.1. Vergleich hintergrundkorrigierter Aufnahmen aus Abbildung 4.4 mit den unkorrigierten Roh-Bildern . . . . .	173
A.2. Vergleich der Gelierungsstärke verschiedener Lösungsmittel und Calciumsalzkombinationen . . . . .	174

## B.2. Tabellenverzeichnis

2.1. Für die scherrheologischen Messungen verwendete Parameter . . . . .	64
3.1. Aus AUZ-Messungen erhaltene Durchmesser des Kerns sowie Dicke der Tensidhülle (Daten Johannes Walter) . . . . .	76
3.2. Steigung und $y$ -Achsenabschnitt der Regressionsgraden sowie Ergebnisse der Bestimmung der molaren Masse für den Kerndurchmesser $M_K$ und für den Durchmesser von Kern und Hülle $M_{K+H}$ aus Dichtemessungen . . . . .	78
3.3. Übersicht über die, mit den verschiedenen Methoden erhaltenen, Durchmesser und molaren Massen . . . . .	81
4.1. Vergleich der mittleren Fläche pro Partikel ( $MPA$ ) sowie des Plateauwerts des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Anzahl der Schritte zur Entfernung der freien Tenside (Rohdaten Lisa Heck [161]) . . . . .	94
4.2. Vergleich der Mittelwerte der mittleren Fläche pro Partikel ( $MPA$ ) sowie der reduzierten Fläche pro Partikel unter Einbeziehung der Packungsdichte . . . . .	94



5.1.	Ausgangszusammensetzung der in den Kapseln eingeschlossenen Emulsionen .	104
5.2.	Mittlere Hüllendicken und Kapselradien der untersuchten Systeme (Daten Andre Kemna [165]) . . . . .	108
5.3.	Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs der emulsionsbasierten Systeme (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . . . .	119
5.4.	Übersicht über die erhaltenen Ergebnisse zu den mechanischen Eigenschaften der emulsionsgefüllten Kapseln (enthält neben eigenen Daten auch Rohdaten aus der Masterarbeit von Andre Kemna [165]) . . . . .	120
5.5.	Ergebnisse der Löslichkeitsversuche unterschiedlicher Calciumsalze und Lösungsmittel . . . . .	128
5.6.	Übersicht der Zusammensetzung der, für die Direktverkapselung von Öl verwendeten, Kapselsysteme sowie erhaltene Größen und Radien . . . . .	132
5.7.	Dichten der inneren Phasen der nanopartikelhaltigen Kapseln sowie des Referenzsystems . . . . .	139
5.8.	Gesamtübersicht über die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung des durch direkte Gelierung an der Öl/Wasser-Grenzfläche erzeugten Alginats (enthält neben eigenen Daten auch Daten aus der Bachelorarbeit von Lydia Mihailowitsch [169]) . . . . .	147
5.9.	Vergleich ausgewählter mechanischer Parameter der emulsionsbasierten Systeme mit den durch direkte Reaktion an der Öl/Wasser-Grenzfläche erzeugten Systemen . . . . .	150
5.10.	Unterschiede in der Deformierbarkeit der Kapseln zwischen der ersten und zweiten Deformation . . . . .	154

**B.3. Variablenverzeichnis**

Variable	Thema	Bedeutung
$\eta$	Allg.	Viskosität
$\gamma_0$	Allg.	Grenzflächenspannung
$\kappa$	Allg.	Elektrische Leitfähigkeit
$\lambda$	Allg.	Wellenlänge
$\omega$	Allg.	Kreisfrequenz
$\phi_V$	Allg.	Volumenanteil
$\phi$	Allg.	Polarkoordinate, Winkel zwischen Achse und $r$
$\rho$	Allg.	Dichte
$\sigma$	Allg.	Oberflächenspannung
$\xi$	Allg.	Gerätekonstante
$A$	Allg.	Fläche
$c_m$	Allg.	Massenkonzentration
$c$	Allg.	Konzentration
$d_K$	Allg.	Kerndurchmesser, Diffraction: Durchmesser des kristallinen Kerns
$d_{K+H}$	Allg.	Partikeldurchmesser von Kern und Hülle
$D$	Allg.	Diffusionskoeffizient
$d$	Allg.	Durchmesser
$F$	Allg.	Kraft
$g$	Allg.	Erdbeschleunigung
$I$	Allg.	elektrische Stromstärke
$i$	Allg.	$\sqrt{-1}$
$k_B$	Allg.	Boltzmannkonstante
$l$	Allg.	Länge
$M_K$	Allg.	Molare Masse des Partikelkerns
$M_{K+H}$	Allg.	Molare Masse des Partikels inklusive Hülle
$m$	Allg.	Masse/Steigung
$M$	Allg.	Molare Masse
$N_A$	Allg.	Avogadro-Zahl
$n$	Allg.	Brechungsindex
$N$	Allg.	Teilchenzahl
$p$	Allg.	Druck
$r$	Allg.	Radius
$R$	Allg.	Allgemeine Gaskonstante
$R^2$	Allg.	Bestimmtheitsmaß
$t$	Allg.	Zeit
$T$	Allg.	Absolute Temperatur
$U$	Allg.	Unsicherheit
$v$	Allg.	Geschwindigkeit
$V$	Allg.	Volumen
$x$	Allg.	Weg/Anteil
$\bar{v}$	AUZ	Partielles spezifisches Volumen

Variable	Thema	Bedeutung
$a$	AUZ	Abstand zur Rotationsachse
$d_s$	AUZ	Dicke der Hülle
$F_{at}$	AUZ	Auftriebskraft
$F_r$	AUZ	Hydrodynamische Reibungskraft
$F_{sed}$	AUZ	Gravitationskraft im Zentrifugalfeld
$s$	AUZ	Sedimentationskoeffizient
$\rho_{ges}$	Dichteber.	Gesamtdichte
$\rho_{LM}$	Dichteber.	Dichte des Lösungsmittels
$\rho_{NP}$	Dichteber.	Dichte der Nanopartikel
$m_{ges}$	Dichteber.	Gesamtmasse
$m_{NP}$	Dichteber.	Masse der Nanopartikel
$M_{NP}$	Dichteber.	Molare Masse der Nanopartikel
$n_{NP}$	Dichteber.	Stoffmenge der Nanopartikel
$N_{NP}$	Dichteber.	Anzahl der Nanopartikel
$r_{NP}$	Dichteber.	Radius der Nanopartikel
$V_{ges}$	Dichteber.	Gesamtvolumen
$V_{LM}$	Dichteber.	Volumen des Lösungsmittels
$V_{NP}$	Dichteber.	Volumen der Nanopartikel
$f$	Dichteber.	Eigenfrequenz
$k_H$	Dichteber.	Federkonstante
$S$	Dichteber.	Schwingungsdauer
$\beta$	Diffraktion	Halbwertsbreite
$n_B$	Diffraktion	ganze Zahl
$k_s$	Diffraktion	Formfaktor des Kristalls
$\vec{M}_c$	Ferrofluide	Kritische Magnetisierung
$\mu_c$	Ferrofluide	Permeabilität der Sehne
$\mu_t$	Ferrofluide	Permeabilität der Tangente
$h(x)$	Ferrofluide	Wellengleichung zur Beschreibung der Deformation
$r_p$	Ferrofluide	Permeabilitätsverhältnis
$\vec{r}_0$	Kapseldeformation	Berechnungspunkt bei FEM/BEM
$u_{ax}^*(\vec{r}_0, \vec{r})$	Kapseldeformation	Fundamentallösung der Laplacegleichung
$\alpha_L$	Kapseldeformation	Energieverhältnis
$\Delta_{rel}h/b$	Kapseldeformation	Prozentuale Änderung des Höhe-zu-Breite-Verhältnisses
$\Delta_{rel}h$	Kapseldeformation	Prozentuale Änderung der Höhe
$\kappa_\phi$	Kapseldeformation	Krümmung entlang der Koordinate $\phi$
$\kappa_s$	Kapseldeformation	Krümmung entlang der Koordinate $s_B$
$\psi$	Kapseldeformation	Winkel eines Konturabschnitts
$\tau_\phi$	Kapseldeformation	Stresstensor entlang der Koordinate $\phi$
$\tau_s$	Kapseldeformation	Stresstensor entlang der Koordinate $s_B$
$B_z$	Kapseldeformation	Magnetische Flussdichte in $z$ -Richtung
$c_t$	Kapseldeformation	Geometrischer Faktor
$d_o$	Kapseldeformation	Dicke der Oberflächenschicht
$f_m$	Kapseldeformation	magnetische Kraftdichte

## B. Verzeichnisse

Variable	Thema	Bedeutung
$L(\alpha_L)$	Kapseldeformation	Langevinfunktion
$M_B$	Kapseldeformation	Biegemodul
$M_d$	Kapseldeformation	Sättigungsmagnetisierung des Bulkmaterials
$M_n$	Kapseldeformation	senkrecht zur Oberfläche wirkende Magnetisierung
$s_B$	Kapseldeformation	Bogenlänge eines Konturabschnitts
$u_{\text{ext}}(\vec{r}_0)$	Kapseldeformation	Potential des externen Felds
$u$	Kapseldeformation	magnetisches Potential
$z_0$	Kapseldeformation	$z$ -Komponente von $\vec{r}_0$
$z(r)$	Kapseldeformation	Konturlinie
$z$	Kapseldeformation	Axiale Zylinderkoordinate
$h$	Kapseln	Hüllendicke
$m_{\text{KK}}$	Kapseln	Steigung aus der Kapselkompressionsmethode
$m_{\text{SC}}$	Kapseln	Steigung aus der <i>spinning Capsule</i> -Methode
$d$	KK	<i>Displacement</i>
$E_{3\text{D}}$	KK	3D-Elastizitätsmodul
$E_B$	KK	Biegeenergie
$E_D$	KK	Dehnenergie
$k_{\text{BS}}$	KK	Biegesteifigkeit
$k_{\text{DS}}$	KK	Dehnsteifigkeit
$\Theta$	Langmuir-Schichten	Kontaktwinkel
$\Delta V$	Langmuir-Schichten	Relatives Oberflächenpotential
$\Pi$	Langmuir-Schichten	Oberflächendruck
$\theta_B$	Langmuir-Schichten	Brewsterwinkel
$\Phi$	Langmuir-Schichten	Oberflächenpotential
$L$	Langmuir-Schichten	Umfang
$MMA$	Langmuir-Schichten	Mittlere molekulare Fläche ( <i>mean molecular area</i> )
$MPA$	Langmuir-Schichten	Mittlere Fläche pro Partikel ( <i>mean particle area</i> )
$MPA_{\text{red}}$	Langmuir-Schichten	Reduzierte mittlere Fläche pro Partikel
$\alpha_P$	Lichtstreuung	Polarisierbarkeit
$\lambda_0$	Lichtstreuung	Wellenlänge des einfallenden Lichts
$\mu_2$	Lichtstreuung	Varianz der Abfallratenverteilung
$\pi$	Lichtstreuung	osmotischer Druck
$\tau$	Lichtstreuung	Zeitliche Verzögerung zwischen zwei Messpunkten
$\theta$	Lichtstreuung	Streuwinkel
$\Gamma$	Lichtstreuung	Abfallrate
$A_2$	Lichtstreuung	Zweiter Virialkoeffizient
$b$	Lichtstreuung	Breite
$C$	Lichtstreuung	Autokorrelationsfunktion
$G(\Gamma)$	Lichtstreuung	Abfallratenverteilung
$g^{(1)}(q, t)$	Lichtstreuung	Normierte Korrelationsfunktion
$g^{(2)}(q, t)$	Lichtstreuung	Normierte Autokorrelationsfunktion
$I_{\text{Std,abs}}$	Lichtstreuung	absolute Streuintensität des Standards
$I_{\text{Std}}$	Lichtstreuung	Streuintensität des Standards

Variable	Thema	Bedeutung
$I_{LM}$	Lichtstreuung	Streuintensität des Lösungsmittels
$I_{Lsg}$	Lichtstreuung	Streuintensität der Lösung
$I_0$	Lichtstreuung	Eingangintensität
$I_S$	Lichtstreuung	Streuintensität
$K$	Lichtstreuung	Kontrastfaktor
$n_{LM}$	Lichtstreuung	Brechungsindex des Lösungsmittels
$n_P$	Lichtstreuung	Brechungsindex des Partikels
$PDI$	Lichtstreuung	Polydispersitätsindex
$q$	Lichtstreuung	Betrag des Streuvektors
$r_D$	Lichtstreuung	Probe-Detektor-Abstand
$r_h$	Lichtstreuung	Hydrodynamischer Radius
$R_\theta$	Lichtstreuung	Rayleigh-Verhältnis
$r_G$	Lichtstreuung	Gyrationsradius
$t_k$	Lichtstreuung	Messdauer über alle Zeitschritte
$V_S$	Lichtstreuung	Streuolumen
$w$	Lichtstreuung	Streuvermögen
$\vec{M}$	Magnetismus	Magnetisierung
$\alpha_m$	Magnetismus	Mittlere Feldkonstante
$\chi$	Magnetismus	Magnetische Suszeptibilität
$\mu_0$	Magnetismus	Magnetische Permeabilität des Vakuums
$\mu$	Magnetismus	Magnetische Permeabilität
$\vec{\tau}_m$	Magnetismus	Drehmoment
$\vec{B}$	Magnetismus	Magnetische Flussdichte
$\vec{H}_C$	Magnetismus	Coerzitivitätsfeldstärke
$\vec{H}_e$	Magnetismus	Mittleres molekulares Feld
$\vec{H}$	Magnetismus	Magnetische Feldstärke
$\vec{M}_R$	Magnetismus	Remanenzmagnetisierung
$\vec{M}_S$	Magnetismus	Sättigungsmagnetisierung
$\vec{m}$	Magnetismus	magnetisches Moment
$\vec{u}$	Magnetismus	Radialer Einheitsvektor
$E_m$	Magnetismus	Energie der Bindung der Anisotropie an Partikel
$r_a$	Magnetismus	Radialer Abstand
$\tau_0$	Magnetismus	Parameter zur bestimmung der Relaxationszeit
$\tau_M$	Magnetismus	Die Relaxationszeit eines Moments eines Teilchens
$d_C$	Magnetismus	Kritischer Durchmesser für Bildung von Eindomänenteilchen
$K_{eff}$	Magnetismus	Anisotropiekonstante
$K_A$	Magnetismus	Austauschkonstante
$\alpha_i$	Reflektivitäten	Winkel des einfallenden Strahls
$\alpha_f$	Reflektivitäten	Winkel des ausfallenden Strahls
$\alpha_c$	Reflektivitäten	Kritischer Winkel
$\alpha_t$	Reflektivitäten	Transmissionswinkel
$\alpha$	Reflektivitäten	Einfallwinkel
$\beta_n$	Reflektivitäten	Absorption

## B. Verzeichnisse

Variable	Thema	Bedeutung
$\delta_n$	Reflektivitäten	Dispersion
$\vec{k}_f$	Reflektivitäten	Wellenvektor des ausfallenden Strahls
$\vec{k}_i$	Reflektivitäten	Wellenvektor des einfallenden Strahls
$\mu_n$	Reflektivitäten	Absorptionskoeffizient
$\rho_{el}$	Reflektivitäten	Elektronendichte
$E$	Reflektivitäten	Photonenenergie
$p_-^2$	Reflektivitäten	Imaginärteil des Transmissionswinkels
$p_+^2$	Reflektivitäten	Realteil des Transmissionswinkels
$q_z$	Reflektivitäten	$z$ -Komponente von $q_R$
$q_R$	Reflektivitäten	Wellenvektorübertrag
$R_F$	Reflektivitäten	Fresnel-Reflektivitätenaktivität
$r_e$	Reflektivitäten	Klassischer Elektronenradius
$\gamma$	Rheologie	Scherdeformation
$\gamma_A$	Rheologie	Deformationsamplitude
$\dot{\gamma}$	Rheologie	Scherrate
$\mu'_t$	Rheologie	Aus übrigen Ergebnissen berechneter Speichermodul
$\mu''$	Rheologie	2D-Verlustmodul
$\mu'$	Rheologie	2D-Speichermodul
$\tau$	Rheologie	Schubspannung
$\varphi$	Rheologie	Scherwinkel
$\delta$	Rheologie	Phasenverschiebungswinkel
$G''$	Rheologie	Verlustmodul
$G'$	Rheologie	Speichermodul
$G^*$	Rheologie	Komplexer Schermodul
$G$	Rheologie	Schermodul
$h$	Rheologie	Höhe
$s$	Rheologie	Auslenkung
$\vec{L}_K$	SC	Last
$\Delta D$	SC	Differenz der Deformation
$\nu$	SC	2D-Poissonzahl
$\varepsilon$	SC	Oberflächendehntensor
$\vec{d}$	SC	<i>displacement</i> -Vektor
$\vec{n}$	SC	Normalenvektor
$\vec{T}$	SC	elastische Oberflächenbelastung
$D$	SC	Taylor-Deformation
$D_0$	SC	Initiale Taylor-Deformation
$P$	SC	Überschussdruck an Achse
$r_Z$	SC	Radius des Zylinders
$r_0$	SC	Radius der undeformierten Kapsel
$T_\phi$	SC	elastische Oberflächenbelastung in Richtung $\phi$
$T_\theta$	SC	elastische Oberflächenbelastung in Richtung $\theta$
$Y$	SC	Oberflächenelastizitätsmodul
$\theta_{\text{Bragg}}$	TEM	Bragg-Winkel

Variable	Thema	Bedeutung
$\varphi_0$	TEM	Öffnungswinkel
$d_N$	TEM	Abstand zwischen Netzebenen
$x_{\min}$	TEM	Minimaler auflösbarer Abstand zwischen zwei Punkten

## B.4. Chemikalienverzeichnis

Chemikalie	Hersteller	Qualität
Calciumchlorid anhyd.	Merck	98%
Chloroform	Merck	p. A.
Diphenylether	Acros Organics	99%
Eisenacetylacetonat	Alfa Aesar	-
Ethanol	VWR	99,5%
Fluorinert (FC-70)	abcr	-
Glycerin	Merck	99%
<i>n</i> -Heptan	Alfa Aesar	99%
<i>n</i> -Hexan	Merck	$\geq 96\%$
1-Hexanol	Merck	$\geq 98\%$
1,2-Hexadecandiol	Sigma Aldrich	90%
Natriumalginat	Aldrich	-
Natriumchlorid	VWR	-
Oleylamin	Sigma Aldrich	70%
Ölsäure	VWR	81%
Paraffinöl	Applichem	-
Toluol	Merck	>99%, trocken

## B.5. Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
$\%_w$	Gewichtsprozent
$\%_V$	Massenprozent
AUZ	Analytische Ultrazentrifugation
BAM	Brewsterwinkelmikroskop(ie)
BEM	Boundary-Element-Methode
FEM	Finite-Elemente-Methode
KK	Kapselkompression zwischen parallelen Platten
LVE	Linear-viskoelastischer Bereich
<i>MMA</i>	Mittlere molekulare Fläche ( <i>mean molecular area</i> )
<i>MPA</i>	Mittlere Fläche pro Partikel ( <i>mean particle area</i> )
<i>PDI</i>	Polydispersitätsindex
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
SC	<i>Spinning Capsule</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser

---



## B.6. Eidesstattliche Versicherung

### Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

\_\_\_\_\_  
Name, Vorname  
(Surname, first name)

\_\_\_\_\_  
Matrikel-Nr.  
(Enrolment number)

**Belehrung:**

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

**Official notification:**

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

\_\_\_\_\_  
Ort, Datum  
(Place, date)

\_\_\_\_\_  
Unterschrift  
(Signature)

\_\_\_\_\_  
Titel der Dissertation:  
(Title of the thesis):

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.\*

\*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

\_\_\_\_\_  
Ort, Datum  
(Place, date)

\_\_\_\_\_  
Unterschrift  
(Signature)