

Entwicklung und Charakterisierung von selbstangetriebenen Mikroschwimmern mit biologischem Vorbild

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND

FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND CHEMISCHE BIOLOGIE

vorgelegt von

M. Sc. Ann-Kathrin Froin

geboren in Datteln

23. Januar 2019

„Die Zahl ist das Wesen aller Dinge.“

Pythagoras von Samos (570-510 v. Chr.)

griechischer Philosoph und Mathematiker

Diese Arbeit wurde vom 01. Juni 2014 bis zum 23. Januar 2019 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

1. Gutachter: Professor Dr. Heinz Rehage

2. Gutachter: Professor Dr. Claus Czeslik

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

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. Claus Czeslik danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Hilfestellungen sowie der Unterstützung während der Betreuung der Studenten im Rahmen des physikalisch-chemischen Praktikums.

Ebenfalls möchte ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis Rehage für die angenehme Arbeitsatmosphäre, den freundschaftlichen Kontakt, die anregenden Diskussionen und die Hilfsbereitschaft bedanken.

Besonders meinen Bürokollegen, Maureen Kott und Sarah Demand, möchte ich für die Unterstützung und unterhaltsamen Momente danken.

Meinem Kooperationspartner Herrn Hendrik Ender danke ich für die Geduld, die Hilfe bei Problemen und die angenehme und lehrreiche Zusammenarbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Prof. Dr.-Ing. Ehrhard und Frau Monika Meuris für die Möglichkeit, die in dieser Arbeit untersuchten Systeme mit weiteren Methoden zu charakterisieren und für die vielen hilfreichen Hinweise und Diskussionen. Außerdem danke ich den Mitarbeitern der Werkstätten für die Beratung und den Gerätebau.

Mein Dank gilt außerdem allen Korrekturlesern sowie den Studenten Sebastian Leese, Lars Schuhmann, Jonas Warmuth, Jan Gierock, Stefan Koop, Jonathan Wattenberg, Dennis Panke, Nicholas Jakowski, Sebastian Wenckes und Michel Hähnel.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglichten und immer für mich da waren.

Der größte Dank gebührt meinem Mann Patrik, denn er hat mich immer wieder ermutigt und ohne seine unermüdliche Unterstützung und Geduld wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Summary	3
3. Einleitung	5
4. Theoretische Grundlagen	7
4.1. Mikrokapseln als Modellsysteme für biologische Zellen	7
4.2. Mikroschwimmer	9
4.2.1. Natürliche Mikroschwimmer	9
4.2.2. Synthetische Mikroschwimmer	9
4.2.3. Antriebsmechanismen von Mikroschwimmern	10
4.2.3.1. Bewegung durch äußere Einflüsse	10
4.2.3.2. Chemischer Antrieb	10
4.3. Diffusion	13
4.4. Oberflächenspannung	13
4.4.1. EÖTVÖSSCHE Regel	14
4.4.2. MARANGONI-Konvektion	15
4.5. REYNOLDS-Zahlen und BROWNSCHE Diffusion	19
4.6. Einzelpartikelverfolgung	22
4.7. Alginat	23
4.7.1. Herkunft und chemische Struktur	23
4.7.2. Gewinnung	24
4.7.3. Eigenschaften	24
4.7.4. Verwendung	25
4.8. Gele	25
4.9. Rheologie	27
4.9.1. Grundlagen der Rheologie	27
4.9.2. Messgrößen dynamischer Oszillationsversuche	28

4.9.3.	Squeezing-Capsule-Kapseldeformation zwischen zwei parallelen Platten	30
5.	Experimentelles und Auswerteverfahren	33
5.1.	Verwendete Chemikalien	33
5.2.	Schwimmerherstellung	33
5.2.1.	Schwimmerherstellung für die Messung des PEG-Anteils	35
5.2.2.	Schwimmerherstellung für die Messung der Porenverteilung	35
5.3.	Trackinganalyse	36
5.3.1.	Winkelanalyse	36
5.3.2.	Tracking vieler Mikroschwimmer	38
5.4.	Ausströmrates des Polyethylenglycols	41
5.5.	Particle Image Velocimetry	41
5.6.	Tensiometrie	43
5.6.1.	Pendant-Drop-Methode	43
5.6.2.	Vertikalplattenmethode nach WILHELMY	45
5.7.	Rheologische Messungen	47
5.7.1.	Squeezing-Capsule-Methode	47
5.7.1.1.	Messgerät	47
5.7.1.2.	Probenpräparation und Durchführung	47
5.7.1.3.	Auswertung der Kompressionstests	48
5.7.2.	Rheologische Messungen	50
5.7.2.1.	Gelscheibenpräparation	50
5.7.2.2.	Versuchsaufbau	52
6.	Ergebnisse und Diskussion	53
6.1.	Mechanismusaufklärung	59
6.1.1.	Grundlagen zum Bewegungsmechanismus	59
6.1.2.	Bewegungsrichtung	64
6.1.3.	Stömungsvisualisierung	65
6.1.4.	Strömungen im Mikroschwimmer	71
6.1.5.	Ausströmrates	73
6.1.6.	Anteil der Antriebssubstanz im umgebenen Medium	77
6.1.7.	Kreisbewegungsanalyse	84
6.1.8.	Mittlere quadratische Verschiebung	87

6.1.9.	Minimalgröße	89
6.1.9.1.	Trocknungsverfahren	90
6.1.9.2.	Sprühverfahren	91
6.1.9.3.	Vergleich	92
6.1.10.	Porenverteilung	94
6.1.11.	Ein-Auslass-Theorie	98
6.2.	Einflussparameter auf die Bewegung	100
6.2.1.	Auswertemethoden	100
6.2.2.	Antriebssubstanzen	105
6.2.3.	Haltbarkeit	109
6.2.4.	Abhängigkeit von der freien Vernetzeroberfläche	111
6.2.5.	Salzkonzentration	114
6.2.6.	Temperaturabhängigkeit	116
6.2.7.	Vernetzer	117
6.2.8.	Konzentrationsvariation	119
6.2.8.1.	Alginatkonzentration	119
6.2.8.2.	Konzentration des Vernetzers	121
6.2.8.3.	PEG-Anteil	122
6.2.9.	Kettenlänge	124
6.2.10.	Volumen	126
6.2.11.	Zwischenfazit	132
6.3.	Geleigenschaften	134
6.3.1.	Rheologie	134
6.3.1.1.	Amplitudentest	134
6.3.1.2.	Frequenztests	136
6.3.1.3.	Zeittest	137
6.3.2.	Squeezing-Capsule-Untersuchungen	139
6.3.2.1.	PEG-Konzentration	139
6.3.2.2.	PEG-Kettenlänge	140
6.3.2.3.	Alginatkonzentration	141
6.3.2.4.	Vernetzerabhängigkeit	142
6.4.	Schwarmverhalten	144
6.4.1.	Interaktion zwischen zwei Mikroschwimmern	144
6.4.2.	Steuerung der kollektiven Bewegung	147
6.4.2.1.	Veränderung der Oberflächenspannung durch Additive	147

6.4.2.2.	Veränderung der Oberflächenspannung durch Temperaturgradienten	148
7.	Fazit und Ausblick	151
Anhang		152
A.	Weitere Daten	153
B.	Verzeichnisse	162
B.1.	Literaturverzeichnis	162
B.2.	Abbildungsverzeichnis	170
B.3.	Tabellenverzeichnis	179
B.4.	Abkürzungsverzeichnis	181
B.5.	Variablenverzeichnis	183

1. Zusammenfassung

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Entwicklung und Untersuchung von Mikroschwimmern auf Basis der MARANGONI-Konvektion. Das Ziel bestand in dem Verständnis des Systems und darin verschiedene Einflussparameter ausfindig zu machen um das System zu optimieren. Außerdem sollten durch Untersuchungen mit vielen Mikroschwimmern ein erster Einblick in das komplexe Schwarmverhalten der Mikroschwimmer erhalten werden.

Hierzu war es unerlässlich, zunächst eine geeignete Methode zur Verfolgung der Mikroschwimmer zu finden, da diese essentiell für die Analytik der Schwimmbewegung sind. Ebendies wurde durch viele Experimente bei unterschiedlicher Beleuchtung und Anfärbung der Mikroschwimmer erreicht. Auch die vielfältigen Kameraeinstellungen waren Grundlage dieser Versuche, sowie die darauffolgende Videobearbeitung. Ziel war es die optimalen Bedingungen zu finden, die technisch realisierbar waren.

Bei den hier verwendeten Mikroschwimmern handelt es sich um Alginatbeads, die mit Polyethylenglycol (PEG) durchsetzt sind. Die Herstellung erfolgte für gewöhnlich direkt auf der Vernetzeroberfläche, die meist eine Calciumchloridlösung war. Die Schwimmer wurden zur Bestimmung der Größe und der Größenverteilung mikroskopisch untersucht. Es ergab sich bei den größeren Schwimmern eine Größe von $(1631 \pm 78) \mu\text{m}$ und bei den gesprühten Mikroschwimmern eine Größe von $(145 \pm 90) \mu\text{m}$. Genauere Untersuchungen der Oberflächenbeschaffung erfolgten mit der Rasterelektronenmikroskopie.

Eine der besonderen Herausforderungen dieser Arbeit war die Mechanismusaufklärung. Dazu wurden viele Untersuchungen bezüglich der Konvektion innerhalb eines Mikroschwimmers gemacht, wie auch zur Strömung um den Mikroschwimmer herum. Die Analyse der inneren Strömung erfolgte mikroskopisch, während die Untersuchung der äußeren Strömung mit der *Particle Image Velocimetry* (PIV) Methode erfolgte. Diese Untersuchungen zur Strömungsvisualisierung wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Strömungsmechanik von Prof. Dr.-Ing. EHRHARD durchgeführt. Durch diese Messungen war es möglich, ein detailliertes Bild der Strömung zu erhalten. Diese Ergebnisse stimmten mit der Theorie der MARANGONI-Konvektion überein.

Weiterhin wurde eine Vielzahl von verschiedenen möglichen Antriebssubstanzen ge-

testet und kategorisiert. Eine große Anzahl von Einflussparametern wurden erfolgreich überprüft. Der Einfluss der Veränderung der Oberflächenspannung durch unterschiedliche Methoden, wie der Temperaturänderung, wurden ebenfalls erfolgreich überprüft. Das System ist allerdings sehr komplex und kann auf diese Art nicht direkt auf die gewünschte Weise beeinflusst werden. Der Grund ist das gleichzeitige Stattfinden von Spreitungsvorgang und Gelierung, wodurch sich viele Prozesse überlagern.

Der Effekt verschiedener Vernetzer, wie auch der Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen, von Alginat, PEG und des Vernetzers, waren Teil der Untersuchungen. Die Experimente zeigen, dass das Referenzsystem bereits beinahe dem optimalen System entspricht. Aber aufgrund der Ressourcenschonung den besten Mittelweg bietet. Als Bezugssystem wurde bei den Mikroschwimmern ($V = 10 \mu\text{L}$) eine wässrige Lösung aus Natriumalginate ($w_{\text{Alginat}} = 0,5 \%$), Polyethylenglycol 300 ($w_{\text{PEG 300}} = 5 \%$) angesetzt, bis zur Homogenität gerührt und mit Anilinblau angefärbt. Als Vernetzer diente CaCl_2 ($w_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \%$). Die mechanischen Eigenschaften der Gelmatrix der Mikroschwimmer wurden in Form von rheologischen Messungen mit der Methode der Deformation zwischen parallelen Platten und der Squeezing-Capsule-Methode analysiert. Viele neue Erkenntnisse konnten auch durch die Experimente mit einer Vielzahl von Mikroschwimmern gewonnen werden, da gezeigt werden konnte, dass ein Schwarmverhalten existiert und dieses sogar durch äußere Einflüsse gesteuert werden kann.

Als Resultat konnte eine geeignete Basis für die Entwicklung von Theorien erreicht werden, welche in Kooperation mit dem Lehrstuhl von Prof. KIERFELD entstehen soll. Denn es gelang, viele bisher unbekannte Eigenschaften, Größen und Einflüsse zu charakterisieren und zu parametrisieren. Besonders durch die Experimente mit PEG unterschiedlicher Kettenlängen und mit Mikroschwimmern mit verschiedenen Volumina, konnten viele Parameter für zukünftige theoretische Beschreibungen des Systems ermittelt werden. Außerdem bietet dieses neuartige System die Möglichkeit, als Träger für den gesteuerten Transport kleiner Objekte zu dienen. Dadurch das das System biokompatibel ist, ist dieses nicht nur ungefährlich, sondern kann auch von Mikroorganismen restlos recycelt werden. Durch diese drei Fakten, der Biokompatibilität, der gezielten Steuerung und der Stärke des Antriebs, bieten sich große Anwendungspotentiale für die Industrie.

2. Summary

The aim of this thesis was the development and analysis of microswimmers, based on the MARANGONI-Convection, understand the system and to find its influencing parameters to optimise them. Additionally, studies with a huge number of microswimmers should be made, to receive first insights into their complex swarm behaviour.

For this purpose, it was necessary to find an appropriate method to track the microswimmers, as this is essential for further analytics of the swimming movements. This was achieved by multiple experiments with different lighting and staining of the microswimmers. Another basis of these studies were multiple different camera settings and video editing, to find technically optimal conditions. The microswimmers in use are alginatbeads, interspersed with Polyethylenglycol (PEG). They were in most cases produced directly onto the crosslinker surface, consisting of a calcium chloride solution. To determine their size and size distribution, the microswimmers were examined microscopically. The result for the bigger swimmers was a size of $(1632 \pm 78) \mu\text{m}$ and for the sprayed swimmers, a size of $(145 \pm 90) \mu\text{m}$. More detailed examinations of the surface texture were done by grid electron microscopy. One of the exceptional challenges of this thesis was the mechanism elucidation, which needed a lot of examinations regarding the convection inside a microswimmer and the flow around it. The analysis of the inside flow was performed microscopical, while the outer flow was analysed via the Particle Image Velocimetry (PIV) method. These examinations of the flow visualisation were done in cooperation with the professorship of fluid mechanics held by Prof. Dr. EHRHARD. With the help of these measurements, it was possible to create a detailed flow picture. These results are consistent with the MARANGONI-Convection.

Further on, multiple different possible propulsion substances were tested and categorised. A lot of influencing factors, as well as the influence of changing the surface tension by different methods, like a change in temperature, were successfully tested. However, the system is very complex and cannot be influenced directly by this means. The reason for this is the overlapping of multiple processes during the simultaneous occurring of the gelation and the spreading process.

Another part of this thesis was the effect of different crosslinkers, as well as the influence

2. Summary

of different concentrations of alginate, PEG and of the crosslinker. The experiments show, that the reference system nearly corresponds to the optimal system. Because of resource conservation, this provides the best middle course. The reference system was prepared by adding an aqueous solution of sodium alginate ($w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$) and Polyethylenglycol 300 ($w_{\text{PEG 300}} = 5\%$) to the microswimmers ($V = 10 \mu\text{L}$), which was stirred until homogenisation, and stained with aniline blue. As crosslinker CaCl_2 was used ($w_{\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,5\%$). The mechanic properties of the microswimmers' gel matrix were analysed in form of rheological measurements with the method of deformation between two parallel plates and with the Squeezing-Capsule-Method. Various new insights were achieved by experiments including a multitude of microswimmers, because an existing swarm behaviour could be shown, which can be influenced by external factors. As a result of this thesis, a suitable basis for the development of theories could be achieved, which leads to a cooperation with the professorship held by Prof. Dr. KIERFELD. Because it succeeded to characterise and parameterize a lot of, so far unknown, properties, sizes and influences. Especially the experiments with PEG with different chain length and microswimmers with different volumes helped, by finding various parameters for future theoretical descriptions. Also, this new system can be used as a carrier for the controlled transport of small objects. As a result of the systems biocompatibility, it is non-hazardous and can be completely recycled by microorganisms. Because of these three facts, biocompatibility, precise control and strength of propulsion, there is a high potential for applications in the industry.

3. Einleitung

Autonom angetriebene Objekte sind ein faszinierendes Thema, da sie in die verschiedenen Bereiche der Wissenschaft hineinragen. Dieses interdisziplinäre Forschungsgebiet stellt eine Kombination der Biologie, der Physik und auch der Chemie dar was dieses Thema so interessant und facettenreich macht. Selbstangetriebene Mikroschwimmer sind die Grundlage der Forschung zur Selbstorganisation und natürlichen Motoren. Inspiriert von biologischen Dynamiken, finden sie zugleich Anwendung in der Entwicklung von aktiven Sensoren oder dem Wirkstofftransport. Aus wissenschaftlicher Sicht besteht das Ziel vor allem darin, das Gefüge aus dem Verständnis des Bewegungsmechanismus, einer möglichen Steuerung und optimalen Schwimmeigenschaften zu entschlüsseln und die Steuerung der Bewegung zu ermöglichen. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Antrieben sind bereits realisiert worden, die sich zwar deutlich in ihrem Mechanismus unterscheiden, aber auf der lokalen Umwandlung von chemischer Energie in mechanische Energie basieren.

Mikrokapseln spielen in der Industrie und im Alltag eine immer größer werdende Rolle. Nicht nur in der Medizin, sondern auch in der Kosmetik und vielen weiteren Bereichen spielt die Verkapselung von verschiedenen Substanzen eine bedeutende Rolle. Besonders bei Geruchs- und Geschmacksstoffen, wie auch bei pharmazeutischen Wirkstoffen ist das Verkapseln des eigentlichen Substrats von besonderer Wichtigkeit. Am häufigsten sind die Mikrokapseln sphärischer Gestalt mit einem Durchmesser im Bereich von 1 μm bis 1 mm. Wichtig ist es auch, dass die Materialien bioverträglich, biologisch abbaubar, und ungiftig sind. Zukünftig könnten diese Systeme „erkennen“, wo und wann sie benötigt werden. Sie sollen dann dorthin schwimmen und ihre Funktion erfüllen, wie zum Beispiel ihre Wirkstoffe zur richtigen Zeit am richtigen Ort freizusetzen oder Reaktionen zu katalysieren. In Hinblick auf die gezielte Entleerung solcher Kapseln haben Biomaterialien, wie natürliche Hydrokolloide (Alginate, Agar, Pektine, Gelatine), sowie Fette und Wachse, bereits in den letzten Jahren für die Medizin enorm an Bedeutung gewonnen und finden in vielen Bereichen Anwendung. Hierzu gehören die Mikroverkapselung von Arzneimitteln, Peptiden und Zellen als kontrollierbare „Drug-Delivery-Systems“ zur verzögerten Wirkstofffreisetzung. Eine Kombinationen mit selbstangetriebenen Systemen wäre sehr wünschenswert und könnte außergewöhnliche Möglichkeiten bieten.

4. Theoretische Grundlagen

4.1. Mikrokapseln als Modellsysteme für biologische Zellen

Mikrokapseln sind kleine, oft sphärische Kapseln mit einer Größe von 1 μm bis 1 mm.^[1] Mikrokapseln lassen sich in Matrixkapseln oder auch Vollkapseln oder Beads, welche komplett und einheitlich aus Polymer bestehen, und die Hohlkapseln, die allgemein auch als Kapseln definiert sind, einteilen.^[2] Bei Letztgenannten wird eine meist flüssige innere Phase von einem deformierbaren, polymeren Wandmaterial umschlossen. Sie können unter anderem dazu eingesetzt werden, um bestimmte Stoffe, beispielsweise Medikamente, sicher durch ein Material zu befördern und an einem gewünschten Zielort wieder freizusetzen.^[3] Die umgebende Hülle muss hierbei der inneren und äußeren Umgebung gegenüber inert sein, sowie bei thermischer und mechanischer Belastung eine ausreichende Stabilität aufweisen.^[4] Des Weiteren können Mikrokapseln als einfaches Modellsystem für biologische Zellen und zellähnliche Gebilde herangezogen werden.^[5]

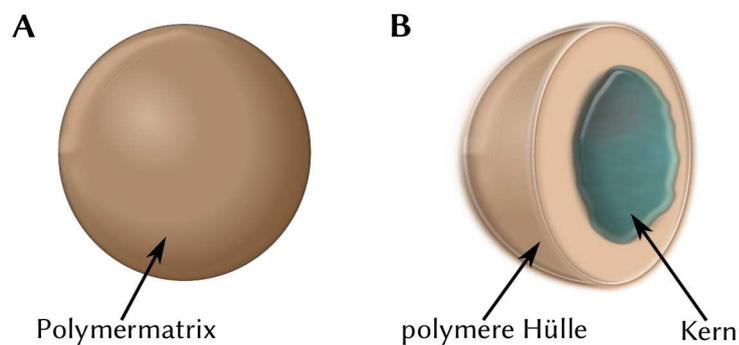


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der beiden Kapselsysteme; **A:** Beads (Matrixkapseln, Vollkapseln); **B:** Kapseln (Hohlkapseln).

Mittels synthetischen Mikro- oder Nanokapseln ist es möglich die typische Funktionen biologischer Zellen nachahmen zu können und diese als Modellsysteme für einfachere Experimente zu benutzen.^[6] Diese Systeme wurden zuerst von THOMAS CHANG in den 1960er

Jahren entwickelt und untersucht.^[6,7] Künstliche Zellen bestehen für gewöhnlich aus biologischen oder chemischen, polymeren Membranen, in die entweder aktive Substanzen integriert sind oder die biologisch aktive Materialien umschließen.^[8] Nano- oder Mikropartikel, Vesikel, Kapseln, Mikrogele und Nanotransporter sind übliche Beispiele für solche künstlichen Zellen.^[6-11] Aufgrund des großen Potentials bei dem Transport und der Abgabe von Wirk- und Arzneistoffen haben hohle Mikrokügelchen, sogenannte Mikrokapseln, seit 1970 beachtliche Aufmerksamkeit erregt.^[9,11,12] Im Gegensatz zu Nanopartikeln haben Mikrokapseln den Vorteil, dass sie in ihrem Inneren eine große Menge an chemischen oder biologischen Verbindungen speichern können.^[6-8,13] Aufgrund ihrer Biokompatibilität können und werden Mikro- und Nanokapseln häufig in pharmazeutischen oder medizinischen Prozessen zum Beispiel zum Transport eingesetzt.^[13,14] Aber auch in der Chemie können Mikro- und Nanokapseln eingesetzt werden. So können sie als Mikroreaktor dienen, in dessen Innerem organische oder anorganische Reaktionen stattfinden, um dies zum Beispiel in einem anderen Lösemittel zu ermöglichen.^[15] Dies kann unter anderem für die Herstellung von Nanopartikeln definierter Größe eingesetzt werden.^[16]

In ihrer einfachsten Form bestehen die Kapseln aus einem Flüssigkeitströpfchen, das von einer dünnen, semipermeablen Polymermembran umgeben ist. Die Hauptfunktionen dieser Polymerschichten sind die erfolgreiche Verkapselung, der Transport und die kontrollierte Freisetzung des Kapselinhalts in die äußere Umgebung. Viele Eigenschaften von Kapseln hängen entscheidend von der chemischen Struktur dieser Membran ab. Die dünne Polymerschicht an der Oberfläche der Partikel ist aufgrund ihrer Flexibilität mechanisch so stabil, dass es nicht zu einem unkontrollierten Aufbrechen der Kapseln kommt.^[17]

Durch diese flexible Membran zeigen Kapseln viele Eigenschaften von biologischen Zellen und Mikroorganismen wie Bakterien. Zum Beispiel verändern sie ihre Form während der Bewegung oder durch die Krafteinwirkung einer Strömung (z. B. wie rote Blutkörperchen). Kapseln, die nach biologischem Vorbild synthetisiert wurden, können leicht in Scher- und Dehnströmung ausgerichtet und gedehnt werden; dies impliziert eine hydrodynamische Resonanz abhängig von den Scherkräften.^[18] Dabei spielen die viskosen und elastischen Eigenschaften der Kapseln eine wichtige Rolle für ihre Verformung. Das Vorhandensein von Flexibilität verkompliziert die theoretische Beschreibung der Eigenbewegung von Kapseln, ist aber andererseits auch für realistischere Beschreibungen der grundlegenden Schwimmprozesse biologischer Zellen wichtig. Genau deshalb eignen sich Kapseln als einfache Modellsysteme für weiterführende Erforschung neuer Antriebsmechanismen. Diese Art der Kapseln werden Mikroschwimmer genannt und in Abschnitt 4.2 genauer beschrieben.

4.2. Mikroschwimmer

Die künstlichen Mikroschwimmer, welche hauptsächlich in dieser Arbeit thematisiert sind, sind definiert als Mikrokapseln oder Beads, die in der Lage sind aufgrund von verschiedenen Mechanismen, eine Bewegung auf der Oberfläche, einer Flüssigkeit oder eine dreidimensionale Bewegung in einer Flüssigkeit, durchzuführen.^[19]

4.2.1. Natürliche Mikroschwimmer

Das Leben impliziert Bewegung. Die Antriebsmechanismen von natürlichen Mikroschwimmern sind so vielfältig wie die Organismen selbst. In der Natur verwenden Bakterien, Algen, Spermien und andere Zellen rotierende Organellen, sich ausbreitende Flagellen oder bewegliche Zilien, um sich in eine bestimmte Richtung zu bewegen.^[20–24] Die verschiedenen Arten dieser beweglichen Organellen werden durch Motorproteine aktiviert.^[20,21,24] Biologische Energie wird oft durch die Hydrolyse von Biomolekülen wie Adenosintri-phosphat (ATP) erzeugt.^[20–23,25] Dies führt zu Konformationsänderungen der umgebenden Moleküle und diese Variationen werden dann durch komplexe zelluläre Transfermechanismen verstärkt.^[21,22,25] Zusammen mit diffusiven Effekten führt dies schließlich zu Translations- oder Schwimmbewegungen.^[20,25] Aufgrund der komplizierten zellulären Strukturen und der entsprechenden Mechanismen sind die Schwimmbewegungen biologischer Zellen noch nicht ausreichend verstanden.^[20]

4.2.2. Synthetische Mikroschwimmer

In den letzten Jahren und Jahrzehnten wurden bereits verschiedene Arten von mikroskopischen Schwimmvorrichtungen, die durch Ausübung einer Kraft auf ihr umgebendes Lösungsmittel eine gerichtete Bewegung ausführen können, synthetisiert und modelliert.^[21,25,26] Ein Merkmal das all diese Objekte gemein haben, ist das Fehlen von Trägheitseffekten, niedrige REYNOLDS-Zahlen, ein dominanter Einfluss der Reibung und BROWNScher Bewegung.^[21,25,27,28] Bei Schwimmern im Mikrometerbereich ist eine kontinuierliche Bewegung im Allgemeinen mit dem Problem der Dissipation der Energie verbunden.^[21,27,28] Um dieses Problem umgehen zu können, benötigen Mikroschwimmer eine effektive Energiequelle (Kraftstoff), um ihre Bewegung zu starten und aufrechterhalten zu können.^[25] Einige dieser Energiequellen wurden bereits entwickelt und erfolgreich genutzt, dazu zählen unter anderem: Chemische Reaktionen, Wärme, elektrische oder magnetische Felder, Oberflächen-Laufflächen und Diffusion.^[21,28–30]

4.2.3. Antriebsmechanismen von Mikroschwimmern

Im Folgenden sollen verschiedene Ansätze erläutert werden, die eingesetzt werden können um Mikroschwimmer in Bewegung zu versetzen.

4.2.3.1. Bewegung durch äußere Einflüsse

Die aktuell am meisten eingesetzte praktische Anwendung setzte dabei auf den Einsatz äußerer Felder, wie beispielsweise Elektrophorese und Magnetophorese.^[31-34] Bei beiden Methoden basiert die Bewegung darauf, dass geladene oder magnetische kolloidale oder gelöste Teilchen in den Kapseln durch ein äußeres elektrisches oder magnetisches Feld gesteuert werden.^[20] Jedoch ist diese Art der Steuerung nicht auf elektrische oder magnetische Felder beschränkt, so ist auch eine Bewegung entlang eines Temperaturgradienten möglich.

Durch den Einsatz äußerer Felder ist es möglich, Teilchen einfach nach ihrem Antriebscharakter zu unterscheiden. Auf diese Weise ist es jedoch nicht möglich, unabhängige Teilchenbewegung stattfinden zu lassen. Um Teilchen einzeln zu bewegen, bietet sich die Bewegung an einem Lichtgradienten an, zum Beispiel durch den Einsatz optischer Pinzetten.^[35] Doch können hier nur einzelne Teilchen oder kleine Gruppen bewegt werden.

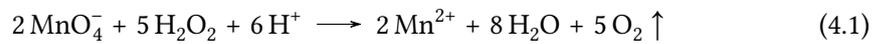
4.2.3.2. Chemischer Antrieb

Für biologische und medizinische Anwendungen ist es günstig, wenn die Schwimmteilchen autonom arbeiten können, ohne äußere Kräfte anzuwenden.^[25]

Viele in den letzten Jahren entwickelte Mikroschwimmer verwenden einen chemischen Antrieb, basierend auf Diffusionsphorese. Zuerst wurde diese Phänomen 2002 von WHITESIDES^[36] beschrieben, und zwei Jahre später entdeckten PAXTON und FOURNIER-BIDOZ die grundlegenden Mechanismen dieser Transporteigenschaften.^[23,37] Typische Beispiele für diesen Mechanismus sind Polystyrolkugeln, die nur wenige Mikrometer groß sind und auf einer Seite mit einer dünnen Schicht aus Platin beschichtet sind. Diese Teilchen werden im allgemein als Janus-Partikel bezeichnet, weil sie aus zwei verschiedenen Halbkugeln bestehen. HOWSE *et al.* gehörten zu den ersten, die diese Janus-Partikel synthetisierten und in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen einsetzten, wobei die Lösung dann als Energiequelle dient.^[38] Auf der Platinseite wurde das Wasserstoffperoxid durch Katalyse in Wasser und Sauerstoff zersetzt. Diese chemische Reaktion erzeugte einen Konzentrationsgradienten um die Oberfläche der Kügelchen herum.^[38] Dieser spezielle Stimulationsmechanismus, der zur Partikelausbreitung führte, wurde als Selbstdiffusiophorese

bezeichnet.^[25] Einen alternativen Mechanismus erklärten später GIBBS und ZHAO. Sie synthetisierten Janus-Partikel, die aus einer Platinseite und einer Siliziumdioxid-Halbkugel bestanden. Diese Autoren beobachteten die Bildung von Sauerstoffblasen an der Platinoberfläche. Die Blasen wuchsen bis zur Freisetzung. Dieses Phänomen wurde als Blasenantriebsmechanismus bezeichnet.^[39]

Blasenanstrieb Mikrokapseln, die mit Hilfe eines Blasenanstriebs funktionieren, erzeugen durch eine Reaktion mit der umgebenden Lösung ein Gas, durch dessen Abstoßung sie sich fortbewegen. Ein Beispiel dafür sind Kapseln, die an einer Seite eine Schicht aus Kaliumpermanganat aufweisen, und durch Kontakt mit einer Wasserstoffperoxidlösung, Wasser und Sauerstoff freisetzen.



Durch die kontinuierlich ablaufende chemische Reaktion entsteht ununterbrochen Gas, was zu einer Vergrößerung der Gasblasen führt. Im Inneren der Gasblase befindet sich ein stetig wachsender Druck p_G , außerhalb davon befindet sich Luft mit dem Druck p_L . Die Drücke werden verursacht durch die senkrecht zur Blasenhülle stehenden Komponenten der Kräfte F_\perp , die durch auftreffende Gasteilchen verursacht werden. Die resultierende Kraft, die auf ein Oberflächenelement dO_G der Gasblase wirkt, ist $\vec{F}_\perp = (p_G - p_L)dO_G\vec{e}_r$. Hat sich die Oberfläche der Gasblase um Δ verschoben, ist die Arbeit W (Formel 4.2) verrichtet worden bzw. es gilt Formel 4.3.

$$dW = \vec{F}_\perp \cdot \Delta r \vec{e}_r = (p_G - p_L)\Delta r dO_G \quad (4.2)$$

$$\frac{dW}{dO_G} = (p_G - p_L)\Delta r \quad (4.3)$$

Ist $\frac{dW}{dO_G} > \sigma_{\text{Blase}}$, platzt die Gasblase und die Energie wird frei, wodurch sich der Schwimmer von dem Ort der geplatzten Gasblase entfernt (vgl. Formel 4.4). Bei dieser Antriebsart ist die abreagierte Stoffmenge des Stoffes in der Kapsel der limitierende Faktor.

$$W = \int \frac{dW}{dO_G} dO_G = \frac{1}{2} m_{\text{Schwimmer}} v_{\text{Schwimmer}}^2 \quad (4.4)$$

Antrieb durch Strömung Durch das Austreten oder Eintreten eines Stoffes in ein bzw. aus einem Medium, können Kräfte frei werden, die ausreichend groß sind, um einen Körper

in Bewegung zu setzen. Im Bereich von Mikrokapseln können Strömungen zum Beispiel durch Diffusionsprozesse oder Oberflächenspannung hervorgerufen werden. Das System, das in dieser Arbeit untersucht wird, basiert ebenfalls auf darauf, genauer auf der MARANGONI-Strömung (vgl. Abschnitt 4.4.2).

Ein Beispiel ist der, von BORMASHENKO *et al.* entwickelte Selbstantrieb von beschichteten wässrigen Alkohollösungstropfen, die auf einer Wasseroberfläche platziert sind. Der Antrieb basiert auf der MARANGONI-Kapillarströmung, die durch die Kondensation und Verdampfung des Alkohols verursacht wird. Durch die MARANGONI-Strömung verstärkt sich wiederum die Verdampfung von Alkohol aus den Tropfen.^[40]

IZRI *et al.* berichten von der spontanen Bewegung in einem vollständig biokompatiblen System, das aus reinen Wassertröpfchen in einem Öl-Tensid-Medium aus Squalan und Monoolein besteht. Das Wasser aus dem Tröpfchen wird durch die umgekehrte mizellare Lösung solubilisiert, wodurch ein Konzentrationsgefälle von gequollenen Umkehrmizellen um jedes Tröpfchen erzeugt wird.^[41]

SHARMA *et al.* zeigten die Möglichkeit von selbstangetriebenen Partikeln aus Gel auf, die sich durch den MARANGONI-Effekt oszillierend bewegen. Die Partikel bestehen aus einem mit Ethanol versetzten Polyacrylamid-Hydrogel, das in einem Kunststoffschlauch enthalten ist. Diese auf der Wasseroberfläche schwimmenden, Gelboote weisen einen periodischen Vortrieb für mehrere Stunden auf. Die Freisetzung von Ethanol aus dem Hydrogel findet unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche statt. Das freigesetzte Ethanol steigt durch Auftrieb an die Luft-Wasser-Grenzfläche und erzeugt einen selbsterhaltenden Zyklus der durch Oberflächenspannungsgradienten hervorgerufenen Bewegung.^[42] In der Literatur sind viele weitere Beispiele zu finden.^[43-46]

Nanomotoren Eine Bewegung aufgrund von Nanomotoren entspricht am ehesten der Bewegung von Mikroorganismen. Diese benutzen Motorprotein, wie zum Beispiel Kinesin um unter ATP-Verbrauch eine Bewegung zu erzeugen. Nanomotoren benötigen dafür nicht unbedingt Energie in Form eines externen Treibstoffes. Eine neue Art mikroskopischer Schwimmer, bestehend aus drei verbundenen Kugeln, dies wurde von GÜNTHER und KRUSE vorgeschlagen.^[47] Bei diesem Ansatz wurden drei globuläre Partikel durch zwei identische Linkerarme verbunden, die molekulare Motoren und Elastinelemente enthielten.^[47] Die Schwimmbewegungen dieser verbundenen Kugeln wurden sorgfältig analysiert und mit der Bewegung von Mikroorganismen verglichen.

4.3. Diffusion

Diffusion beschreibt den Prozess, der zu einem Ausgleich von Konzentrationsgradienten ohne äußere Einwirkungen führt. Der Diffusion zu Grunde liegt die BROWNSche Molekularbewegung. Mit der Zeit kommt es aufgrund der Diffusion zu einem vollständigen Ausgleich der Konzentrationsgradienten aller beweglichen Teilchen eines geschlossenen Systems. Die Diffusion kann durch die FICKSchen Gesetze beschrieben werden^[48].

In dem ersten FICKSchen Gesetz beschreibt ADOLF FICK die Teilchenstromdichte J als proportional zum Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (4.5)$$

Die Teilchenstromdichte gibt die im Mittel gerichtete netto Bewegung der Teilchen einer Stoffmenge an, die sich pro Sekunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter bewegen. Dabei beschreibt das erste FICKSche Gesetz einen zeitlich konstanten Teilchenstrom. In der Realität ändert sich dieser jedoch, da mit fortschreitender Diffusion sich auch der Konzentrationsgradient verändert. Das zweite FICKSche Gesetz stellt eine Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden dar und ist in Formel 4.6 dargestellt.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (4.6)$$

Diese Gleichung stellt nun nicht nur eine Beziehung zu den örtlichen Konzentrationsunterschieden her, sondern auch zu den zeitlichen Unterschieden. Äquivalent zu dieser Gleichung, die einen Konzentrationsgradienten beschreibt, wird die Wärmeweiterleitung beschrieben, nur anstelle der Konzentration und dem Diffusionskoeffizienten wird dabei mit der Temperatur T und der Wärmeleitung a gerechnet (Formel 4.7).^[49]

$$\frac{dT}{dt} = a \frac{d^2T}{dx^2} \quad (4.7)$$

4.4. Oberflächenspannung

Als Oberflächenspannung (Formelsymbol: σ , γ) bezeichnet man gelegentlich auch die Grenzflächenspannung. Gemessen wird sie in den SI-Einheiten kg s^{-2} , gleichbedeutend mit N m^{-1} . Die Berührungsfläche zweier nichtmischbarer Phasen wird als Grenzfläche bezeichnet. Neben dem Terminus Grenzfläche ist auch der Begriff Oberfläche gebräuchlich, diese beschreibt ausschließlich Grenzflächen zwischen einem Festkörper mit einem Gas

bzw. dem Vakuum oder einer Flüssigkeit mit einem Gas bzw. ihrem eigenen Dampf im Gleichgewicht. Bei allen anderen Kombinationen ist der Terminus Grenzfläche zu verwenden. Allerdings ist auch die Bezeichnung Grenzfläche bzw. Oberfläche streng genommen physikalisch nicht korrekt. Da es kein strenger Schnitt zwischen den beiden Phasen ist, sondern ein Verlauf, handelt es sich eher um eine Grenzphase. Jedoch wird der Begriff Grenzfläche oder Oberfläche synonym verwendet.

Insbesondere in der Kolloidchemie ist die Betrachtung der Oberfläche unerlässlich, da sich verhältnismäßig viele Moleküle an der Grenzfläche des Partikels befinden. Im Gegensatz zu großen System sind die Oberflächen relativ zur Volumenphase sehr groß, dadurch ändern sich die thermodynamischen Eigenschaften drastisch und können nicht mehr vernachlässigt werden.

Die Oberflächenspannung entsteht durch unterschiedliche Wechselwirkungen von Flüssigkeitsmolekülen, die Folge daraus ist die Verkleinerung der Oberfläche. Bei Molekülen im Inneren einer Flüssigkeit, ist die resultierende Kraft der Summe der Anziehungskräfte Null, da die Nachbarmoleküle in alle Richtungen gleichmäßig verteilt sind. Für die Flüssigkeitsmoleküle in einer Grenzschicht, gilt dies aufgrund der unsymmetrischen Kräfteeinwirkung hingegen nicht (vgl. Abbildung 4.2). Somit muss Arbeit geleistet werden, um ein Molekül aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bewegen. Das Fehlen von Flüssigkeitsmolekülen vertikal zur Flüssigkeitsoberfläche und die somit „fehlende“ Bindungsenergie, muss durch eine positive Energie E kompensiert werden. Um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern, wird Energie benötigt, wobei die Oberflächenspannung definiert ist als Energie, die gebraucht wird, um die Flüssigkeitsoberfläche um eine Einheitsfläche zu vergrößern. Somit folgt, dass die Analogie der Vorstellung „fehlender Bindungsenergie“ zur mechanischen Definition gezeigt ist.

Die Oberfläche einer Flüssigkeit verhält sich ähnlich einer gespannten, elastischen Folie. Dieser Effekt ist zum Beispiel die Ursache dafür, dass Wasser Tropfen bildet, und trägt dazu bei, dass einige Insekten über das Wasser laufen können oder eine Rasierklinge auf Wasser „schwimmt“.

4.4.1. Eötvössche Regel

Die nach dem ungarischen Physiker LORÁND (ROLAND) EÖTVÖS (1848–1919) benannte Eötvössche Regel erlaubt es, die Oberflächenspannung eines beliebigen flüssigen Reinstoffes bei allen Temperaturen vorherzusagen. Dazu muss lediglich die Dichte, die Molmasse und die kritische Temperatur der Flüssigkeit bekannt sein. Am kritischen Punkt ist die Oberflächenspannung Null.^[50]

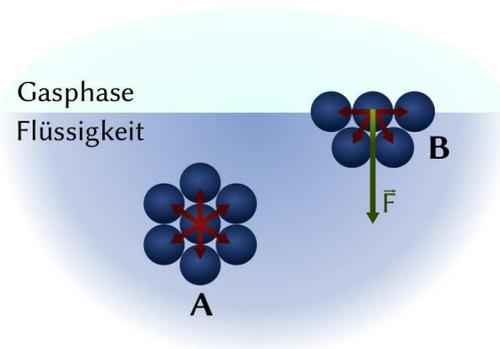


Abbildung 4.2.: Modell der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit; **A:** Interaktionen innerhalb der Flüssigkeit. **B:** Interaktionen an der Oberfläche.

Die erste Annahme der Regel ist: Die Oberflächenspannung hängt linear von der Temperatur ab. Dies wird für die meisten bekannten Fälle zumindest ungefähr erfüllt. Bei Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Temperatur, ergibt sich also zumindest näherungsweise eine Gerade, die bei der kritischen Temperatur eine Oberflächenspannung von Null ergibt.

Die Eötvös-Gleichung beschreibt aber nicht nur die Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit von der Temperatur, sondern trifft darüber hinaus auch eine weitere wesentliche und umfassendere Aussage: Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung kann für alle Flüssigkeiten so aufgetragen werden, dass sich dabei näherungsweise immer dieselbe Gerade ergibt. Dazu muss entweder die Molmasse und die Dichte der Flüssigkeit oder ihr Molvolumen bekannt sein.

Die Eötvössche Regel folgt also dem Theorem der übereinstimmenden Zustände, nach dem bei geeigneter Wahl von reduzierten Größen - hier der sogenannten molaren Grenzflächenspannung - alle Stoffe denselben Gleichungen gehorchen.^[51] Mit Hilfe dieser beiden Regeln kann die Oberflächenspannung einer beliebigen Flüssigkeit bei beliebiger Temperatur vorhersagen werden.

4.4.2. MARANGONI-Konvektion

Konvektion oder auch Strömungstransport beschreibt den Transport von einem Stoff durch eine strömende Flüssigkeit. Konvektion kann dabei eine natürliche Ursache haben, wie zum Beispiel Temperaturunterschiede in einem Gewässer, oder künstliche Ursachen durch beispielsweise Pumpen. Neben diesen Ursachen gibt es noch weitere Gründe für das ent-

stehen einer Konvektion, darunter die Gravitation, Dichteunterschiede oder auch unterschiedliche Oberflächenspannungen. Letzteres wird auch als MARANGONI-Konvektion bezeichnet. Bei der MARANGONI-Konvektion kommt es zu einem Transport aufgrund von Unterschiedlichen Oberflächenspannungen innerhalb einer Flüssigkeit. Die Oberflächenspannung kann sich dabei durch verschiedene Einflüsse verändern. So führen Temperaturgradienten auch zu einem Gradienten in der Oberflächenspannung, da allgemein die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur abnimmt. Aber auch Konzentrationsgradienten von Detergenzien können zu einer Änderung der Oberflächenspannung führen. **Allgemein formuliert treten aufgrund von Gradienten der Oberflächenspannung Strömung auf (Formel 4.8).**

$$d\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial T}dT + \frac{\partial\sigma}{\partial c}dc \quad (4.8)$$

Dabei kann der erste Ausdruck der Gleichung auch als $\gamma = \left|\frac{d\sigma}{dT}\right|$ geschrieben werden und beschreibt die thermische Abhängigkeit der Oberflächenspannung in $\text{N m}^{-1} \text{K}^{-1}$. Dabei wird der Betrag benutzt, damit die dimensionlose MARANGONI-Zahl Ma positiv bleibt.

Die MARANGONI-Zahl beschreibt das Verhältnis zwischen dem thermokapillaren Effekt und den viskosen Kräften (Formel 4.9).

$$Ma = |\gamma| \frac{L\Delta T}{\mu\kappa} \quad (4.9)$$

Hierbei ist L die Länge des Systems in m, ΔT die maximale Differenz der Temperatur des Systems in K, μ ist die dynamische Viskosität in $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$ und κ die Wärmeleitzahl in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Dies kann aber auch mit der kinetischen Viskosität dargestellt werden, wie in Formel 4.10 dargestellt.

$$Ma = \frac{\sqrt{\frac{\gamma\Delta T}{\rho L}} \sqrt{\frac{\gamma\Delta T}{\rho L}}}{\frac{\nu}{L} \frac{\kappa}{L}} \quad (4.10)$$

In dieser Form gibt es eine Analogie zu der RAYLEIGH-Zahl, die für die konjugierte Wärmeübertragung aufgrund des Archimedisches Prinzipis relevant ist. Basierend auf dieser Grundlage ist es möglich, eine äquivalente REYNOLDS-Zahl Re abzuleiten (Formel 4.11).

$$Re = \sqrt{\frac{Ma}{Pr}} \quad (4.11)$$

Dabei ist $Pr = \frac{\nu}{\kappa}$ die PRANDTL-Zahl, die für die jeweilige Flüssigkeit charakteristisch ist. Wie bei der REYNOLDS-Zahl hängen typische Größenordnungen für die Charakterisie-

zung der Strömung mit der MARANGONI-Zahl stark von der Geometrie ab. Bei einer MARANGONI-Zahl über $1 \cdot 10^5$ wird jedoch typischerweise eine unstetige, wenn nicht sogar turbulente Strömung entwickelt.

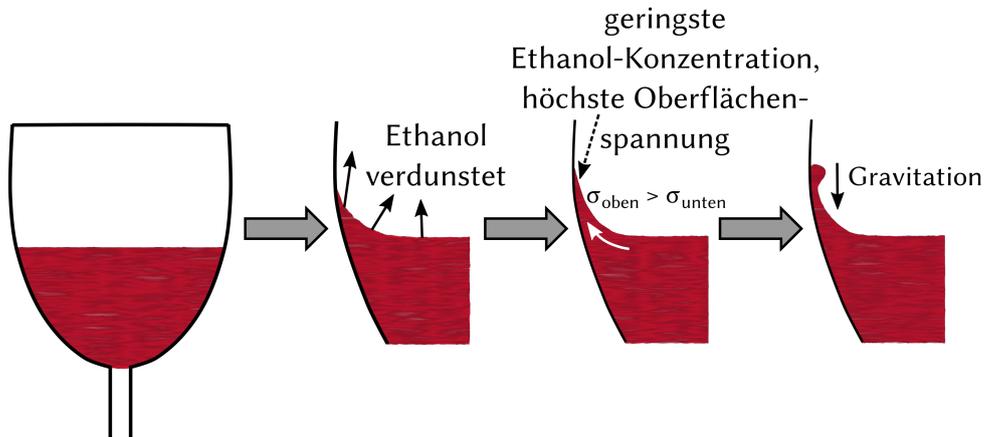


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung der Entstehung von Weintränen als Beispiel für die MARANGONI-Konvektion.^A

Diese Gleichung verbindet die Normalkomponente der Schubspannung mit der tangentialen Ableitung der Temperatur. Dies ist eine Randbedingung, die an der freien Oberfläche der Flüssigkeit wirkt, die mit den NAVIER-STOKES-Gleichungen modelliert wird.

Ein Beispiel für die MARANGONI-Konvektion sind die sogenannten Weintränen. Diese entstehen durch das Schwenken des Weinglases, wodurch die Oberfläche des Glases mit dem Wein benetzt wird. Dabei verdunstet der Ethanol in dieser dünnen Benetzungsschicht schneller als das Wasser, wodurch sich lokal die Oberflächenspannung erhöht. Dadurch kommt es zu einer Konvektion in Richtung des verdunsteten Ethanols Abbildung 4.3.

Ein weiteres Beispiel ist der Transport von Rußpartikeln in einer Kerze. Aufgrund der lokal erniedrigten Oberflächenspannung am heißen Docht, entsteht eine Konvektion vom Docht zum kühleren Rand. Diese Strömung erzeugt eine Kreisströmung, die die Rußpartikel immer wieder zum Docht bewegen.

Eine einfache Demonstration der MARANGONI-Konvektion ist das Seifenschiff. Wenn ein Ende eines kleinen schwimmenden Objekts, wie ein Zahnstocher oder eine Büroklammer, in Seife getaucht wird und anschließend auf eine Wasseroberfläche gelegt wird, ist die Oberflächenspannung am unbehandelten Ende größer, als am Seifenende. Dadurch treibt

^AAngelehnt an die Beschreibung der MARANGONI-Konvektion bei *Comsol*.^[52]

der resultierende Oberflächenspannungsgradient das Objekt vorwärts in Richtung des un-
behandelten Endes.^[53]

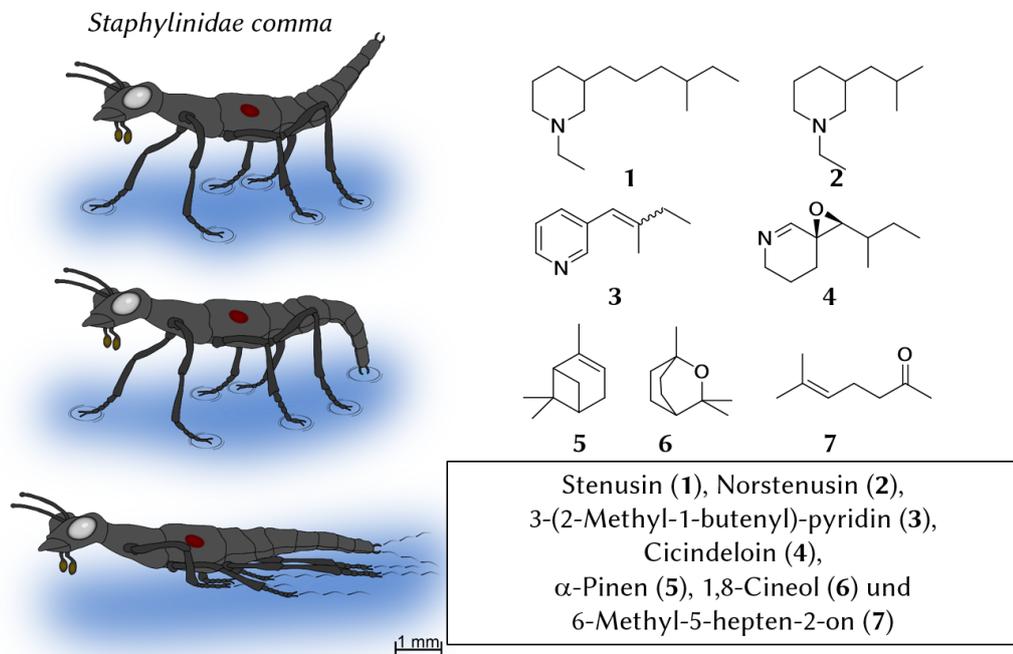


Abbildung 4.4.: Links: Schematische Darstellung des Spreitungsvorgangs des Kreuzflüglers *Staphylinidae comma*.^BOben: Der Käfer ist auf der Oberfläche und wird von dieser getragen. Mitte: Der Käfer krümmt seinen Körper um eine geringe Menge seines Drüsensekretes auf die Wasseroberfläche abzugeben. Unten: Die Oberflächenspannung des Wassers wurde durch das Sekret verringert, so dass der Käfer von den oberflächenaktiven Substanzen vorangetrieben wird. Rechts: Substanzauswahl der Sekrete nach SCHILDKNECHT *et al.*^[54]

Ein ähnliches Prinzip wie das Seifenboot wird von einer Vielzahl von Wasserläufern angewendet. Der MARANGONI-Antrieb wurde zuerst von BILLARD und BRUYANT berichtet, die seine Verwendung bei einem landlebenden Insekt beobachtet haben, als er versehentlich auf die Wasseroberfläche fiel.^[56] Durch die Freisetzung eines Tensids kann sich das Insekt in Richtung des Meniskus, der an Land grenzt, bewegen und zu seiner bevorzugten ländlichen Umgebung zurückkehren. Der MARANGONI-Antrieb durch Laufkäfer wurde von BETZ und von semiaquatischen Insekten, beispielsweise *Microvelia* und *Velia* von LINSSENMAIR, JANDER und ANDERSEN berichtet.^[57-59]

SCHILDKNECHT *et al.* und andere untersuchten die chemische Zusammensetzung der

^BAngelehnt an LANG.^[55]

Tenside (vgl. Abbildung 4.4), die der Käfer ausscheidet, und ermittelten eine schlechte Wasserlöslichkeit und eine Oberflächenspannung σ von etwa 49 mN m^{-1} der Substanzen auf der Oberfläche.^[54] Die Höchstgeschwindigkeit während des MARANGONI-Antriebs für MICROVELIA beträgt etwa 17 cm s^{-1} . Der MARANGONI-Antrieb durch Benetzen von Insekten ist komplett analog dem des Seifenschiffes: Der Gradient der Oberflächenspannung entlang der Berührungslinie erzeugt eine repulsive Kraft. Der Übergang von chemischer zu kinetischer Energie ist allerdings komplex, besonders für eher landlebende Insekten. Denn die MARANGONI-Konvektion muss über die komplexe Oberflächenschicht der Kreatur kommuniziert werden. Dadurch nimmt der Käfer bestimmte Körperhaltungen an, um einen effizienten Antrieb zu ermöglichen.^[60]

4.5. REYNOLDS-Zahlen und BROWNSche Diffusion

Bei Bewegung von Teilchen, deren Durchmesser weniger als $1 \mu\text{m}$ betragen, können Flüssigkeitsoberflächen nicht mehr als homogene Fläche betrachtet werden und ihre Teilchenstruktur beeinflusst die Bewegung der schwimmenden Teilchen. Eine wichtige Größe ist hierbei die Viskosität η der Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich die Teilchen bewegen. Je größer die Viskosität ist, desto zähflüssiger ist eine Flüssigkeit und desto stärker bremst sie die Bewegung von Festkörpern in ihr. Sie ist eine temperaturabhängige Größe. Es gilt: $\eta \propto e^{\frac{E_A}{RT}}$, wobei R die ideale Gaskonstante ist. Die Aktivierungsenergie E_A beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülen und kann nicht theoretisch vorhergesagt werden, da die Wechselwirkung zwischen allen Flüssigkeitsteilchen in der Umgebung des Festkörperpartikels mit diesem und untereinander berücksichtigt werden müsste. Die Viskosität sinkt wegen $\ln \eta \propto T^{-1}$ bei steigender Temperatur T . Bei $T = 298 \text{ K} = 25 \text{ °C}$ beträgt die Viskosität von Wasser $\eta_{\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}} = 0,891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m s}$. Die REYNOLDS-Zahl ist ein Maß dafür, ob eine Strömung laminar oder turbulent ist. Sie ist definiert als

$$Re := \frac{av\rho}{\eta} \approx \frac{F_{\text{Trägheit}}}{F_{\text{Viskosität}}} \quad (4.12)$$

und beschreibt das Verhältnis von Viskositätskräften zu Trägheitskräften. Dabei ist ρ die Dichte der Flüssigkeit, v die Relativgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Festkörper, a die charakteristische Länge des Systems und η die Viskosität der Flüssigkeit.^[61,62] Im Falle kleiner REYNOLDS-Zahlen liegt eine laminare Strömung vor und die Viskosität ist für die Bewegung eines Festkörpers in einer Flüssigkeit wichtiger, als die Trägheit. Mit der kinematischen Viskosität $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ kann die REYNOLDSzahl auch $Re = \frac{av}{\nu}$

geschrieben werden.^[62] Die kinematische Viskosität von Wasser beträgt bei Raumtemperatur $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 8,91 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Für kleine Partikel ist wegen der Proportionalität zwischen Dimension und REYNOLDS-Zahl diese klein. Für Mikropartikel sind typische REYNOLDSzahlen sehr klein, d. h. im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-4} , dadurch sind Trägheitskräfte und Verwirbelungen vernachlässigbar. Nach PURCELL wird die Bewegung eines angestoßenen Mikropartikels nach $\Delta s \approx 10^{-11} \text{ m}$ und $\Delta t \approx 10^{-7} \text{ s}$ gestoppt.^[28] Dies entspricht einer Beschleunigung von ca. $-10^2 \text{ m} \text{ s}^{-2}$. Die dazugehörige Kraft wird in Formel 4.13 angegeben.

$$F_{\text{lowRe}} = \frac{\eta^2}{\rho} = \nu \cdot \eta \quad (4.13)$$

Für Wasser ist $F_{\text{lowRe}} = 7,93 \cdot 10^{-10} \text{ N}$.

Neben der REYNOLDS-Zahl ist für ungerichtete Bewegung vor allem die BROWNSche Bewegung von Bedeutung. Dabei handelt es sich um eine statistisch zufällige Bewegung aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen im mikroskopischen Bereich.^[63] Um die BROWNSche Bewegung zu verstehen, muss sich zuerst einmal mit der mittleren quadratische Verschiebung *Mean Square Displacement* (MSD) (σ) befassen werden.

Der MSD ist ein Maß für die Abweichung der Position eines Partikels in Bezug auf eine Referenzposition über die Zeit. Sie ist die häufigste Messmethode zur Bestimmung der Ausdehnung einer zufälligen Bewegung. Im Bereich der Biophysik und der Umwelttechnik wird die MSD über die Zeit gemessen, um zu bestimmen, ob sich ein Teilchen ausschließlich aufgrund von Diffusion ausbreitet, oder ob auch ein gerichteter Strömungstransport dazu beiträgt. Die Verschiebung bezeichnet dabei die Differenz in einem Zeitintervall Δt zwischen zwei Positionen \vec{r}_i eines Partikels an den jeweiligen Zeitpunkten t . Die Position ist definiert als $\vec{r} = (x_i, y_i)$ ($i = 1, \dots, N$), unter der Annahme, dass die beobachtete Trajektorie aus N aufeinanderfolgenden Positionen besteht. Die Definition wird in Formel 4.14 gezeigt, mit N der Anzahl der gemittelten Partikel und $r_i(0) = r_0$ als Referenzposition jedes Partikels, sowie $r_i(t)$ zum Zeitpunkt t .

$$\sigma_n = \langle (r - r_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (4.14)$$

Anschaulich heißt, dass die mittlere quadratische Verschiebung ein Maß für das Volumen ist, das ein Teilchen, welches eine Zufallsbewegung ausführt, in einer gewissen Zeit durchstreift. Bei der reinen BROWNSchen Bewegung in zwei Dimensionen können mehrere Teilchen am gleichen Ort starten. Doch dann bewegen sich die einzelnen Teilchen vom Startpunkt weg und in jeweils unterschiedliche Richtungen. Jeder Partikel hat die Option

zum Startpunkt zurückzukehren. Wenn nun nach einer Zeit t über alle Partikelpositionen gemittelt, so liegt dieser Wert nahe dem Startpunkt. Bei einer kleinen Wartezeit t , haben sich die Teilchen im Mittel nicht fortbewegt. Je länger diese Wartezeit ist, desto größer wird dieser Wert. Zur Beschreibung dieser Fläche (die langsam mit der Wartezeit t wächst) kann auf die mittlere quadratische Verschiebung aller Teilchen zurückgegriffen werden. Sie beschreibt den Radius dieser größer werdenden Kreise/Fläche.

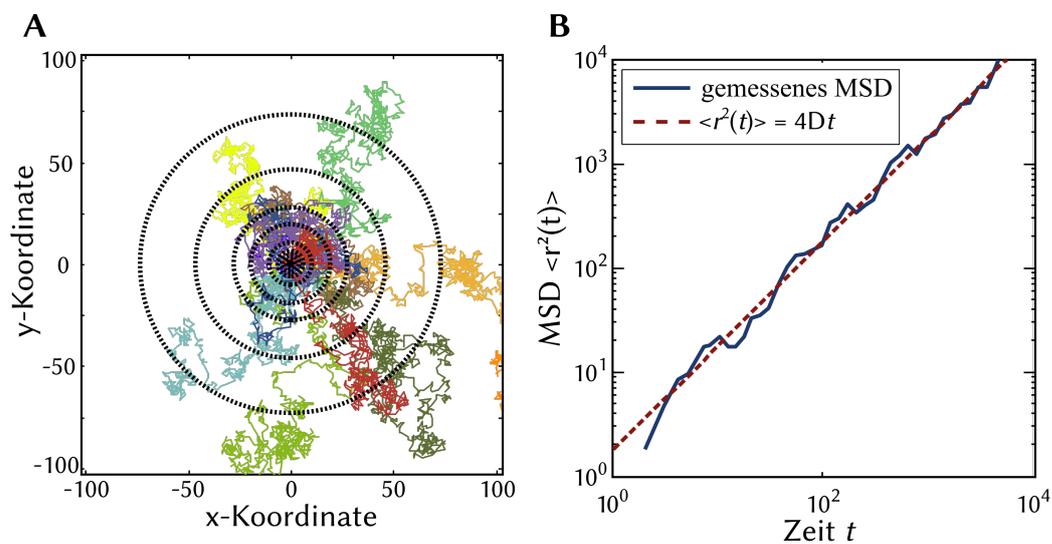


Abbildung 4.5.: **A:** Darstellung mehrerer Trajektorien für einfache Zufallsbewegungen; die gestrichelten Kreise haben den Radius von $\sqrt{\langle r^2(t) \rangle}$ für definierte t . **B:** Die mittlere quadratische Verschiebung in Abhängigkeit der Zeit t .

Bei zufälligen Bewegungen gibt es oft keine gerichtete Bewegung. Die Mittelung über die (vektoriellen) Verschiebungen um den Anfangspunkt ist daher Null. Denn für jede Bewegung in eine Richtung, existiert mit gleicher statistischer Häufigkeit eine Bewegung in die entgegengesetzte Richtung. So ist beispielsweise die mittlere Auslenkung eines *Random Walks* eines einzelnen Teilchens gemittelt über alle Zeiten gleich Null. Durch die MSD kann aber der räumliche Bereich charakterisiert werden, den der Partikel während seiner Bewegung nutzt.

4.6. Einzelpartikelverfolgung

Die Einzelpartikelverfolgung (engl. *Single Particle Tracking*) ist eine Messmethode aus der Physik, die vor allem in der Biophysik verwendet wird. Sie ermöglicht es Trajektorien einzelner oder auch vieler Objekte getrennt von einander zu erfassen. Die Objekte können sowohl makroskopischer Natur sein, wie Vögel, als auch mikroskopische Teilchen sein, wie beispielsweise Zellen.

Die Methode benötigt eine ausreichend schnelle Serie von Bildern um mit Hilfe ausgefeilter Algorithmen in jedem dieser Bilder die Teilchen zu verfolgen. Dies ergibt für jedes Bild zum Zeitpunkt t der Serie einen Satz von Koordinaten $\vec{r}_i(t) = [x(t), y(t)]$ der Teilchen i . Danach werden die Positionen aus zwei und mehr aufeinanderfolgenden Bildern dem jeweiligen Teilchen zugeordnet. Auf diese Weise werden die entsprechenden Trajektorien für jedes einzelne Teilchen erhalten. Es wird dabei vom Tracking gesprochen. Häufig werden die Positionen aus zwei aufeinanderfolgenden Bildern zum Zeitpunkt t und $t + 1$ einander zugeordnet, die den geringsten Abstand zueinander haben. Der genau Algorithmus, der in dieser Arbeit bei der Auswertung verwendet wird, ist im Abschnitt 5.3 beschrieben.

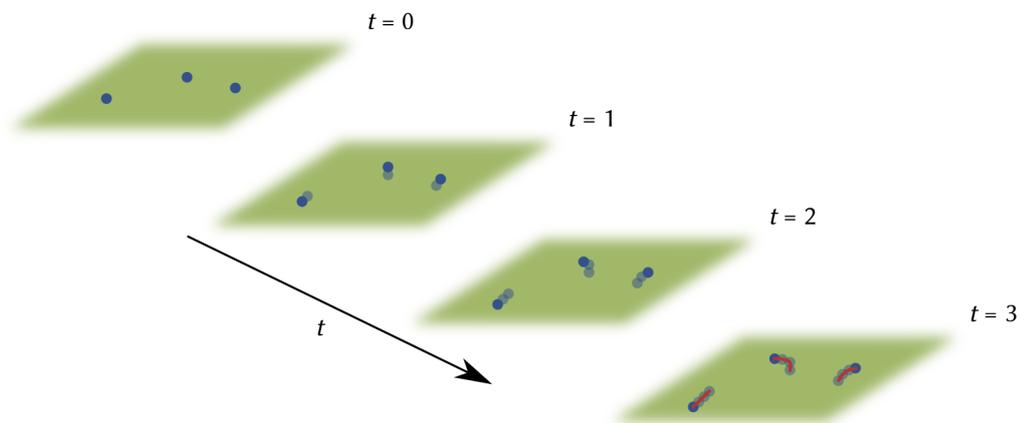


Abbildung 4.6.: Prinzip der Einzelpartikelverfolgung. Die **grünen Rechtecke** repräsentieren einzelne Bilder in der Zeitserie mit den zu verfolgenden Partikeln in **Blau**. Im letzten Bild sind die rekonstruierten Trajektorien $\vec{r}_i(t)$ als **rote Linien** gezeigt.

Die erhaltenen Trajektorien $\vec{r}_i(t)$ können im Anschluss weiteren statistischen Auswertungen zugeführt werden. Durch diese ist es möglich, etwa Diffusionskoeffizienten oder Transportgeschwindigkeiten zu berechnen. Durch die Berechnung der mittleren quadra-

tischen Verschiebung ist es sogar möglich, verschiedene Diffusionsprozesse (u. a. normale Diffusion, anomale Diffusion) von einander zu unterscheiden, da die Bewegung eines Partikels zu jedem Zeitpunkt t einem zweidimensionalen Prozess unterliegt, der aufgrund von Diffusion und/oder eines anderen systematischen Transportprozesses stattfindet. Durch die statistische Auswertung ist es möglich den Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Dazu wird zunächst die MSD berechnet.

Neben der mittleren quadratischen Verschiebung kann außerdem der Winkel zwischen aufeinanderfolgenden Verschiebungen bestimmt werden. Dieser dient dann als Maß für die Orientierung der jeweiligen Trajektorie. Dies ist von besonderer Wichtigkeit bei der Analyse von Schwimmbewegungen von Mikroschwimmern, denn dadurch kann die Rotationsrate der Orientierung erhalten werden, welche Ausschlüsse über den Mechanismus gegeben kann.

4.7. Alginat

4.7.1. Herkunft und chemische Struktur

Alginat ist das Natriumsalz der Alginsäure und ein Vertreter der Polysaccharide, das vor allem aus marinen Quellen durch das sogenannte Abernten des Meeresbodens gewonnen wird. Es kann durch alkalische Extraktion aus verschiedenen Spezies von Braunalgen, wie der *Laminaria hyperborea* oder der *Macrocystis pyrifera* mittels alkalischer Fällung isoliert werden. Strukturell setzt sich Alginat aus den beiden Uronsäureeinheiten der α -L-Guluronsäure (GG-Block) und β -D-Mannuronsäure (MM-Block) zusammen, welche über eine 1,4-glycosidische Bindung miteinander kettenförmig verbrückt sind.^[64-66] Das Verhältnis der Zusammensetzung dieser Blöcke ist ausschlaggebend für die räumliche Anordnung des Polysaccharids. So führt eine Abfolge von überwiegend GG-Blöcken zu zickzack-förmigen Ketten, während eine Aneinanderreihung von MM-Blöcken eine lineare Struktur begünstigt.^[67,68] Die geometrische Struktur der Polysaccharide ist letztendlich für die physikalischen Eigenschaften und die Gelbildung, mittels Vernetzerionen, verantwortlich.^[67,69]

Wie genau sich die Polymersequenz des Alginats zusammensetzt, ist dabei stark von der Herkunft der Algen und der jeweiligen Art abhängig.^[67] Das Molekulargewicht des Alginats liegt dabei zwischen 20.000 und 600.000 g mol⁻¹.

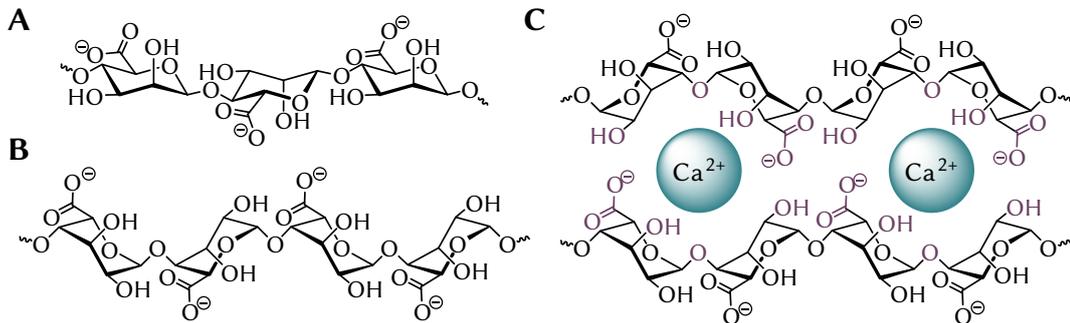


Abbildung 4.7.: Strukturformeln der **A:** Lineare Verknüpfung der M-Einheiten; **B:** Zick-Zack-Struktur der verknüpften G-Einheiten; **C:** Chemische Struktur der mit Calcium quervernetzten G-Einheiten mit violett-hervorgehobenen Koordinationsstellen.

4.7.2. Gewinnung

Zur Gewinnung von Alginat werden im Allgemeinen zwei Methoden eingesetzt. Zu Beginn wird bei den beiden Methoden immer eine alkalische Extraktion eingesetzt. Dazu werden die geernteten Algen zunächst zerkleinert und mit Säure gewaschen, um etwaige störende Kationen zu entfernen. Danach werden die Algen unter Einsatz von Base (z. B. Natriumhydroxid) zersetzt. Dies erzeugt eine gelartige Lösung aus nicht löslichen Zellwandbestandteilen und Alginat. Durch Filtration ist es anschließend möglich, eine reine Alginat-Lösung zu erhalten. Nun gibt es zwei Möglichkeiten weiter zu arbeiten.^[70]

Salz-Fällung: Durch Zugabe von zweiwertigen Kationen wie zum Beispiel Calcium zu der Alginat-Lösung kommt es zur Abscheidung eines feinen Niederschlags. Durch anschließende Zugabe von Säure werden die Kationen wieder entfernt, und es werden die unlöslichen Alginsäurefasern erhalten. Durch anschließendes Behandeln mit Natriumcarbonat kann daraus dann das Natriumalginat hergestellt werden.

Säure-Fällung: Eine direktere Methode ist die Säure-Fällung. Diese Methode eignet sich allerdings nur für stark gelierende Arten. Bei manchen Arten kommt es zum Beispiel zu weichen und nachgiebigen Polymeren.

4.7.3. Eigenschaften

Die verschiedenen Salze der Alginsäure sind wasserlöslich. Die Viskosität einer Alginatlösung ist dabei von dem Molekulargewicht des Alginats abhängig, genauso wie vom Gegenion.^[71] Mit steigender Konzentration an zwei und mehrwertigen Kationen, wie zum

Beispiel Calcium, kommt es zu einem Anstieg der Viskosität, bis zur Gelbildung. Dabei wird die Gelbildung, die Gelierfähigkeit, sowie die physikalischen Eigenschaften von der Abfolge der Blockpolymere beeinflusst.^[67,71] Je höher der Anteil von Guluronsäure, desto stärker ist die Vernetzung, was wiederum zu festeren Gelen führt.

4.7.4. Verwendung

Alginat findet aufgrund seiner Biokompatibilität ein breites Anwendungsspektrum in der Pharma-, Lebensmittel- und Kosmetikindustrie. In der Kosmetikindustrie werden Alginatsalze zum Beispiel häufig als Emulgatoren in Salben und Cremes eingesetzt.^[72] In der Medizin findet Alginat zum Beispiel Anwendung zur Abformung von Gebissen oder Körperteilen. Ebenso ist es möglich aus Alginat Wundauflagen und chirurgische Nähfäden zu erzeugen. Eine weitere medizinische Anwendung stellt der Wirkstofftransport in Alginatkapseln dar. Dabei kann durch kontrollierte Freisetzung, zum Beispiel durch Enzyme oder einen niedrigen pH die Lokalisierung des Wirkstoffs bestimmt werden.^[73] In der Lebensmittelindustrie findet Alginat vor allem als Verdickungsmittel und als Stabilisator einen Einsatz. Zusammen mit Calcium kann es ähnlich wie Gelatine eingesetzt werden. Als Lebensmittelzusatzstoff trägt Alginat die Bezeichnung E400-E405.^[71] Als Stabilisator wird Alginat dabei in Salatsoßen, Schokoladenmilch und Füllung von Backwaren eingesetzt. Ebenso kommt es in Eiscreme zum Verhindern der Bildung von Eiskristallen zum Einsatz.^[74]

4.8. Gele

Gele sind im Allgemeinen disperse Systeme, die sich aus mindestens zwei Komponenten zusammensetzen. Meistens eine flüssige Phase, oder auch Dispersionsmittel, und einer dispersen Phase, die in dem Dispersionsmittel ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet. Gele weisen keine Fluidität oder elastische Deformierbarkeit auf.^[75] Die Synthese solcher Gele wird als Gelierung bezeichnet. Es gibt viele Möglichkeiten der Gelierung, unter anderem die Hydrolyse mit anschließender Kondensation, bei der zuerst durch die Reaktion mit Wasser Alkoholate entstehen und anschließend unter Abspaltung von Wasser zwei Alkoholate kondensieren.^[76] Es gibt noch viele weitere Methoden.^[77] Von besonderem Interesse ist aber die Ionotrope Gelbildung, und die daraus resultierenden ionotropen Gele.

Als ionotrope Gele werden Gele bezeichnet, die sich aus polyelektrolyten und Ionen zusammensetzen und durch die ionotrope Gelbildung hergestellt werden.^[78-81] Ionotro-

pe Gele können durch Entfernen, oder Austauschen der Ionen wieder aufgelöst werden. Ebenso führt die Zugabe einer hohen Konzentration von einwertigen Kationen zu einem aufweichen der Gele, da es aufgrund des Gleichgewichts zu einer Verdrängung der zweiwertigen Kationen kommt. [66,68,82,83]

Unter der ionotropen Gelbildung wird der Prozess der Gelierung durch Zugabe von Ionen verstanden. Bei dieser Zugabe kommt es zu ionischen Wechselwirkungen zwischen einem Polyelektrolyt, zum Beispiel Alginat, und einem niedermolekularen Gegenion. Dabei bildet sich ein nicht wasserlösliches, aber hoch gequollenes Polymer. [84-86] Für die ionotrope Gelbildung kommen meistens zwei oder mehrwertige Kationen zum Einsatz, wie zum Beispiel Calcium, Zink, Barium oder dreiwertige Kationen, wie Eisen oder Aluminium. [82]

Der Übergang vom Sol zum Gel erfolgt durch die Diffusion der mehrwertigen Kationen in die Zwischenräume des Polyelektrolyts. Bei Alginat verdrängen diese zum Beispiel die vorher anwesenden Natrium-Ionen und es werden die sogenannten „Egg-Box“-Strukturen ausgebildet. [66,71,87,88] Bei dieser Struktur wird dann jedes Kation von zehn Sauerstoffatomen des Alginats komplexiert (vgl. Abbildung 4.7).

Bei dem Vorgang der ionotropen Gelbildung kommt es aufgrund der Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen zu einer Vielzahl organisierter Strukturen. [78,89,90]

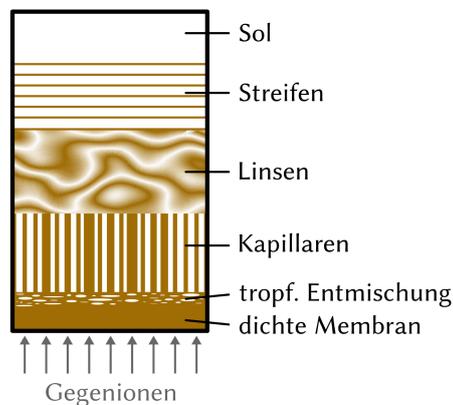


Abbildung 4.8.: Darstellung der 5 morphologischen Stufen der ionotropen Gelbildung.^C

Bei Kontakt der Lösung, die das Polyelektrolyt enthält, mit der Lösung die die Vernetzer-Kationen enthält, kommt es zur Ausbildung einer dichten Membran. Diffundieren die Ionen nun weiter, so ordnen sie durch die Ladung die Polyelektrolytfasern an und entladen

^CAngelehnt an THIELE und HEINZE. [78,82]

sie anschließend. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer Kapillarstruktur orthogonal zu der Membran.^[91,92] Durch das immer tiefere Eindiffundieren und den sinkenden Konzentrationsgradienten sinkt auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Durch die erniedrigte Diffusionsgeschwindigkeit kommt es dann zur Bildung sogenannter Linsen, die durch die Vereinigung mehrerer Tröpfchen entstehen. Kommt es zu einer noch größeren Verlangsamung der Diffusion, werden nur noch Bänder mit wässrigem Elektrolyt ausgebildet.

4.9. Rheologie

Die Rheologie beschäftigt sich mit dem Deformations- und Fließverhalten von Materie durch Aufwendung einer externen Kraft. Abgeleitet wird der Begriff von dem griechischen Wort *rheos* - der Fluss - und kann somit auch als die Lehre des Fließens und der Deformation bezeichnet werden.^[93,94] Wird ein Material durch eine Kraft beansprucht, so lässt sich diese in Schub-, Druck- und Zugbeanspruchung unterscheiden. Durch diese wird eine Deformation als Dehnung, Scherung, Torsion oder Kompression induziert.

Das rheologische Verhalten einer Substanz hängt auch von diversen äußeren Faktoren ab, wie die Art, Höhe und Dauer der Belastung, sowie der Temperatur. Weitere wichtige Parameter sind die Konzentration, beispielsweise bei Suspensionen oder Polymerlösungen, der Druck und der pH-Wert.

4.9.1. Grundlagen der Rheologie

Die Rheologie basiert auf verschiedenen scherrheologischen Größen, die sich mit Hilfe eines NEWTONSchen Zwei-Platten Modells erklären lassen (Abbildung 4.9).

Bei diesem Modell wird die untere Platte fixiert und die obere Platte, die sich im Abstand d_p befindet, wird mit einer Scherkraft F ausgelenkt. Dabei ist v die Schergeschwindigkeit und s der Betrag, um den die obere Platte ausgelenkt wird. Zwischen den beiden Platten entsteht dann eine laminare Schichtenströmung, was dazu führt, dass die Messprobe geschert wird. Aus diesem Modell lassen sich direkt die Schubspannung $\tau = \frac{F}{A_s}$, die Scherrate $\dot{\gamma} = \frac{v}{d_p}$ und die Scherdeformation $\gamma_s = \frac{s}{d_p}$ ablesen. Mit Hilfe dieser Größen können dann der Schermodul $G = \frac{\tau}{\gamma_s}$ und die Scherviskosität $\eta_s = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ bestimmt werden.^[93] Die Scherviskosität ist ein Maß für die Zähigkeit der Flüssigkeit oder eines Gases, die durch große zwischenmolekulare Reibungskräfte hervorgerufen werden können. Mit dem Schermodul werden die elastischen Eigenschaften einer Flüssigkeit oder eines Körpers beschrieben,

^DAngelehnt an MEZGER und MALKIN.^[93,94]

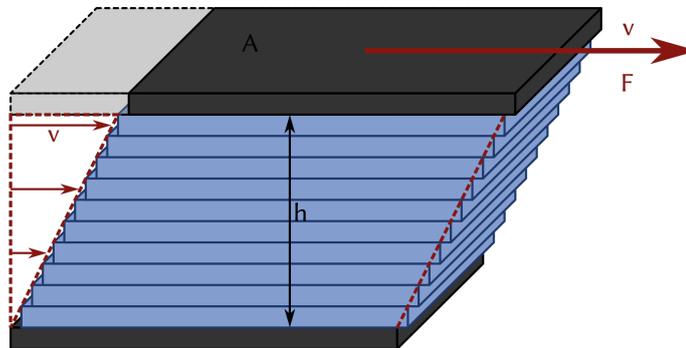


Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung eines Zwei-Platten-Modells nach Newton zur Erklärung grundlegender scherrheologischer Größen.^D

wenn dieser durch das Einwirken einer Kraft seine Form verändert. Der Schermodul lässt sich also als Maß der Elastizität eines Materials sehen, weil mit zunehmenden intermolekularen Interaktionen die Festigkeit eines Materials erhöht wird. Bei der Betrachtung eines idealen dreidimensionalen Körpers gilt bei kleinen Deformationen unter Berücksichtigung des Hookschen Gesetzes (Formel 4.15).

$$E = 3K(1 - 2\nu) = 2G(1 + \nu) \quad (4.15)$$

Dabei ist E der Dehnmodul, K der Kompressionmodul und ν (auch μ) die dreidimensional Querkontraktionszahl. Diese beschreibt die Veränderung der Längs- und Querdehnung von der ursprünglichen Länge l_0 und Breite b_0 (Formel 4.16).^[94]

$$\nu = \frac{\frac{\Delta b}{b_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}} \quad (4.16)$$

Für dreidimensionale Körper liegt dieser Wert für gewöhnlich in einem Bereich von $0 \leq \nu \leq 0,5$.

4.9.2. Messgrößen dynamischer Oszillationsversuche

Unter Zuhilfenahme von dynamischen Oszillationsversuchen können alle Arten viskoelastischer Substanzen untersucht werden. Sowohl die Eigenschaften von niederviskosen Flüssigkeiten bis hin zu Polymeren und sogar Festkörpern. Auch diese Methode kann an-

hand des Zwei-Platten-Modells erklärt werden. Dabei wird diesmal die obere Platte fixiert und die untere Platte in periodisch oszillierende Schwingung versetzt. Dies führt dann zu einer Scherung der Probe. Im Fall eines idealen steifen Körpers gilt nach dem Hookschen Gesetz (Formel 4.17).

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma_s(t) \quad (4.17)$$

Wobei G^* der komplexe Schermodul darstellt. Dieser stellt die Steifigkeit der Probe dar, oder anders ausgedrückt: den Widerstand gegen die Verformung des Körpers. Eine vollständige Schwingungsperiode der Deformations- ($\gamma_s(t)$) und Schubspannungsfunktion ($\tau(t)$) entspricht einer vollen Umdrehung der unteren Platte (Drehwinkel = 360°). Bei den Positionen 0° und 180° befindet sich die bewegliche Platte jeweils in der Position 0, wodurch gleichzeitig $\gamma_s = 0$ und $\tau = 0$ gilt. Jeweils bei 90° und 270° ist die Auslenkung dementsprechend maximal, was gleichzeitig bedeutet, dass auch die Deformation und die Schubspannung ihr Maximum erreichen. Für den Fall, dass die Deformationsfunktion einer Sinusfunktion mit der Deformationsamplitude γ_A und der Kreisfrequenz ω entspricht, gilt:

$$\gamma_s(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega t + 0) \quad (4.18)$$

Dies beschreibt den idealen Fall, das es keine Phasenverschiebung gibt, was bedeutet das die Deformationsspannung und die Schubspannung in Phase verlaufen. Zusätzlich gilt für idealviskose Substanzen nach dem NEWTONschen Gesetz (Formel 4.19).

$$\tau(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (4.19)$$

In diesem Fall steht η^* für die komplexe Viskosität und stellt bei einem Oszillationstest den Fließwiderstand der gemessenen Probe dar. In dem linear viskoelastischen Bereich der Messung verläuft die Schubspannung in einer Funktion, die um einen Phasenverschiebungswinkel von $\phi = 90^\circ$ verschoben ist: $\gamma_s(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega t - 90)$.

Für viskoelastische Stoffe gilt eine Phasenwinkelverschiebung von $-90^\circ < \phi < 0^\circ$. Da es sich bei dynamischen Berechnungen der Oszillationsversuche stets um Rechnungen mit komplexen Größen handelt, wird hier der komplexe Schermodul G^* verwendet (vgl. Formel 4.20). Dieser beschreibt das Verhältnis aus Schubspannung und Scherdeformation.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma_s(t)} \quad (4.20)$$

Der Schubmodul folgt arithmetisch der Beziehung, die in Formel 4.21 gezeigt ist.

$$G^* = G' + iG'' \quad (4.21)$$

Wie in 4.21 zu sehen, besteht der komplexe Schubmodul aus einem Realteil und einem Imaginärteil. Der Realteil der Gleichung wird als Speichermodul G' bezeichnet und charakterisiert die elastischen Eigenschaften einer Probe. Der Speichermodul ist ein Maß für die gespeicherte Deformationsenergie, die nach dem Scherprozess wieder vollständig zur Verfügung steht. Der andere Teil der Gleichung ist der Imaginärteil, welcher auch als Verlustmodul G'' bezeichnet wird. Dieser beschreibt die viskosen Eigenschaften einer Probe und ist somit ein Maß für die verbrauchte Deformationsenergie. Aus diesen beiden Modulen kann ein Verlustfaktor definiert werden, der das Verhältnis zwischen dem viskosen und elastischem Anteil des Deformationsverhaltens angibt (vgl. Formel 4.22).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.22)$$

Wie der komplexe Schermodul G^* , wird auch die komplexe Viskosität η^* , die dem Verhältnis aus Schubspannung und Scherrate entspricht, aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammengesetzt:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (4.23)$$

Die Viskositätsparameter dieser Gleichung werden manchmal als Wirkviskosität η' und als Blindviskosität η'' bezeichnet. Die Wirkviskosität beschreibt das viskose Verhalten, wie auch G'' , einer Probe, während die Blindviskosität, analog zu G' , das elastische Verhalten beschreibt. Dadurch gilt Formel 4.24.^[95]

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} \quad (4.24)$$

4.9.3. Squeezing-Capsule-Kapseldeformation zwischen zwei parallelen Platten

Die Bestimmung von mechanischen Eigenschaften kann auf verschiedene Arten erreicht werden. In dieser Arbeit wurde dazu die Squeezing-Capsule-Methode eingesetzt. Eine Eigenschaft, die sich alle biologischen und viele synthetischen Membranen teilen, ist das sie sich unter der Einwirkung von Biege- und Scherkräften deformieren. Dies kann durch sogenannte Force/Gap-Tests nachgestellt werden, in dem die Kapsel einer definierten Kraft ausgesetzt wird, die sie deformiert. Die Deformation erfolgt linear elastisch bis zu ei-

ner gewissen Krafteinwirkung, so dass nach der Krafteinwirkung die Kapsel analog zum Hookschen Gesetz wieder in ihre Ausgangsform zurückgeht. Wird die Krafteinwirkung weiter erhöht kommt es zu irreversiblen Deformation der Kapseln, oder gar zum Kapselbruch. Es gibt mehrere numerische Lösungsansätze um Kapselkompressionskurven auswerten zu können, wodurch es möglich ist mehrere Materialkonstanten zu bestimmen.^[96-99] Neben den numerischen Bestimmungen ist es auch möglich, die Ermittlung der Membranelastizitätsmulden im Bereich kleiner elastischer Deformation analytisch zu lösen.^[100] Die ersten Versuche mit der Messung von Kapseln zwischen zwei Platten wurden von COLE durchgeführt.^[101] Dabei wurde die Kraft als Funktion der Kompression gemessen, und anschließend in Hinblick auf den zweidimensionalen Elastizitätsmodul ausgewertet. Zur Auswertung von hohlen Kapseln kann die sogenannte Schalentheorie herangezogen werden, da die Kapseln auch als Schalen betrachten können. In dieser Arbeit wurden aber ausschließlich Matrixkapseln vermessen. Dies ist genauer in Abschnitt 5.7.1 beschrieben.

5. Experimentelles und Auswerteverfahren

5.1. Verwendete Chemikalien

In der Arbeit wurde Natriumalginat ($M/G = 2,2$) von Biochemica-AppiChem und Anilinblau von Division Chroma verwendet. Die Standardchemikalien, die hier nicht aufgeführt sind, wurden im analytischen Reinheitsgrad von den Firmen Merck, Alfa Aesar, Sigma Aldrich, VWR, Fluka und Fisher Scientific bezogen.

5.2. Schwimmerherstellung

Die Herstellung der Mikroschwimmer erfolgte mittels Eintropfen und wird in der Abbildung 5.1 erläutert. Mittels einer Mikroliterpipette wird ein definiertes Volumen (5 bis 20 μL) der Natriumalginatlösung auf die Oberfläche der Vernetzerlösung getropft.

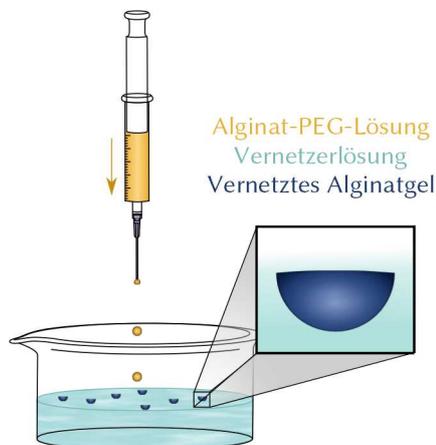


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Herstellung von Mikroschwimmern.

Infolgedessen bildet sich augenblicklich ein Netzwerk um den Natriumalginattropfen aus. Die Vernetzerionen diffundieren direkt in das Kapselinnere ein und es kommt zur io-

notropen Gelbildung (Abschnitt 4.8). Auf diese Art entstehen Matrixkapseln mit festem Kern, die häufig als Beads bezeichnet werden. Diese Kapseln werden nach gewählter Polymerisationszeit durch ein Sieb abgesehen und gewaschen. Sie sind im Anschluss unmittelbar experimentell einsetzbar oder werden in Vernetzlerlösung zur Nachpolymerisation aufbewahrt. Die in dieser Arbeit hergestellten Matrixkapseln sind, abhängig vom Herstellungsverfahren, entweder halb-sphärische Mikroschwimmer oder kugelförmige Beads. Letztere dienen zur Untersuchung der mechanischen Stabilität und werden in Abschnitt 5.7.1 erläutert.

Als Referenzsystem wurde bei den Mikroschwimmern ($V = 10\mu\text{L}$) eine wässrige Lösung aus Natriumalginat ($w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$) und Polyethylenglycol 300 ($w_{\text{PEG 300}} = 5\%$) angesetzt, bis zur Homogenität gerührt und mit Anilinblau angefärbt. Als Vernetzer diente CaCl_2 ($w_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,5\%$).

Tabelle 5.1.: Eingesetzte, potenzielle Antriebssubstanzen in Alginatbeads.

Polymere		Alkohol	Säuren	Weitere organische Lösungsmittel
PEG 200	Poly-L-Lysin	Ethylenglycol	Essigsäure	Dimethylsulfoxid
PEG 300	Polystyrol-	Propylenglycol	Ascorbinsäure	Tetrahydrofuran
PEG 400	sulfonsäure-	Diethylenglycol	Citronensäure	Acetonitril
PEG 600	Natriumsalz	Ethanol	Maleinsäure	Benzol
PEG 1000	Polyacrylsäure	<i>iso</i> -Propanol	Malonsäure	Chloroform
PEG 6000	Natriumsalz	1-Pentanol		Cyclohexan
PEG 20000	Poly(diallyldi-	Benzylalkohol		<i>iso</i> -Octan
PEG 35000	methylammo-	1-Hexanol		Methylamin
PPG 400	niumchlorid)	2-Butanol		<i>n</i> -Heptan
	Polyethylen-	Aceton		<i>n</i> -Hexan
	glycoldiacrylat	<i>tert</i> -Butanol		<i>n</i> -Octan
	Polyallylamin-			Toluol
	Hydrochlorid			
	Polyethylen-			
	amin			
	Polyvinyl-			
	alkohol			

Unterschiedliche experimentelle Bedingungen modifizieren die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Mikroschwimmer. In allen Fällen werden polyanionische Mikromatrixkapseln erhalten, die durch Beigabe unterschiedlicher Additive in Hinblick auf die Schwimmeigenschaften und mechanische Stabilität variiert werden. Während der Expe-

rimente kamen unterschiedliche Vernetzer und Antriebssubstanzen ($w = 0,5 - 20\%$) zum Einsatz. Außerdem wurden sowohl die Konzentrationen der genannten Substanzen, sowie die des Natriumalginats variiert. Als Vernetzer dienten die folgenden Salze: CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, CoCl_2 , NiCl_2 und CuCl_2 . Die getesteten Antriebssubstanzen sind in Tabelle 5.1 kategorisiert und gelistet. Auf Variationen wird im Detail an passender Stelle eingegangen.

5.2.1. Schwimmerherstellung für die Messung des PEG-Anteils

Für die Mikroschwimmerherstellung wurden jeweils Alginat-PEG 300-Lösungen so wie eine reine Alginat Lösung entsprechend der Konzentrationen des Referenzsystems angesetzt und beide für ca. 10 min gerührt. Die Lösungen wurden anschließend mit Hilfe einer 12-fachen Mehrfachpipette, 10 mal 10 μL , manuell in 200 mL der Calciumchlorid-Lösung getropft.

Nach einer Reaktionszeit, die zwischen 30 s und 40 min variierte, wurde die Vernetzerlösung mit den Alginatkapseln durch ein Sieb gegossen um die Kapseln zu separieren. Anschließend wurden die Kapseln nochmals mit 100 mL H_2O gewaschen, um eine Weiterreaktion zu vermeiden. Zuletzt war für eine genaue Messung des Gewichtes nötig, das restliche Wasser an den Kapseln durch eine Trocknung zu entfernen. Dies geschah sowohl durch eine Gefriertrocknung, als auch durch eine Trocknung bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank, welche beide über 24 h durchgeführt wurden.

5.2.2. Schwimmerherstellung für die Messung der Porenverteilung

Für die Kapselherstellung wurden jeweils Alginat-PEG 300-Lösungen, Alginat-PEG 35000-Lösungen, so wie eine reine Alginat Lösung entsprechend der Konzentrationen des Referenzsystems angesetzt und beide für ca. 10 min gerührt. 10 μL der Lösungen wurden in jeweils 200 mL der Vernetzer-Lösung (CaCl_2 bzw. CuCl_2) getropft. Diese hatte, bei der Verwendung einer Alginat-PEG-Lösung, ebenfalls PEG der entsprechenden Kettenlänge und Konzentration zugesetzt.

Nach einer Reaktionszeit von 10 min wurde die Vernetzerlösung mit den Alginatkapseln durch ein Sieb gegossen um die Kapseln zu separieren. Anschließend wurden die Kapseln nochmals mit 100 mL bidest. H_2O oder bidest. H_2O versetzt, und mit PEG der entsprechenden Kettenlänge und Konzentration gewaschen, um eine Weiterreaktion zu vermeiden. Die Trocknung geschah über ein 24-stündige Gefriertrocknung.

5.3. Trackinganalyse

TrackMate ist ein Plugin für *ImageJ* für die Einzelpartikelverfolgung (engl. *Single Particle Tracking*, SPT). SPT ist eine Bildanalyse, bei der einige punkartige Strukturen markiert und im Laufe der Zeit verfolgt werden (vgl. Abschnitt 4.6). Jeder Punkt wird dabei in mehrere Rahmen unterteilt und seine Flugbahn wird rekonstruiert, indem ihm eine Identität über diese Rahmen in der Form einer Spur zugewiesen wird. Diese Spuren können dann entweder visualisiert werden oder weitere Analyseergebnisse wie Geschwindigkeit, Gesamtverdrängung, Diffusionseigenschaften, Divisionsereignisse liefern.

TrackMate kann mit einzelnen Partikeln oder anderen punktförmigen Objekten arbeiten. Sie sind helle Objekte über einem dunklen Hintergrund (oder umgekehrt), für die die Form der Objektkontur nicht wichtig ist, für die aber die Hauptinformation aus den x -, y -, z -Koordinaten im Zeitverlauf extrahiert werden kann.

Obwohl diese Objekte ausschließlich durch ein x -, y -, z -, t -Koordinaten-Array dargestellt werden, kann *TrackMate* numerische Merkmale für jeden Punkt berechnen, wenn seine Koordinaten und ein Radius betrachtet werden. Zum Beispiel werden die mittlere, maximale und minimale Intensität, sowie der geschätzte Radius und die geschätzte Ausrichtung für jeden Punkt berechnet, um zu ermitteln, wie sich dieses Merkmal im Laufe der Zeit für ein Objekt entwickelt.

5.3.1. Winkelanalyse

Die Winkelanalyse ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der Bewegungsrichtung bzw. der Drehrichtung eines Mikroschwimmers während des Schwimmvorgangs. Durch diese können die Art, Häufigkeit und Stärke von Richtungsänderungen beschrieben und analysiert werden. Der Winkel, der diese Änderung im Zeitschritt Δt zwischen den Koordinaten $(x_i; y_i)$ und $(x_{i+1}; y_{i+1})$ beschreibt, wird im Folgenden Drehwinkel ω genannt.

Die mathematische Funktion $\arctan2$ ist eine Umkehrfunktion der Winkelfunktion Tangens, aber in erweiterter Form zum Arkustangens. Im Gegensatz zum normalen Arkustangens, welcher nur eine reelle Zahl als Argument hat, nimmt $\arctan2$ zwei reelle Zahlen als Argument. Dadurch kann der Funktionswert in einem Wertebereich von 360° ausgehen werden. Damit beschränkt sie sich nicht auf zwei Quadranten, wie der Arkustangens, sondern kann für alle vier Quadranten Ergebnisse liefern. Gerade dieser volle Wertebereich wird für die Winkelanalyse benötigt. Da der berechnete Winkel im Bereich von $-\pi < \omega \leq \pi$ liegen kann. Wobei der negative Wert einem im Uhrzeigersinn abgemessenen Winkel entspricht und ein positives Ergebnis einem gegen den Uhrzeigersinn abgemessenen Winkel

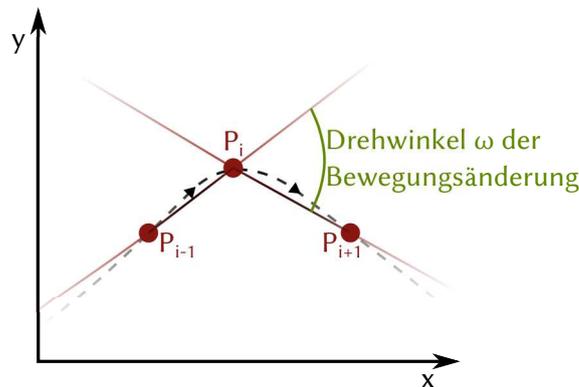


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung der Bewegungsänderung eines Mikroschwimmers mit dem dazugehörigen Winkel ω . In Rot sind die getrackten Punkte, welche mit Geraden verbunden sind, in Schwarz der zurückgelegte Weg und in Grün der gesuchte Winkel.

entspricht. Beide Fälle sind bezogen auf die x-Achse. Der Arkustangens ist im Fall der Berechnung mit *Microsoft Excel*, der Winkel zwischen der x-Achse und dem Punkt, der die Koordinaten $(x; y)$ hat.

Es ist von besonderer Wichtigkeit, die richtigen Vektoren zu verwenden. Denn ansonsten wird nur der Winkel von der Koordinate zur X-Achse betrachtet und nicht der gewünschte Winkel zwischen den Strecken $\overline{P_{i-1}P_i}$ und $\overline{P_iP_{i+1}}$ (vgl. Abbildung 5.2). Zur Bestimmung des richtigen Winkels wird die HESSESche Normalform hinzugezogen. Dazu wird die Normale der jeweiligen Gerade gebildet. In Abbildung 5.3 ist dies an einem Beispiel gezeigt, dabei ist H_1 der Punkt zur Normalen zur Strecke $\overline{P_{i-1}P_i}$ und H_2 entsprechend zur Strecke $\overline{P_iP_{i+1}}$. Zur Berechnung folgt daraus für die Koordinaten von H_1 $x_1 = x_i - x_{i-1}$ und $y_1 = y_i - y_{i-1}$ und entsprechend für H_2 $x_2 = x_{i+1} - x_i$ und $y_2 = y_{i+1} - y_i$. Um nun den benötigten Winkel zu Berechnen, muss der Winkel auf die x-Achse projiziert werden, da das verwendete Programm den Winkel immer auf diese bezieht. Dieser Punkt, in Abbildung 5.3 als WP bezeichnet, berechnet sich wie folgt: $x = (x_i \cdot x_{i+1} + y_i \cdot y_{i+1})$ und $y = (x_i \cdot y_{i+1} - x_{i+1} \cdot y_i)$.

In dem Beispiel aus Abbildung 5.3 wird deutlich, dass der gesuchte Drehwinkel ω 45° beträgt und es sich um eine Rechtskurve handelt. Dieser Winkel im Uhrzeiger gemessen entspricht somit -45° . Nach der Berechnung mit den beiden Hilfspunkten H_1 und H_2 folgt der Punkt WP, welcher mit seinen Koordinaten für die Berechnung von ARCTAN2 dient. Nach der Berechnung folgt, dass WP einen Winkel ω' zur x-Achse von -45° hat. Somit kann auf diese Weise der Drehwinkel ω bestimmt werden.

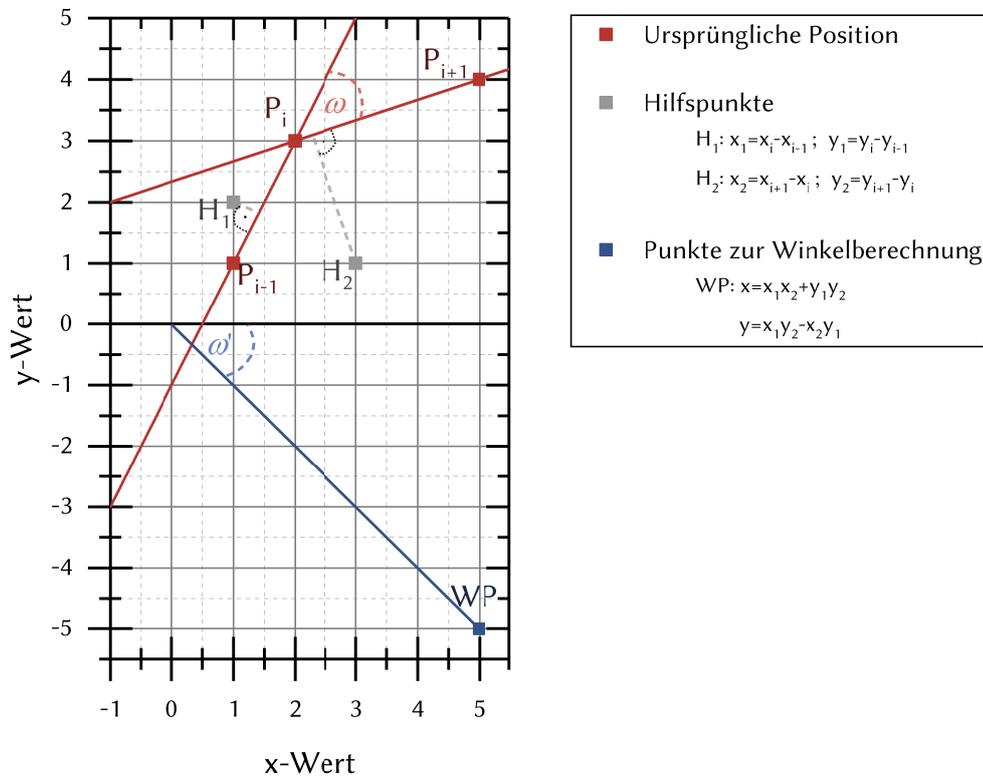


Abbildung 5.3.: Beispiel einer Berechnung eines Drehwinkels ω . In Rot sind drei getrackte Punkte zu sehen, in Grau sind die Hilfspunkte H_1 und H_2 und in Blau der benötigte Punkt zur Berechnung des Winkels.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse kann nun statistisch ermittelt werden, sowohl wie häufig Drehrichtungsänderungen sind (Bewegungen im oder gegen den Uhrzeiger durch die Mikroschwimmer ausgeführt werden), als auch wie häufig Richtungsänderungen sind.

5.3.2. Tracking vieler Mikroschwimmer

Durch die Tracking-Analyse mit *ImageJ* wird bei jedem Punkt die Bewegungsbahn rekonstruiert, indem ihm eine Identität in der Form einer Spur zugewiesen wird. Diese Spuren sind die gesuchten Trajektorien. Neben dem x-, y-, z-, t-Koordinaten-Array kann *TrackMate* numerische Merkmale für jeden Punkt berechnen, um daraus unter anderem die geschätzte Ausrichtung für jeden Punkt zu berechnen. Doch trotzdem ist das Tracking vieler Mikroschwimmer deutlich schwieriger. Denn durch die Annäherung der Mikroschwim-

mer kann es zur Vermischung der Trajektorien kommen.

Ein Faktor der beim Tracking eingestellt werden muss, ist der räumliche Abstand, in dem zwischen den Einzelbildern nach Mikroschwimmern gesucht wird und die Position verglichen wird, so dass diese miteinander verknüpft und zu einer Trajektorie zusammen gestellt werden. Das Problem ist, dass die hier vorgestellten Mikroschwimmer sehr schnell sind, daher muss der Abstand relativ groß gewählt werden. Das hat zur Folge, dass wenn der Abstand d zwischen zwei unterschiedlichen Mikroschwimmern kleiner ist, als zwischen den gleichen Mikroschwimmern zwischen zwei Zeitpunkten, kommt es zu einer falschen Trajektorie. Es gilt:

- $d(S_1(t_1), S_2(t_1)) \ll d(S_1(t_1), S_1(t_2)) \Rightarrow$ Sprung der Trajektorien
 - führt zu Wechsel der Trajektorien: „ S_1 wird zu $S_2 \wedge S_2$ wird zu S_1 “
- $d(S_1(t_1), S_2(t_1)) \gg d(S_1(t_1), S_1(t_2)) \Rightarrow$ keine Änderung der Trajektorien
 - Trajektorien ändern sich nicht: „ $S_1 = S_1 \wedge S_2 = S_2$ “

Dieses Problem ist beispielhaft in Abbildung 5.4 skizziert. Schwimmer 1 S_1 ist der blaue Schwimmer mit der entsprechenden Trajektorie. Dieser nähert sich Schwimmer 2 S_2 sehr nah an. Dies ist näher, als der Abstand zur Position des Schwimmers zum nächsten Zeitpunkt t_2 . Die zukünftigen Mikroschwimmer sind blasser dargestellt. Da der Abstand zwischen S_1 und S_2 deutlich kleiner ist, als zu ihren zukünftigen Positionen, tauschen die Trajektorien ihre Zugehörigkeit. Das bedeutet, dass S_1 seine Bahn laut den getrackten Daten nach unten folgt, obwohl sich in der Realität S_1 nach oben links bewegt. Doch durch den Tausch wird diese Bahn nun S_2 zugeordnet. Dies passiert aber nur bei großen Unterschieden in den jeweiligen Abständen, da dies sonst durch die internen Berechnungen von *TrackMate* verhindert wird. Das hat zur Folge, dass bei vielen Mikroschwimmern keine exakte Bestimmung der Trajektorien möglich ist. Allerdings können die Tracking Messungen weiterhin durchgeführt werden, denn die Bestimmung aller Positionen ist weiterhin möglich, sowie die Messung der Geschwindigkeiten. Diese werden über alle Schwimmer gemittelt, da die Zuordnung zu einzelnen Schwimmern nicht möglich ist und auf diese Weise die Artefakte des Sprungs nicht signifikant sind. Allerdings müssen diese Messungen und die Spotsuche automatisch stattfinden.^A

^ADenn das semi-manuelle Tracking ist bei vielen Mikroschwimmern nicht mehr möglich, da es bei den Sprüngen komplett abbricht. Die Ergebnisse werden dadurch nicht beeinflusst, doch soll erwähnt werden, dass das automatische Tracken anfälliger für Fehler und schwieriger einzustellen ist.

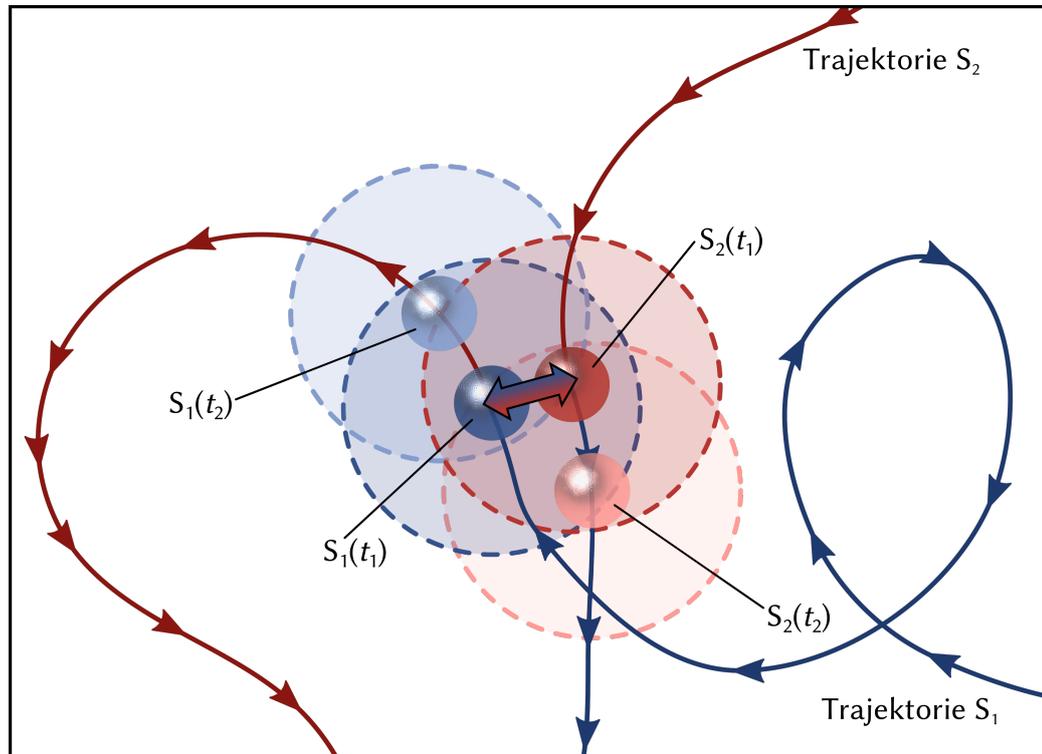


Abbildung 5.4.: Schematische Darstellung des Trackings zwei Mikroschwimmer (S₁ in Blau und S₂ in Rot) mit gegenseitiger Annäherung und dem Beobachtungsbereich des jeweiligen Mikroschwimmers der beim Tracking genutzt wird (gekennzeichnet durch gestrichelte Linie und heller eingefärbter Fläche); die Mikroschwimmer zum späteren Zeitpunkt t_2 sind heller dargestellt.

Da aus dem Tracking nur Positionen und keine zugehörigen Trajektorien ermitteln werden können, soll hier mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gearbeitet werden. Die Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Mikroschwimmer über einen definierten Zeitraum Δt erfolgt mit einer Kerndichteschätzung.^B

Eine Möglichkeit dieses Problem zu beheben, wäre es, die Bildrate zu erhöhen, dadurch ist die Strecke des Mikroschwimmers zwischen zwei Bildern kleiner, so dass der Abstand zwischen zwei unterschiedlichen Mikroschwimmern nicht problematisch werden sollte.

^BDie Kerndichteschätzung ist ein statistisches Verfahren zur Schätzung der Wahrscheinlichkeitsverteilung (hier: Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Sie kann als Weiterentwicklung des Histogramms gesehen werden, da sie ein stetiges Verfahren ist und kein Diskretes wie das Histogramm. Die Kerndichteschätzung eignet sich besonders zur Darstellung größerer Datenmengen. Zur Glättung der Wahrscheinlichkeitsdichte und damit besseren Übersicht, wurde die Kern-dichteschätzung unter Anwendung der SILVERMANSchen Daumenregel durchgeführt.^[102]

Doch dies birgt weitere Schwierigkeiten, welche in Abschnitt 6.2.1 genauer diskutiert werden.

5.4. Ausströmrate des Polyethylenglycols

Die Kapselherstellung zur Bestimmung der Ausströmrate erfolgte analog zu Abschnitt 5.2. Es wurde jeweils Alginat-PEG 300- sowie eine reine Alginat-Matrixkapsel hergestellt. Die Lösungen wurden anschließend mit Hilfe einer Mehrfachpipette ($V = 20 \mu\text{L}$), manuell in 200 mL der CaCl_2 -Vernetzer Lösung getropft. Somit wurden für jeder Messung jeweils 10 Matrixkapseln gleichzeitig hergestellt und gemessen.

Nach einer definierten Vernetzungszeit, die zwischen 30 Sekunden und 40 Minuten lag, wurden die Matrixkapseln von der CaCl_2 -Lösung separiert. Das anschließende Waschen der Matrixkapseln, diente der schnellen Beendigung weiterer Vernetzung und erfolgte mit 100 mL bidestilliertem H_2O . Für jede Zeit wurde die Herstellung und anschließende Messung mindestens fünfmal wiederholt. Somit wurden für jede Zeitmessung insgesamt 50 Kapseln untersucht. Zur exakten Gewichtsbestimmung war es nötig, dass jegliches Wasser aus dem Hydrogel entfernt wird. Dies geschah sowohl durch eine Gefriertrocknung, als auch durch eine Trocknung bei 70°C im Trockenschrank, welche beide über Nacht durchgeführt wurden.

Die Ausströmrate des Polyethylenglycols aus den Matrixkapseln wurde mittels der relativen Massenabnahme bestimmt. Als Referenzsystem dienten reine Alginatkapseln ohne PEG 300. Des Weiteren fanden die Messungen in unterschiedlichen Schalen mit verschiedenen Durchmessern statt. Die Durchmesser dieser Gefäße betragen hierbei 140 mm und 240 mm.

5.5. Particle Image Velocimetry

Particle Image Velocimetry (PIV) ist ein berührungsloses optisches Verfahren zur Bestimmung von Geschwindigkeitsfeldern in der Strömungsmechanik. In kurzem zeitlichen Abstand werden Partikel im Fluid fotografiert. Aus den Partikelpositionen auf den Bildern kann die Bewegungsrichtung und -geschwindigkeit näherungsweise gemittelt werden.

Einem zu untersuchenden Fluid werden kleine Partikel zugesetzt, die sogenannten Tracer-Partikel. Die Dichte der Partikel sollte ähnlich der Dichte des zu untersuchenden Fluids gewählt werden. Ein zu einer Ebene aufgeweiteter Laserstrahl beleuchtet in einer Flüssigkeit planar die Partikel pulsierend. Während eines Pulses werden in kurzem Abstand

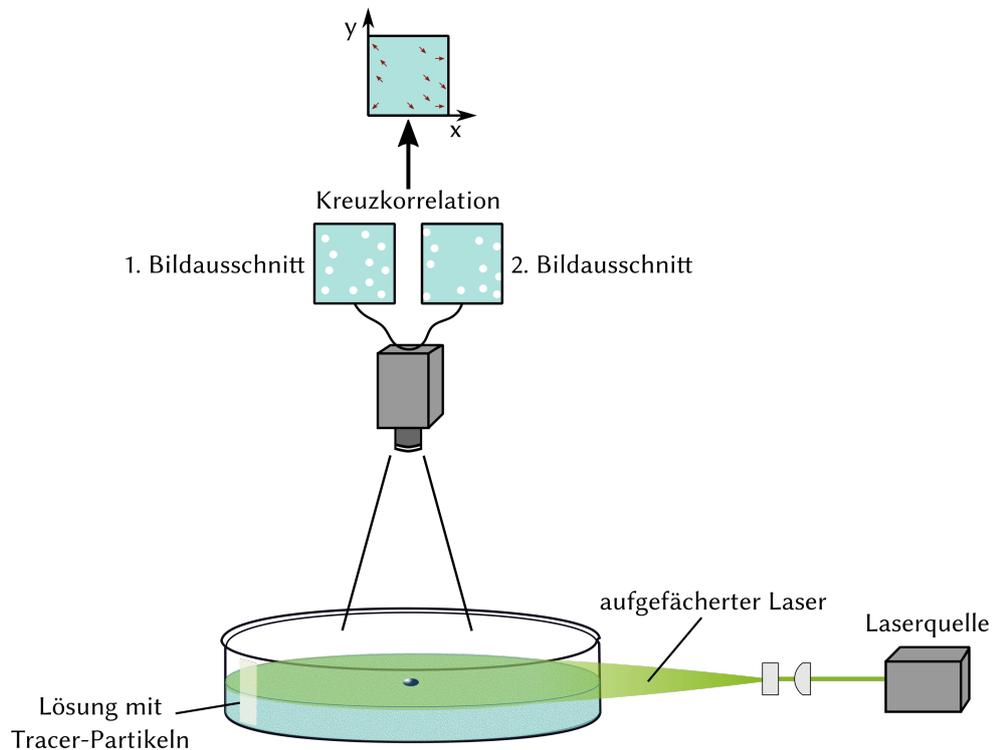


Abbildung 5.5.: Vereinfachter Aufbau der PIV-Apparatur mit Messgefäß.

zwei Bilder geschossen. Meist werden hierzu zwei CCD-Chips einer Kamera verwendet. Der zeitliche Abstand zwischen den Bildern muss an die Hauptströmungsgeschwindigkeit angepasst werden. Je schneller die Strömung ist, umso kürzer muss der Abstand gewählt werden. Die Partikel bewegen sich in der Zeit zwischen den beiden Bildern mit der lokalen Strömungsgeschwindigkeit. Das von den Partikeln reflektierte Licht der beiden Pulse wird mit einem Objektiv auf den CCD-Sensor einer Kamera abgebildet und anschließend digital weiterverarbeitet (vgl. Abbildung 5.5).

Die Arbeitsgruppe Strömungsmechanik von Prof. Dr.-Ing. EHRHARD an der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen der TU Dortmund beschäftigt sich mit der Entwicklung laseroptischer Messmethoden zur Untersuchung verschiedener Strömungen und stellten mir freundlicherweise ihre Geräte für die Messungen zur Verfügung.

Für die Messungen mussten keine besonderen experimentellen Vorbereitungen getroffen werden. Es wurde das Referenzsystem vermessen. Die einzige Besonderheit lag in der Zugabe an Polymethacrylat-Tracerpartikeln mit einer Größe von 30 nm bis 50 nm,

auf diese wird genauer in Abschnitt 6.1.3 eingegangen.

5.6. Tensiometrie

Die Bestimmung der Oberflächenspannung, beziehungsweise der Grenzflächenspannung zwischen zwei verschiedenen Phasen, ist auf verschiedene Weisen möglich. Sie unterscheiden sich in dynamische und statische Messmethoden. Die statische Grenzflächenspannung ist der zeitunabhängige Wert der Grenzflächenspannung im thermodynamischen Gleichgewicht, im Gegensatz zur Dynamischen, die auf ein bestimmtes Grenzflächenalter bezogen ist. Somit kann sich die dynamische Grenzflächenspannung bei Flüssigkeiten mit oberflächenaktiven Substanzen (Tensiden) vom Gleichgewichtswert unterscheiden.

Bei einem dynamischen Tensiometer (z. B. Tropfenvolumen-Tensiometer oder Blasen-drucktensiometer) verändert sich die Größe der Grenzfläche während der Messung. Bei hinreichend langsamer Veränderung, wird neben den zeitabhängigen Werten ein Gleichgewichtswert gemessen. Ebenso kann bei statischen Methoden, bei denen sich die Grenzflächengröße nicht ändert (z. B. WILHELMY-Plattenmethode), der zeitliche Verlauf der Einstellung des Gleichgewichts verfolgt werden.

5.6.1. Pendant-Drop-Methode

Die Methode des hängenden Tropfens basiert auf der Messung eines an einer Kanüle hängenden Tropfens (engl. *pendant drop*). Dieser ist umgeben von einer flüssigen oder gasförmigen Phase. Seine Form resultiert aus der Wechselbeziehung zwischen Grenzflächenspannung und Schwerkraft. Wobei die Grenzflächenspannung bewirkt, dass der Tropfen eine möglichst kleine Oberfläche und eine sphärische Kontur anstrebt, während die Gravitation eine Streckung des Tropfens bewirkt. Mittels Tropfenkonturanalyse wird aus dem Schattenbild eines hängenden Tropfens die Grenzflächenspannung berechnet.

Mittels dem Kontaktwinkel- und Tropfenkonturmessgerät OCA 15 der Firma *Dataphysics* und der passenden OCA Software (Version 4.5.14 Build 1064) wurden alle Oberflächenspannungen dieser Arbeit gemessen. Eine Zeichnung dieses Geräts ist in Abbildung 5.6 gezeigt.

Über eine Injektionsspritze wird ein Tropfen gebildet. Dieser wird von einer Lichtquelle zur besseren Konturenerkennung beleuchtet und von einer CCD-Kamera erfasst. Die Kamera erreicht eine Bildrate von bis zu 360 Hz und ist mit einem Computer verbunden. Auf diesem findet dann mit Hilfe der OCA Software die Auswertung statt. Sie liefert direkt die Oberflächenspannung nach YOUNG und LAPLACE (Formel 5.1).^[103]

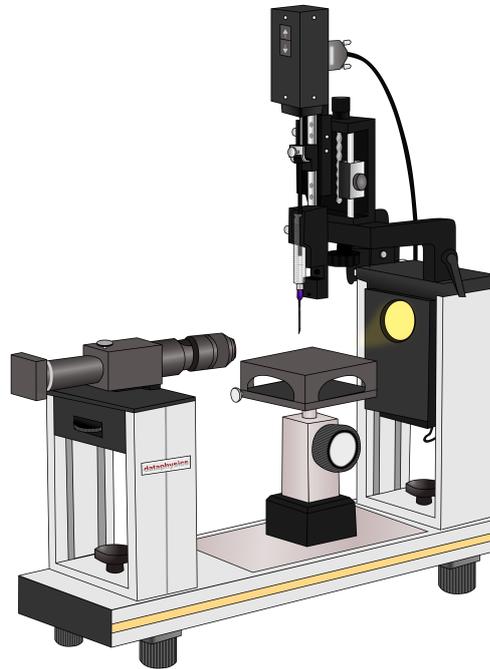


Abbildung 5.6.: Skizzierter Aufbau des Kontaktwinkel- und Tropfenkonturmessgerät OCA 20 der Firma *Dataphysics*, auch Pendant-Drop-Tensiometers.

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.1)$$

Diese Gleichung beschreibt den Differenzdruck zwischen der Innen- und Außenseite einer gekrümmten Oberfläche, sowie den Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz Δp , den Krümmungsradien der Oberfläche R_1 und R_2 und der Grenzflächenspannung σ (vgl. Abbildung 5.7). Dieser Grad der Abweichung von der Kugelform gibt das Verhältnis zwischen der Gewichtskraft des Tropfens und dessen Oberflächenspannung wieder. Bei bekannter Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen (dem Tropfen und der umgebenden Phase), kann die Oberflächenspannung aus der Tropfenform berechnet werden. In dieser Arbeit wurde die Methode statisch angewendet. Unter hydrostatischen Gleichgewichtsbedingungen hat die achsensymmetrische Tropfenkontur in z-Richtung ihre Symmetrieachse.

Die einzelnen zu vermessenden Substanzen und deren Konzentrationen sind an der ent-

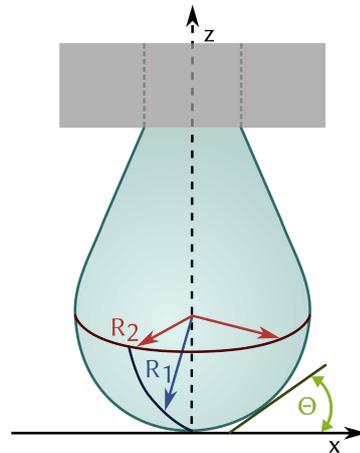


Abbildung 5.7.: Schematische Darstellung eines Tropfen mit den eingezeichneten Krümmungsradien der Oberfläche R_1 und R_2 und der Steigung Θ .

sprechenden Stelle direkt in den jeweiligen Abschnitten vermerkt.

5.6.2. Vertikalplattenmethode nach WILHELMY

Eine der gebräuchlichsten Methoden zur Messung der Oberflächenspannung, sowie der Grenzflächenspannung, ist die WILHELMY-Platten-Methode. Eine WILHELMY-Platte ist eine dünne, meist rechteckige Platte mit wenigen Zentimetern Länge und Höhe (siehe Abbildung 5.8). Häufig ist die Platte aus Iridium-Platin oder Papier. Dieses Material wird aus Gründen einer guten Benetzbarkeit beim Kontakt mit einer Flüssigkeit gewählt. Die Form der Lamelle, die durch die Benetzung entsteht, ist durch die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt. Die Messungen wurden mit dem Tensiometer DCAT11 der Firma *Dataphysics* (Abbildung 5.9) durchgeführt.

Auf die senkrecht aufgehängte Platte wirkt durch flüssige Oberfläche, welche die Platte berührt, eine Kraft F , die nach der WILHELMY-Gleichung mit der Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung σ sowie mit dem Kontaktwinkel Θ korreliert (Formel 5.2) Die benetzte Länge L der Platte entspricht dabei ihrem Umfang. Die Mikrofilmwaage dient dabei zur Messung der Kraft F .

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \Theta} \quad (5.2)$$

Bei vollständiger Benetzung der WILHELMY-Platte (Kontaktwinkel 0°), vereinfacht sich die Gleichung, da $\cos(0^\circ) = 1$ gilt. Dadurch wird eine direkte Ermittlung der Oberflächenspannung aus den Plattendimensionen und der gemessenen Gewichtskraft ermöglicht.

Die einzelnen zu vermessenden Substanzen und deren Konzentrationen, sowie die jeweiligen Versuchsbedingungen sind an der entsprechenden Stelle direkt in den jeweiligen Abschnitten vermerkt. Gemessen werden in dieser Arbeit sowohl Oberflächenspannungen als auch Oberflächenspannungsdifferenzen. Für die Messung der Oberflächenspannung wird ein zylindrisches Gefäß mit der zu prüfenden Substanz befüllt und mit der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY wie oben beschrieben gemessen. Mit dieser Methode wurde auch die Oberflächenspannungsdifferenz vermessen. Dies ist besonders interessant für die nicht-invasive Erforschung des Antriebsmechanismus. Dazu wird 25 mL einer Flüssigkeit (bidestilliertes Wasser oder Vernetzlerlösung) in ein zylindrisches Gefäß ($d = 7,92$ cm) gegeben. Zu dieser wurden immer $10 \mu\text{L}$ der zu untersuchenden Substanz oder Mikroschwimmer gegeben und gemessen.

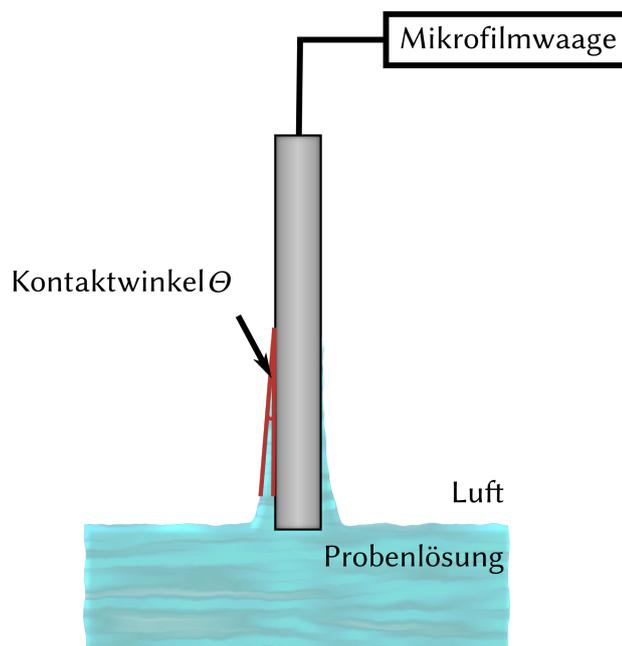


Abbildung 5.8.: Schematische und vereinfachte Darstellung der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY.

5.7. Rheologische Messungen

5.7.1. Squeezing-Capsule-Methode

5.7.1.1. Messgerät

Die mechanische Stabilität der nach Abschnitt 5.7.1 hergestellten Vollbeads wurde mit dem Tensiometer DCAT11 der Firma *Dataphysics* (Abbildung 5.9) mittels der Squeezing-Capsule-Methode gemessen. Bei diesem Verfahren wird die Kapsel in ein Platte-Platte-System auf der unteren Platte zentral platziert. Diese bewegt sich mit einer über eine Software definierten Geschwindigkeit auf die obere Platte zu, welche an eine sensible Feinwaage gekoppelt ist. Die Messung beginnt bei Berührung der oberen Platte mit der Oberfläche der Vollkapsel, anschließend wird die Kapsel bis zu einer definierten Kompressionstiefe τ gequetscht. Dies erfolgt durch das Heraufführen des unteren Stempels und hat eine zunehmende Quetschung des Beads zur Folge. Das für die Deformation der Kapsel benötigte Gewicht wird im Verhältnis zur bewegten Strecke gemessen und in Form einer Gewichtskompressionskurve aufgenommen.



Abbildung 5.9.: Kontaktwinkelmessgerät und Tensiometer DCAT11 der Firma Dataphysics.

5.7.1.2. Probenpräparation und Durchführung

Die für die Herstellung der Vollkapseln benötigten Lösungen wurden jeweils frisch angesetzt und für 30 min gerührt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Die Vollkapseln

wurden anschließend durch ein manuelles Eintropfen der wässrigen AlginateLösung in die wässrige Vernetzerlösung hergestellt. Die Vernetzerlösung wurde während der Herstellung der Beads gerührt, sodass sich aufgrund der resultierenden Strömung ein Vortex ausgebildet hatte (Abbildung 5.10). In diesem Strudel wurde die Lösung des Natriumalginats aus einer Höhe von etwa 2 cm in den Wirbel getropft, um eine möglichst sphärische Kapsel form zu erhalten.

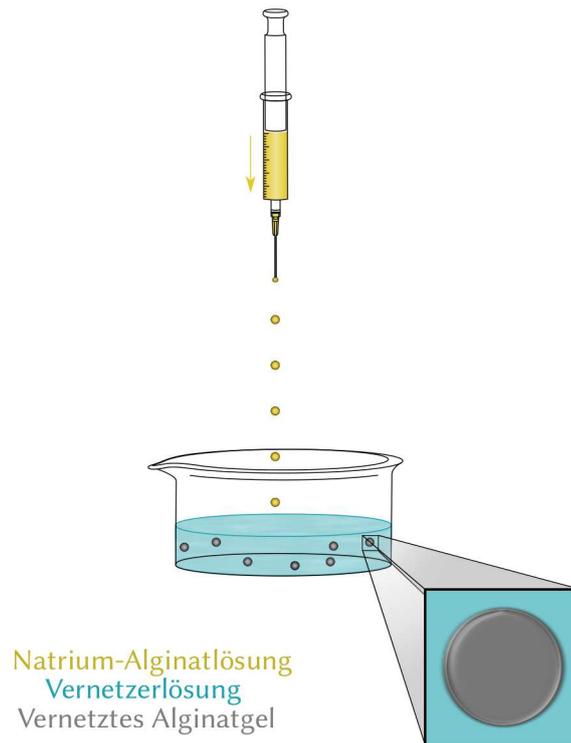


Abbildung 5.10.: Schematische Darstellung der Herstellung einer Alginate-Vollkapsel.

Anschließend wurden die Beads von der Vernetzerlösung abgetrennt. Um ein Austrocknen der Vollkapseln zu vermeiden, wurden sie darauffolgend in einer polyethylenglycolhaltigen, wässrigen Lösung der entsprechenden PEG-Konzentration gelagert.

5.7.1.3. Auswertung der Kompressionstests

Der Mechanismus der Kompression einer linear elastischen Kugel zwischen zwei flachen, starren Platten wurde für den Fall geringer Deformationen von HEINRICH HERTZ im Jahre 1882 modelliert.^[104] Die analytische Lösung dieser Theorie von HERTZ stellt eine Bezie-

hung zwischen der Kraft F und der Verschiebung H her, welche in Formel 5.3 dargestellt ist (vgl. auch Abbildung 5.11).

$$F = \frac{4R^{\frac{1}{2}}}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \left(\frac{H}{2}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{4R^{\frac{1}{2}}}{3} E^* \left(\frac{H}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.3)$$

Dabei ist F die äußere Kraft, R der Anfangsradius, E der Elastizitätsmodul des Materials und ν dessen Poissonzahl, H die Verschiebung und E^* der reduzierte Elastizitätsmodul. Formel 5.3 wurde anschließend zu Formel 5.4 vereinfacht um als Fitformel zu dienen.

$$y = K \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{mit} \quad K = \frac{4R^{\frac{1}{2}}}{3} E^* \quad (5.4)$$

Durch Umstellen der Gleichung 5.4 lässt sich der reduzierte Elastizitätsmodul E^* berechnen ($E^* = \frac{3}{4} \cdot K \cdot R^{-\frac{1}{2}}$).

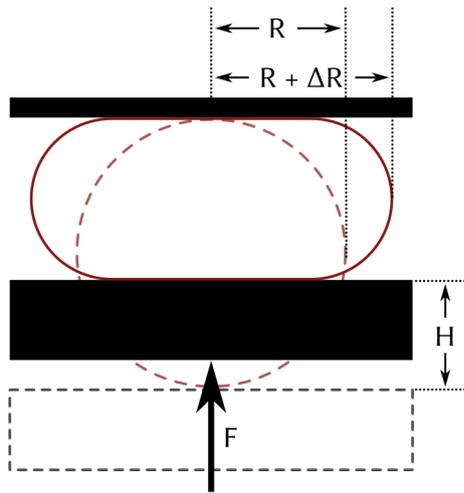


Abbildung 5.11.: Vereinfachte Darstellung des Kompressionsvorgangs mit gekennzeichneten Parametern für die Berechnung nach Gleichung 5.3.

Im Folgenden wird das Vorgehen bei der Auswertung der Messergebnisse des Tensiometers erläutert, bezogen auf Abbildung 5.12. Zunächst erfolgt eine Auftragung der gemessenen Ergebnisse des Tensiometers in Form einer Gewichts-Kompressionskurve sowie die Bildung einer Mittelwertskurve der gemessenen Kapseln. Die resultierende Gewichts-Kompressionskurve wird mittels der Erdbeschleunigung ($9,81 \text{ m s}^{-2}$) in eine Kraft-Kompressionskurve überführt (Abbildung 5.12A). Das lokale Minimum des Kraft-Kompressi-

onsgraph muss ermittelt werden, da es als Startpunkt der Messung gilt. Bei den vorherigen Werten, handelt es sich um Artefakte durch die Wasserschicht, die sich trotz Abtrocknen um den Alginatbead bildet. Deshalb wird dieser Minimalstelle der Wert 0 zugeordnet und die darauffolgenden Werte darauf bezogen, da der ursprüngliche Wert ebenfalls durch die Wasserschicht zu stärkeren Kräften verschoben ist. Die durch diese Operationen erhaltene Kraft-Kompressionskurve wird durch Gleichung 5.4 angefitet (Abbildung 5.12A). Mit Hilfe der erhaltenen Werte für K wurde der reduzierte Elastizitätsmodul E^* berechnet, welches als Vergleichswert in den verschiedenen Messreihen genutzt wird.

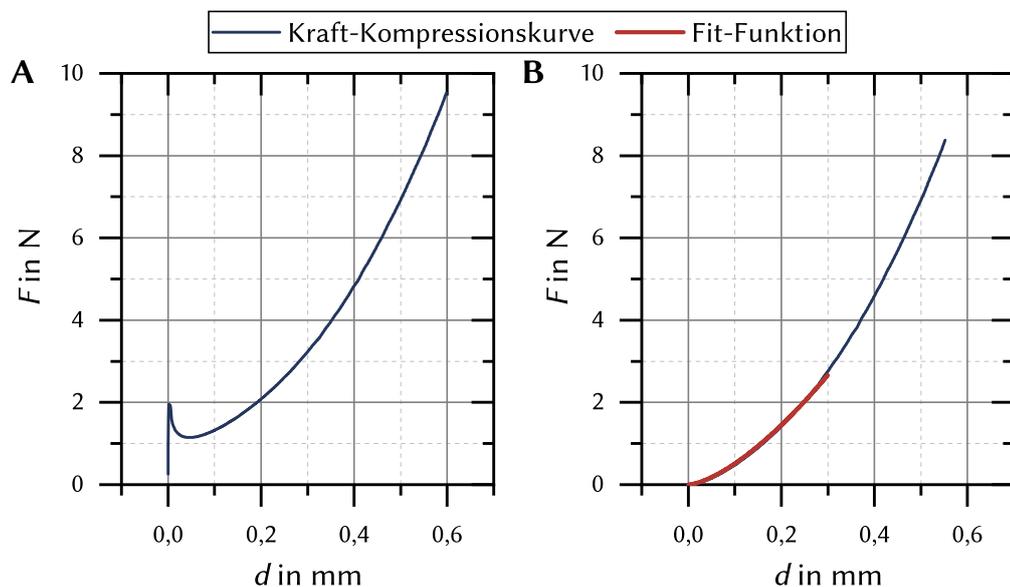


Abbildung 5.12.: **A:** Resultierende Kraftkompressionskurve durch Umrechnung der gemessenen Gewichts-Kompressionskurve. **B:** Die durch diese Operationen erhaltene Kraftkompressionskurve mit Fit-Funktion in Rot.

5.7.2. Rheologische Messungen

5.7.2.1. Gelscheibenpräparation

Zur Messung der rheologischen Eigenschaften wurden homogene Alginat-Gelscheiben hergestellt. Aufgrund der spontanen Gelierung von CaCl_2 mit Natriumalginat ist es notwendig auf Vernetzer zurückzugreifen, die eine gesteuerte Vernetzung ermöglichen, wie beispielsweise CaCO_3 . Dieser Vernetzer wird im ersten Schritt in 50 mL Wasser suspendiert. In einem weiteren Gefäß wurden Alginat und PEG eingewogen und auf 50 g mit

Wasser aufgefüllt und gemischt. Diese Lösungen wurden unter intensivem Rühren vereint. Der Gesamtmassenanteil von Alginat betrug jeweils 0,5%. Der Massenanteil von PEG 300 betrug 0; 2,5; 5; 7,5 und 10%. Calciumcarbonat wurde in Stoffmengenkonzentrationen von 14 mmol L^{-1} eingesetzt. D-(+)-Glucono-1,5-lacton, auch Gluco- δ -lacton (GDL) wurde in einem molaren Verhältnis von 2:1 zum Calcium eingesetzt. Im 2. Schritt erfolgt eine gestreute Gelbildung, initiiert durch GDL. Diese schwache Säure setzt die Calciumionen langsam frei und ermöglicht somit eine homogene Gelbildung des Calciums mit dem Alginat.^[105,106] Nach kurzer Rührzeit wurden 2 mL der Lösung auf die Platte des Rheometers gegeben, um den Gelpunkt zu bestimmen. Die Gelbildung erfolgt aufgrund der gewählten Konzentrationen innerhalb von 16 bis 24 h. Um einheitliche Gelscheiben zu erhalten, wurden jeweils 2 mL der anfangs noch flüssigen Lösung in runde Teflongefäße zur Gelierung gefüllt. Die so hergestellten Gelscheiben wiesen Durchmesser von etwa 25 mm und Schichtdicken von rund 2 mm auf. Mit diesen Gelen erfolgten die Frequenz- und Deformationstests. Abbildung 5.13 zeigt den schematischen Versuchsaufbau.

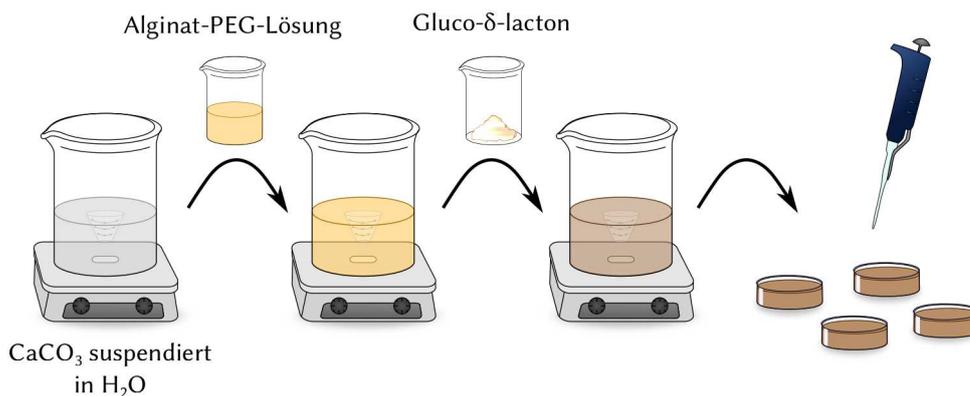


Abbildung 5.13.: Schematische Darstellung der Herstellung von homogenen Alginat Gelen.

Da an den Alginatgelen schnell Wasser austritt musste eine ausreichende Haftung der Gelscheiben an den Platten gewährleistet werden. Denn nur so kann eine reproduzierbare Kraftübertragung sichergestellt werden. Dafür wurde Parafilm verwendet, da diese durch seine gummierte Struktur mehr Reibung bietet, wasserfest ist, aber weiterhin glatt ist, so dass das Gel nicht beschädigt wird. Die Messung auf den unpräparierten Messplatten führte zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Durch das Präparieren ist es möglich Ergebnisse zu messen, die vergleichbar sind, sofern die Gele auf die gleiche Art und Weise untersucht wurden. Daher können die erhaltenen Ergebnisse der Messungen dieser Arbeit

auch gegenüber gestellt werden.

Die eingestellten Parameter (Frequenz ω und Amplitude γ) sind direkt bei den jeweiligen Ergebnissen zu finden. Die Temperatur betrug bei den Messungen 21 °C.

5.7.2.2. Versuchsaufbau

Die rheologischen Messungen wurden mit dem Rheometer Rheometrics Fluid Spectrometer (RFS II) durchgeführt. Es wurde ein Platte-Platte-Aufbau mit einem Messstempel, der einen Durchmesser von 25 mm besaß, verwendet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 5.14 zu finden.

Die Gelplatten wurden entsprechend des Schemas in Abbildung 5.14 mit demselben Durchmesser $d_p = 2r_p$ hergestellt. Es war darauf zu achten, dass die Dicke bzw. Höhe h_p der Gelplatte deutlich geringer ist als der Durchmesser des Gels ($h_p \ll d_p$). Daher wurden die Gele mit 2 mL Flüssigkeit hergestellt.

Es wurden Zeit-, Frequenz- und Deformationstests durchgeführt, deren Einstellung passend bei den jeweiligen Messergebnissen zusammen mit der Substanz und Konzentration angegeben sind.

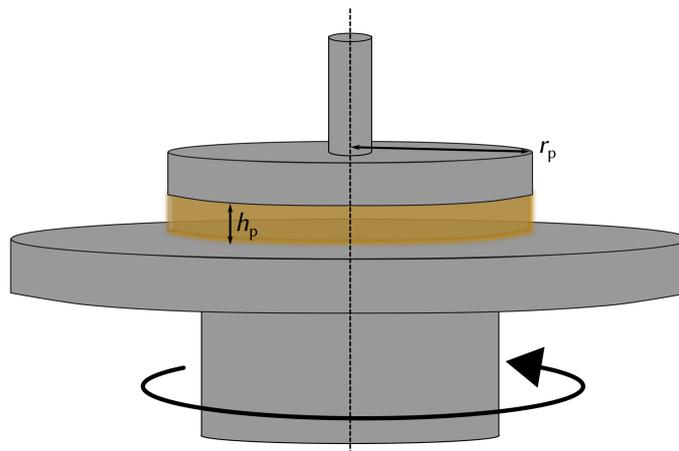


Abbildung 5.14.: Schematischer Platte-Platte-Aufbau eines Gelplattenrheometers.

6. Ergebnisse und Diskussion

Bei dem im folgenden vorgestellten System handelt es sich um einen Mikroschwimmer, der sich aufgrund der MARANGONI-Konvektion bewegt. Es basiert auf der Entdeckung von A. FROIN im Zuge der Masterarbeit im Lehrstuhl für Physikalische Chemie von Prof. REHAGE.^[107] In dieser Arbeit folgt eine deutlich detailliertere Untersuchung der Eigenschaften des Mechanismus und der Einflussparameter. Außerdem wurden die damaligen Untersuchungen mit PEG 350 durchgeführt. In dieser Arbeit wurde als Referenzsystem PEG 300 genutzt, deshalb wurden die Messungen der Masterarbeit wiederholt und sollen nun zusammen mit dem System zunächst kurz vorgestellt werden.

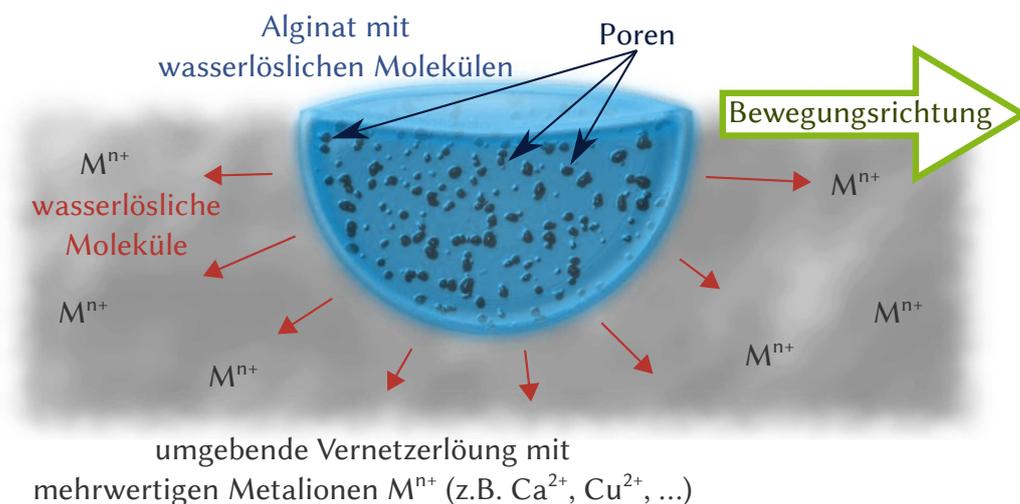


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung eines Mikroschwimmers.

Die schematische Darstellung eines dieser Mikroschwimmer ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Der Mikroschwimmer besteht aus einer Alginatlösung, die mit einem wasserlöslichen Molekül (meist Polyethylenglycol (PEG)) versetzt ist. Wird nun ein Tropfen dieses Gemisches auf die Oberfläche einer Lösung mit mehrwertigen Kationen, wie Ca²⁺, getropft, vernetzt das gelöste Alginat zu einem Gel (vgl. Abschnitt 4.8). Das sich im Inneren befindliche PEG strömt durch das poröse Alginatgel und spreitet auf der Oberfläche.

6. Ergebnisse und Diskussion

Durch das PEG entsteht eine Oberflächenspannungsdifferenz, wodurch sich eine MARANGONI-Strömung bildet, welche der Antrieb ist. Die Strömung bleibt durch die Bewegung und die Wasserlöslichkeit bestehen (dies wird im Verlauf dieser Arbeit weiter erläutert).

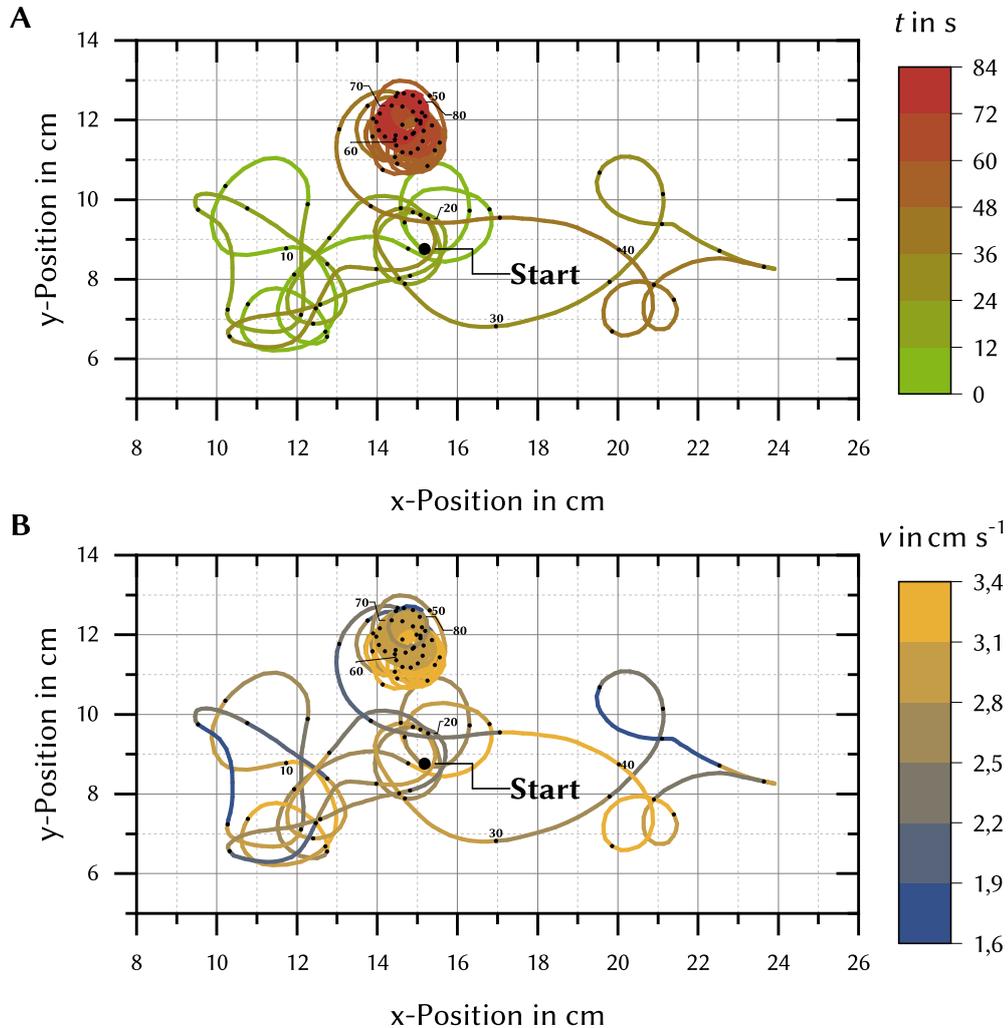


Abbildung 6.2.: Position eines PEG 300-Mikroschwimmers während der Bewegung auf der CaCl_2 -Lösung, es sind einzelne Messpunkte mit Zeitangaben, wie auch die Startpunkte hervorgehoben. **A:** Farbliche Darstellung des zeitlichen Verlaufs von grün nach rot (84 s); **B:** Farbliche Darstellung des Geschwindigkeitsverlaufs von blau ($1,6 \text{ cm s}^{-1}$) nach gelb ($3,6 \text{ cm s}^{-1}$).

Die Analyse der Bewegung und der Geschwindigkeit erfolgte, wie in Abschnitt 5.3 be-

schrieben, mit dem Programm *ImageJ* und der Erweiterung *MTrack2*. Durch dieses konnten die jeweiligen Positionen bestimmt werden, wodurch der Verlauf der Bewegung nachvollzogen werden kann. Diese Bewegung ist näherungsweise kreisförmig, schnell und sehr gleichmäßig. Abrupte Richtungswechsel treten meist nur auf, wenn der Mikroschwimmer gegen die Gefäßwand stößt oder gegen Ende der Bewegung (Abschnitt 6.1.2). Denn in der Endphase ist die Bewegung nicht mehr gleichmäßig, sondern der Mikroschwimmer unterliegt unregelmäßigen Abschnitten von Stillstand und Bewegung. Ein typisches Beispiel dieser Bewegung ist in Abbildung 6.2 als getrackte Trajektorie der ersten 84 s gezeigt.

Abbildung 6.2A zeigt dabei farblich markiert von Grün nach Rot die Zeit der Bewegung und Abbildung 6.2B die Geschwindigkeit von $1,6 \text{ cm s}^{-1}$ (blau) bis $3,4 \text{ cm s}^{-1}$ (gelb). Deutlich wird in beiden Fällen die kreisförmige (besonders ab $\approx 80 \text{ s}$) und geschwungene Bewegung. Bei 44 s ($x \approx 8,5 \text{ cm}$, $y \approx 23,5 \text{ cm}$) stößt der Mikroschwimmer an den Rand des Schwimmgefäßes. Dort kommt es, wie zuvor beschrieben, zu einem Abbremsen der Geschwindigkeit nach dem Zusammenstoß, so dass sich die Geschwindigkeit erst wieder aufbauen muss. Insgesamt ist die gesamte Bewegung im Mittel von sehr gleichmäßiger Geschwindigkeit.

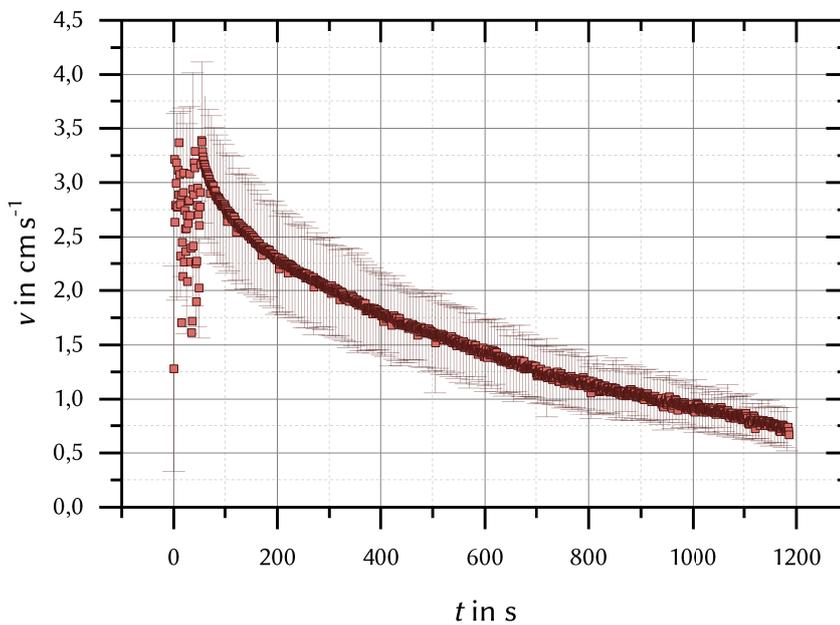


Abbildung 6.3.: Zeitlicher Verlauf der Geschwindigkeit v eines PEG 300-Alginat-Mikroschwimmers.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Gelierung des Alginats Bedingung für das Funktionieren dieses Bewegungsmusters ist. Denn im Laufe der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass Stücke aus festem PEG (bspw. PEG 20000) sich selbstständig auf der Oberfläche bewegen können. Allerdings geschieht dies sehr langsam. Das Alginat dient für kleinere PEG-Moleküle als Matrix. Wodurch ein deutlich schnellerer Antrieb, mit reproduzierbaren Ergebnissen, möglich ist.

Über den gesamten Bewegungsprozess nimmt die Geschwindigkeit allerdings immer weiter ab. Dies ist nicht verwunderlich, da das PEG, welches als Antriebssubstanz dient, im Laufe der Zeit durch Diffusion „verbraucht“ wird. Eine beispielhafte Auftragung der Geschwindigkeit v gegen die Zeit t ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Direkt deutlich wird der abfallende Trend der Geschwindigkeit mit fortlaufender Zeit. Zu Beginn muss sich die Bewegung erst stabilisieren, doch dann fällt die Geschwindigkeit sehr gleichmäßig ab. Auffällig ist auch, dass nur 1200 s aufgetragen sind, obwohl die Bewegung noch nicht zum Erliegen gekommen ist. Das liegt daran, dass aufgrund von technischen Gegebenheiten nur 20 min aufgenommen werden konnten.

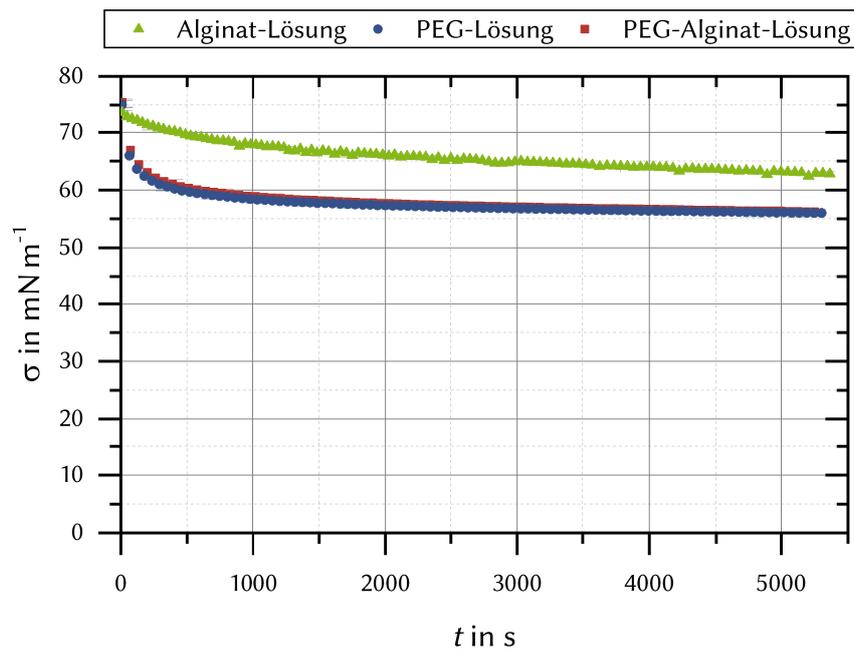


Abbildung 6.4.: Gemessene Oberflächenspannung σ aufgetragen gegen die Zeit t von: Alginatlösung mit $w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$ (\blacktriangle); PEG 300-Lösung mit $w_{\text{PEG 300}} = 5\%$ (\bullet); PEG 300-Alginatlösung mit $w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$ und $w_{\text{PEG 300}} = 5\%$ (\blacksquare).

Durch Messungen der Oberflächenspannung σ mit einer Pendant-Drop-Apparatur können verschiedenen Lösung bezüglich ihrer Oberflächenspannung unterschieden werden. In Abbildung 6.4 ist ein Vergleich zwischen der Alginatlösung mit $w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$, der PEG 300-Lösung mit $w_{\text{PEG 300}} = 5\%$ und der Mischung aus beiden der PEG 300-Alginatlösung mit $w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$ und $w_{\text{PEG 300}} = 5\%$ aufgetragen. Alle Oberflächenspannungen liegen deutlich unterhalb der von Wasser ($72,8 \text{ mN m}^{-1}$). Die Oberflächenspannung der Alginatlösung sinkt stetig im Messbereich auf einen Wert von ungefähr 63 mN m^{-1} ab. Bei den gemessenen Oberflächenspannungen der Lösungen mit PEG 300, zeigen die jeweiligen Kurven eine fallende Tendenz. Besonders innerhalb der ersten 500 s fallen der Messwerte von über 70 mN m^{-1} auf etwa 55 mN m^{-1} ab und bilden dort ein Plateau aus. Dadurch wird deutlich, dass bei Zugabe von PEG zu einer Alginatlösung die gemessene Oberflächenspannung vom PEG dominiert wird.

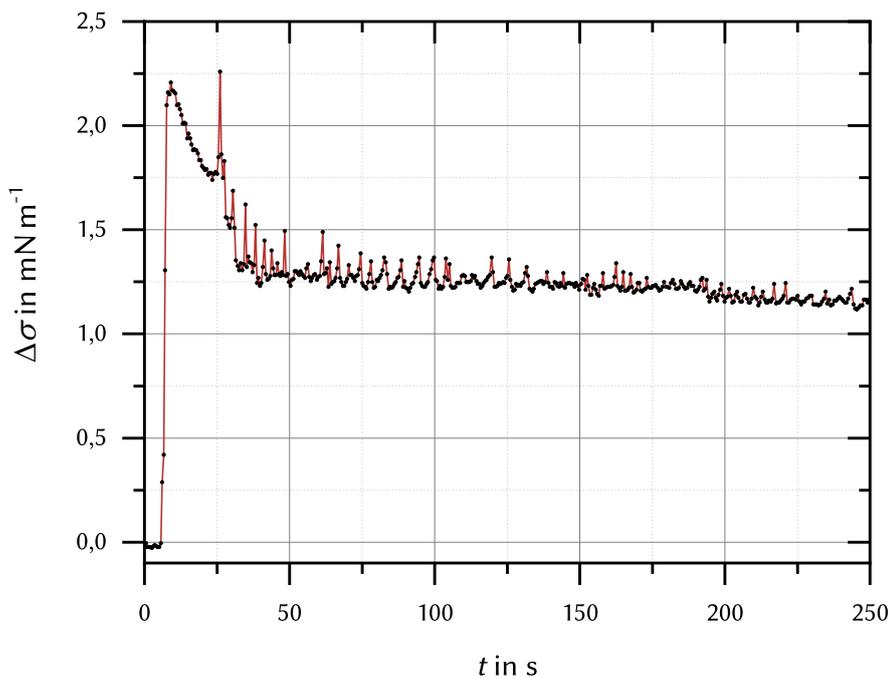


Abbildung 6.5.: Gemessene mittlere Oberflächenspannungsdifferenz $\Delta\sigma$ gegen die Zeit t von $10 \mu\text{L}$ 5 Gew.-% PEG 300-Lösung in 25 mL Vernetzer-Lösung ($w_{\text{CaCl}_2} = 0,5\%$).

Weiterhin wurden verschiedenste Messungen mit einer nicht invasiven Methode, der

WILHELMY-Filmwaage, durchgeführt. Ein Ausschnitt einer Messung ist in Abbildung 6.5 dargestellt, welche die Oberflächenspannungsdifferenz $\Delta\sigma$ im Verlauf eines Schwimmvorgangs zeigt. Dazu wurde eine PEG 300-Alginatlösung auf eine CaCl_2 -Vernetzerlösung getropft. Anhand der Messergebnisse ist zu erkennen, dass jedes Mal, wenn sich der Mikroschwimmer der Mikrofilmwaage nähert, die gemessene Oberflächenspannungsdifferenz ansteigt. Dies zeigt, dass dort PEG 300 aus dem Mikroschwimmer auf die Oberfläche ausströmt und dieses Messergebnis auslöst, da der Schwimmer sich zu dieser Zeit nahe der Filmwaage befindet. Das Absinken der Kurve nach dem Ausschlag, beschreibt die Kombination aus der voranschreitenden Diffusion der ausgetretenen PEG-Moleküle in die Vernetzerlösung und wie weit der Mikroschwimmer räumlich vom Messgerät entfernt ist.

Diese Messmethode ist jedoch schwierig in der Handhabbarkeit. Die Tropfenabgabe erfolgt manuell, wodurch es immer zu kleinen Schwankungen in der Abtropfhöhe und Position relativ zur WILHELMY-Waage kam. Diese Position kann auch nicht genau bestimmt werden, da ein Teil der freien Fläche durch das Messgerät bedeckt ist. Dadurch ist das Videotracking nicht möglich. Trotz dieser Schwierigkeiten, zeigt sich, dass das ausströmende PEG einen Einfluss auf die Oberflächenspannung hat.

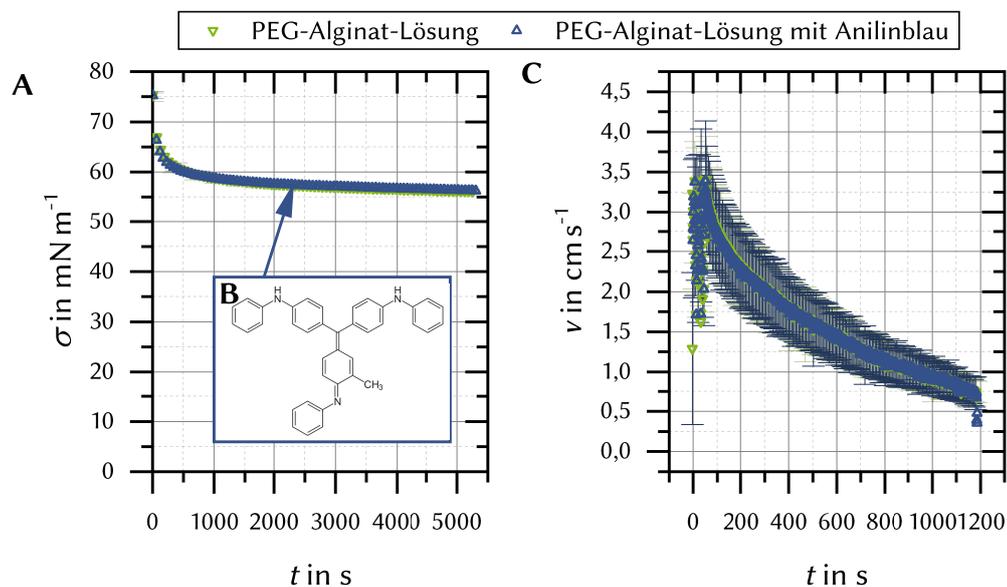


Abbildung 6.6.: A: Gemessene Oberflächenspannung σ gegen die Zeit t von PEG-Alginat- (∇) und PEG-Alginat-Lösung mit Anilinblau (Δ), B: Struktur von Anilinblau, C: Geschwindigkeit von PEG-Alginat-Mikroschwimmer ohne Farbstoff (∇ , manuell getrackt) und mit Anilinblau (Δ).

Wichtig ist zu erwähnen, dass alle Videotracking-Analysen nur angefertigt werden können, wenn ausreichend Kontrast zwischen dem Mikroschwimmer und dem umgebenden Bild existiert. Dies wurde mit Anilinblau (Abbildung 6.6B) bewerkstelligt. Natürlich musste diesbezüglich untersucht werden, ob Anilinblau einen Einfluss auf die Eigenschaften der Mikroschwimmer hat. Doch es konnte kein messbarer Einfluss festgestellt werden. Weder auf die Oberflächenspannung Abbildung 6.6A noch auf die Geschwindigkeit Abbildung 6.6C. Bei weiteren Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass kein Einfluss auf die Gelstruktur messbar ist, aber dazu mehr in Abschnitt 6.1.10.

Im Folgenden wird der Mechanismus der Bewegung betrachtet und welche grundlegenden Eigenschaften dafür nötig sind. Dabei werden verschiedene Aspekte betrachtet, wie beispielsweise die Größe oder die Ausströmrate.

6.1. Mechanismusaufklärung

6.1.1. Grundlagen zum Bewegungsmechanismus

Um die verschiedenen Parameter, die den Schwimmvorgang beeinflussen, zu vergleichen, ist es essentiell eine Variable zu definieren, welche dann als Vergleichsparameter dient. Dazu wird der Prozess als kinetischer Vorgang analysiert. In der Chemie wird klassischer Weise der zeitliche Ablauf chemischer Reaktionen betrachtet, wobei dieses genauer gesagt die Mikrokinetik ist. In der Makrokinetik wird der Einfluss von makroskopischen Wärme- und Stofftransport einbezogen. Sie ist ebenfalls ein Teilgebiet der Reaktionskinetik und kann das Verhalten eines Systems prognostizieren. Anwendung findet sie vor allem für große Anlagen und Reaktoren. Die mathematische Beschreibung ist allerdings deutlich komplizierter als in der Mikrokinetik, da sie zumeist durch Differenzialgleichungen erfolgt.

Bei Betrachtung des Wegs der PEG-Moleküle aus dem Mikroschwimmer bis zu der Vernetzeroberfläche, passieren diese mehrere Transportstationen. Bei den Stationen unterliegen die PEG-Moleküle vielfältigen Vorgängen, wobei zwischen Diffusion und Konvektion unterschieden werden muss. Während die Konvektionsvorgänge vergleichsweise schnell ablaufen und daher nicht zur einer Geschwindigkeitsbegrenzung führen, stellen Diffusionsprozesse oftmals den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar. Diffusionsvorgänge treten sowohl in den laminar fließenden Schichten der Phasengrenzflächen auf, als auch in den Poren des porösen Katalysators. Die PEG-Moleküle liegen zunächst gleich verteilt in der Alginatsuspension vor. Dieses Gemisch wird auf die Oberfläche getropft und geliert zu einem porösen, ionotropen Gel. Dadurch werden sich dabei die Transportvorgänge und die Gelierung wechselseitig beeinflussen und überlagern.

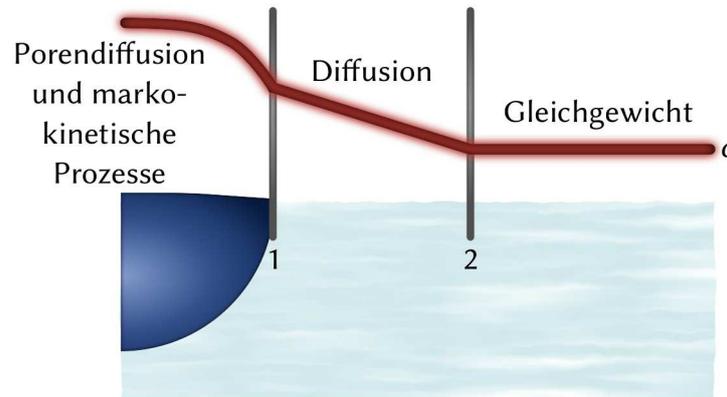


Abbildung 6.7.: Konzentrationsverlauf von PEG (rot) zwischen Zweiphasensystem (Mikroschwimmer und Vernetzerlösung). An 1: flüssigkeitsseitiger Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff. Ab 2: Gleichgewichtskonzentration

Als ähnliches Beispiel kann die heterogene Katalyse gesehen werden. Die Transportphänomene finden allerdings in umgekehrter Reihenfolge statt. Die Eduktmoleküle werden zu dem porösen Katalysatormaterial transportiert und reagieren dort zu den entsprechenden Produkten. In der heterogenen Katalyse muss zwischen Normal-, KNUDSEN- und konfigurreller Diffusion unterschieden werden. Bei der Beschreibung makrokinetischer Zusammenhänge wird davon ausgegangen, dass die Normaldiffusion relevant ist.

Abbildung 6.7 zeigt vereinfacht das Zusammenspiel von den Stofftransportvorgängen die während des Schwimmvorgangs eines Mikroschwimmers passieren. Zunächst findet Stofftransport durch Porendiffusion sowie Sorptionsprozesse (Adsorption, Desorption) in der gelierten Alginatmatrix statt. Der umgebende laminare Flüssigkeitsfilm um den Mikroschwimmer wird durch diffusiven Stofftransport durchdrungen. Entsprechend dem Grad der Durchmischung werden sich die PEG-Moleküle in der umgebenden Lösung verteilen. Doch muss bei allen Prozessen beachtet werden, dass die Wasserlöslichkeit des PEGs sehr stark ist und die Verteilung des PEGs ein permanenter Prozess ist, der während aller Teilprozesse immer ein Bestandteil ist.

Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses kann durch jeden einzelnen Teilschritt limitiert werden. Deshalb muss bei der Erstellung eines kinetischen Gesetzes die Geschwindigkeit der Einzelschritte beachtet werden. Einer dieser Schritte ist die Diffusion von PEG. Zur Beschreibung dient der Diffusionskoeffizient D , als Maß für die Beweglichkeit und zur Berechnung des thermisch bedingten Transports eines Stoffes. Die Bestimmung des Diffu-

sionskoeffizienten von PEG ist nicht ohne weiteres möglich, da auf die üblichen Methoden nicht zurückgegriffen werden kann. Die dynamische Lichtstreuung (DLS) kann nicht eingesetzt werden, da PEG nicht ausreichend streut, was bereits gezeigt werden konnte.^[107] Weiterhin liegt keine Färbung vor, dadurch sind keine UV/Vis-Experimente oder ähnliche möglich.

Als einzige Methode kommt die Schlierenmethode^[108] in Frage, welche auch getestet wurde. Jedoch wichen die Ergebnisse sehr weit von bekannten Literaturwerten ab, deshalb wird im weiteren Verlauf auf Werte der Literatur bzw. aus daraus extrapolierten Wert zurückgegriffen werden (Tabelle 6.1).^[109,110]

Tabelle 6.1.: Diffusionskoeffizienten D für PEG mit einer mittleren Molmasse \bar{M} von 200 g mol^{-1} bis 600 g mol^{-1} ^[109] und der nach STOKES-EINSTEIN berechnet hydrodynamische Radius R_h .

\bar{M} in g mol^{-1}	200	300	400	600
D in $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$4,39 \pm 0,04$	$3,50 \pm 0,04$	$3,28 \pm 0,03$	$2,53 \pm 0,01$
R_h in 10^{-10} m	$5,51 \pm 0,06$	$6,91 \pm 0,06$	$7,38 \pm 0,08$	$9,56 \pm 0,02$

Die Diffusion in Poren wird durch den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} beschrieben, der sich aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung mehrerer Faktoren berechnet: der zugänglichen Porosität η , sie entspricht der Gesamtporosität abzüglich Poren, die aufgrund ihrer Größe oder andere Eigenschaften für die diffundierenden Teilchen nicht zugänglich sind und der Tortuosität τ („Gewundenheit“ oder „Labyrinthfaktor“). Da in Flüssigkeiten die freien Weglängen in der Größenordnung der diffundierenden Moleküle liegt und somit erheblich kleiner sind als üblicherweise auftretende Porendurchmesser ($\lambda_{\text{PEG300}} \approx 0,6 - 0,9 \ll d_{\text{Pore, Alginat}} \approx 5 \text{ nm}$ ^[111]), kann die KNUDSEN-Diffusion ausgeschlossen werden. Die Konstriktivität $\delta = \frac{d_{\text{Teilchen}}}{d_{\text{Pore}}}$, welche der Widerstand enger Poren gegen die Diffusion beschreibt, kann in manchen Fällen auch eine Rolle spielen.^[112]

$$D_{\text{eff}} = D \frac{\epsilon}{\tau} \quad (6.1)$$

Die Porositäten gebräuchlicher Katalysatoren liegen um den Wert 0,5. Die Labyrinthfaktoren haben Werte zwischen 1 und 10. Daraus ergibt sich, dass der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} um den Faktor 2 bis 20 kleiner ist als der molekulare Diffusionskoeffizient. Dadurch kann der Gesamtprozess der PEG-Diffusion nicht hinreichend beschrieben werden, sondern erst nach Austritt aus der Alginatmatrix, da dort nur der molekulare Dif-

fusionskoeffizient gilt.

Die Gleichungen, die zur Beschreibung von Transportvorgängen benötigt werden, sind oft sehr komplex und benötigen viele Parameter, die nicht direkt ermittelt werden können. Bereits bei der Porendiffusion fehlen Informationen bezüglich der Porosität η und der Tortuosität τ , welche auch nicht bestimmbar sind. Die MARANGONI-Konvektion, die Grundlage für den untersuchten Antrieb ist, hat bereits komplizierte Grundlagen (vgl. Abschnitt 4.4.2), die nicht analytisch beschrieben werden können. Damit ist die Beschreibung der Schwimmbewegung noch nicht abgeschlossen, denn gleichzeitig finden die Bewegung des Mikroschwimmers, somit eine Durchmischung der umgebenden Lösung, die Alginatgelierung und das Lösen des PEGs in der Vernetzterlösung statt. Neben diesem komplexen Gefüge von Transportvorgängen kommen noch weitere Einflüsse hinzu. Besonders zu Anfang des Bewegungsprozesses. Wie bereits erklärt, finden Gelierung und Bewegung zeitgleich statt. Es findet auch keine komplette Gelierung statt, sondern am Anfang hat der Mikroschwimmer einen flüssigen Kern und Oberfläche. Besonders die Oberfläche bleibt lange flüssig und wird während des Prozesses sogar deformiert. Eine interne Strömung von PEG und nicht geliertem Alginat kann nicht ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 6.1.4). Weiterhin diffundieren permanent CaCl_2 und H_2O in Alginatmatrix ein, während PEG ausdiffundiert.

Trotzdem wird eine allgemeine Beschreibung und Analyse der erhaltenen Ergebnisse durch das Tracking angestrebt. Deshalb wurde zur Vereinfachung ein mikrokinetischer Ansatz gewählt. Durch all diese Prozesse ist der Schwimmprozess nicht problemlos einer Kinetik zuzuordnen, ein Vergleich ist in Abbildung 6.8 angestellt. In Blau ist der Verlauf der Geschwindigkeit zu sehen, welche der Untersuchung nach Kinetiken 1. bis 3. Ordnung unterzogen wurden, die integrierten, linearisierten und auch angefitzten Formeln mit Bezug auf die Geschwindigkeit, statt der Konzentration, sind im Folgenden (Formeln 6.2) gelistet.^[113,114] Bei der 2. und 3. Ordnung wurde der Spezialfall angenommen, dass es nur eine Konzentration bzw. in diesem Fall Geschwindigkeit gibt, da nur die Schwimmgeschwindigkeit ermittelt werden kann.

$$1. \text{ Ordnung: } \ln v_t = \ln v_0 - kt \quad (6.2)$$

$$2. \text{ Ordnung: } \frac{1}{v_t} = \frac{1}{v_0} + kt \quad (6.3)$$

$$3. \text{ Ordnung: } \frac{1}{v_t^2} = \frac{1}{v_0^2} + 2kt \quad (6.4)$$

In Grün ist die Auftragung der Kinetik 1. Ordnung zu sehen und zeigt eine sehr gute

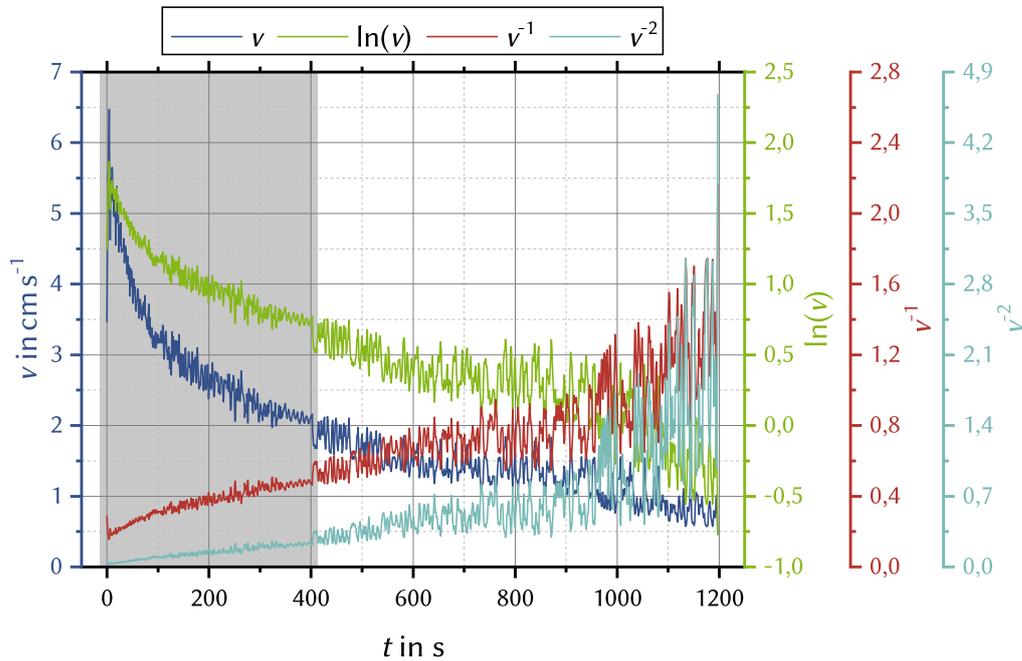


Abbildung 6.8.: Kinetikvergleich des zeitlichen Geschwindigkeitsverlaufs (blau) eines Mikroschwimmers, zwischen Kinetik 1. Ordnung (grün) mit der Auftragung gegen $\ln(v)$, 2. Ordnung (rot) gegen v^{-1} und 3. Ordnung (hellblau) mit v^{-2} ; die ersten 400 s sind grau unterlegt.

Übereinstimmung bezüglich der Linearität. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist bei der Kinetik 1. Ordnung 88,98 %, 2. Ordnung 81,01 % und 3. Ordnung 62,97 %. Auch wenn die Übereinstimmung mit der Auswertung nach einer Kinetik 3. Ordnung in den ersten 400 s deutlich mehr übereinstimmt, wird im Folgenden für den Gesamtprozess die Kinetik 1. Ordnung vorausgesetzt. Da sie den Gesamtprozess besser beschreibt. Die anfängliche Abweichung entsteht durch die vielen Prozesse, die gleichzeitig stattfinden (Gelierung, Diffusion uvm.), aber insgesamt kann der Austritt des PEGs als der dominierende Faktor für den Bewegungsprozess angenommen werden.

Als Ergebnis der Auswertung nach der Kinetik 1. Ordnung, liefert die berechnete Steigung die Abklingrate k_R mit der Einheit s^{-1} . Auf diese Weise kann eine einzelne Variable für die Beschreibung und den Vergleich der Geschwindigkeitstrackings verschiedener Mikroschwimmer unter unterschiedlichen Bedingungen genutzt werden. Die Abklingrate sagt jedoch nichts über die maximal Geschwindigkeit aus, diese kann durch das Fitting jedoch auch bestimmt werden, nämlich als y-Achsenabschnitt. Auf diese Weise lie-

fert diese Art der Auswertung eine vollständige Beschreibung des Geschwindigkeitsverlaufs eines Mikroschwimmers durch zwei Parameter. Wobei die Werte für die maximale Geschwindigkeit nur annähernd gelten, da besonders im Anfangsbereich, wie beschrieben, viele Einflüsse die exakte Beschreibung schwierig gestalten. Eine bessere Beschreibung liefert eine weitere Berechnung für die ersten 100 s, wenn mit dieser Methode die maximale Geschwindigkeit bestimmt werden soll. Für die exakte Bestimmung der Maximalgeschwindigkeit ist eine detaillierte Auswertung mit Videos mit maximaler Bildrate und Auflösung nötig. Deshalb wird die kinetisch-bestimmte Maximalgeschwindigkeit im weiteren Verlauf als \tilde{v}_{\max} bezeichnet. Dies ist eine sehr aufwendige Methode, welche nur angewendet wird, wenn dies nötig ist (vgl. Abschnitt 6.2.9). In diesem Fall, dem Referenzsystem, beträgt $k_R = (0,00056 \pm 0,00001) \text{ s}^{-1}$, daraus folgt die Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}} = 800 \text{ s}$. \tilde{v}_{\max} ist $(3,56 \pm 0,23) \text{ cm s}^{-1}$, welche dem gemittelten Wert der Geschwindigkeit \bar{v} mit $3,72 \pm 0,67 \text{ cm s}^{-1}$ der ersten 200 s gut entspricht. Die Auswertung der ersten 100 s liefert hingegen $k_{R, 100 \text{ s}} = (0,7395 \pm 0,0043) \text{ s}^{-1}$ und $\tilde{v}_{\max, 100 \text{ s}} = (3,56 \pm 0,23) \text{ cm s}^{-1}$ (im Vergleich: $\bar{v}_{100 \text{ s}} = (5,21 \pm 0,62) \text{ cm s}^{-1}$).

6.1.2. Bewegungsrichtung

Ausschlaggebend für das Verständnis der Schwimmbewegung ist es, die Bewegungsrichtung zu verstehen. Wenn von einem gleichförmigen Austritt mit regelmäßiger Porenverteilung des Mikroschwimmers ausgegangen wird, ist es schwierig zu verstehen, wieso überhaupt eine Bewegung zustande kommt (vgl. Abschnitt 6.1.1). Doch eindeutig scheint es durch den vorgegebenen Mechanismus eine Vorzugsrichtung zu geben. Dass sich die Bewegung generell ändert, konnte bereits durch Trackinganalysen gezeigt werden. Die Mikroschwimmer bewegen sich kreisförmig im und gegen den Uhrzeigersinn, aber auch zeitweise konstant gerade aus. Mittels einer Winkelanalyse können Richtungswechsel in der Bewegung analysiert und verdeutlicht werden. Dazu wird der $\arctan2$ zwischen zwei Zeitschritten berechnet (vgl. Abschnitt 5.3.1).

Ob dies der Fall ist, wurde durch Markieren der Mikroschwimmer mit schwarzen Kunststofffragmenten getestet. Durch diese wurde die makroskopische Symmetrie durchbrochen, wodurch eine Beobachtung der Ausrichtung des Mikroschwimmers erst möglich ist. Zudem kann eine mögliche Eigenrotation überprüft werden. Dazu wurden die markierten Mikroschwimmer mittels Video aufgenommen und im Anschluss sequenziell ausgewertet.

In Abbildung 6.9 sind beispielhaft Ausschnitte aus verschiedenen Videos gezeigt. In diesen wurde die Ausrichtung der Kunststofffragmente, somit auch die des Mikroschwimmers hervorgehoben. Zudem befindet sich dort auch noch ein Pfeil in Bewegungsrichtung. Grün

kennzeichnet immer den Hinweg und Rot den Rückweg. Aus diesen in Abbildung 6.9 gezeigten Ausschnitten wird deutlich, dass es eine Änderung der Bewegungsrichtung zur Kapselausrichtung gibt.

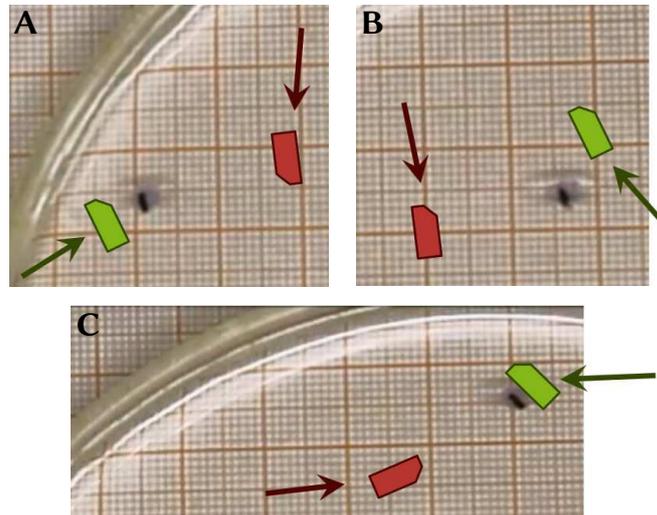


Abbildung 6.9.: Verschiedene Beispiele der Änderung der Bewegungsrichtung von Mikroschwimmern (Grün: Hinweg; Rot: Rückweg).

Dadurch lässt sich zeigen, dass das System dynamisch auf die Veränderungen reagiert. Auf diese Weise kann zwar der Antrieb durch eine große Pore nicht ausgeschlossen werden, aber es zeigt sich, dass unter bestimmten äußeren Bedingungen, dass System schneller seine Dynamik wieder herstellen kann, wenn es auf andere Poren zurück greift. Eine Eigenrotation scheint energetisch ungünstiger zu sein. Diese konnte auch allgemein während der Bewegung nicht beobachtet werden.

6.1.3. Stömungvisualisierung

Die Strömungvisualisierung ist ein sehr wichtiger Faktor, allerdings nicht trivial. Da das PEG aus den Mikroschwimmern austritt und anschließend auf der Oberfläche spreitet, folgt daraus eine Strömung. Diese wurde versucht mit verschiedensten Methoden sichtbar zu machen.

Die meisten Standardverfahren der Strömungvisualisierung beruhen auf der Anreicherung der Strömung mit verschiedenartigen Partikeln.^[115] Deshalb wurden verschiedene Arten auch in dieser Arbeit verwendet. Eine davon war es gemahlene Pfeffer als Tracerpartikel zu benutzen. Dieser wurde feinverteilt auf die gesamte Oberfläche der Vernetzerlö-

sung gegeben. Anschließend wurden die Mikroschwimmer hinaufgetropft, doch leider fiel diese direkt als geliertes Alginatbead zu Boden. Pfeffer beinhaltet oberflächenaktive Moleküle, die die Oberflächenspannung der Vernetzerlösung so weit herabsetzten, dass die Flüssigkeit nicht ausreichend Spannung hat, um den Mikroschwimmer an der Oberfläche zu halten. Auf diese Weise ist kein Schwimmvorgang möglich.

Als alternative Ansätze wurden weitere, wasserunlösliche Feststoffe (Bärlappsporen, Talkum, etc.) getestet. Doch auch hier ergaben sich Schwierigkeiten hinsichtlich einer verringerten Oberflächenspannung oder der Dichte der eingesetzten Feststoffe. Diese sanken oft zu Boden und waren dadurch ebenfalls nicht einsetzbar. Der einzige Feststoff, der die benötigten Kriterien erfüllte war Calciumhydroxid. Dieser wurde bereits in der Masterarbeit erfolgreich für die Visualisierung der Strömung eingesetzt.^[107] Das Ergebnis ist in Abbildung 6.10 gezeigt.

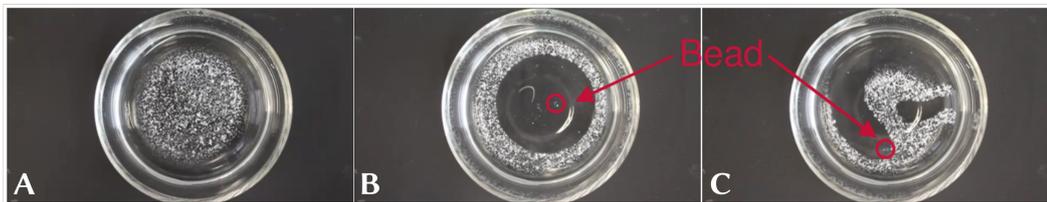


Abbildung 6.10.: A: Mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bestreute Vernetzerlösungsoberfläche. B: Direkt nach der Zugabe eines Tropfens PEG-Alginatlösung. C: 4 s nach dem Auftropfen.^[107]

Deutlich erkennbar ist der frei Hof durch Verdrängung des Calciumhydroxid auf der Oberfläche durch das ausströmende PEG. Dieser bildet sich direkt nach dem Auftropfen um den Bead herum. Die Problematik des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist, dass es sehr stark verklumpt, so dass diese einzelnen Partikel nicht getrackt werden können. Dies führt dazu, dass auch nur die ersten Sekunden beobachtet werden können und sich aufgrund der Agglomeration Schollen bilden, die immer größer werden. Dadurch ist keine exakte Strömungsbeobachtung mehr möglich.

Als nächster Schritt erfolgten professionelle PIV Messungen an der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen. Die Laboratorien der Strömungsmechanik wurden mir freundlicher Weise von Prof. Dr.-Ing. EHRHARD zur Verfügung gestellt. Die Funktionsweise und die experimentellen Vorbereitungen sind in Abschnitt 5.5 beschrieben. Auch hier taten sich Schwierigkeiten auf. Zunächst einmal in der Partikelwahl. Die Kriterien bezüglich Dichte, Agglomeration und Einfluss auf die Oberflächenspannung gelten weiterhin, zusätzlich mussten die Tracerpartikel ausreichend streuen. Aus einer Auswahl von Partikeln eigneten sich nur Polymethacrylat-Partikel mit einer Größe von 30 nm bis 50 nm.

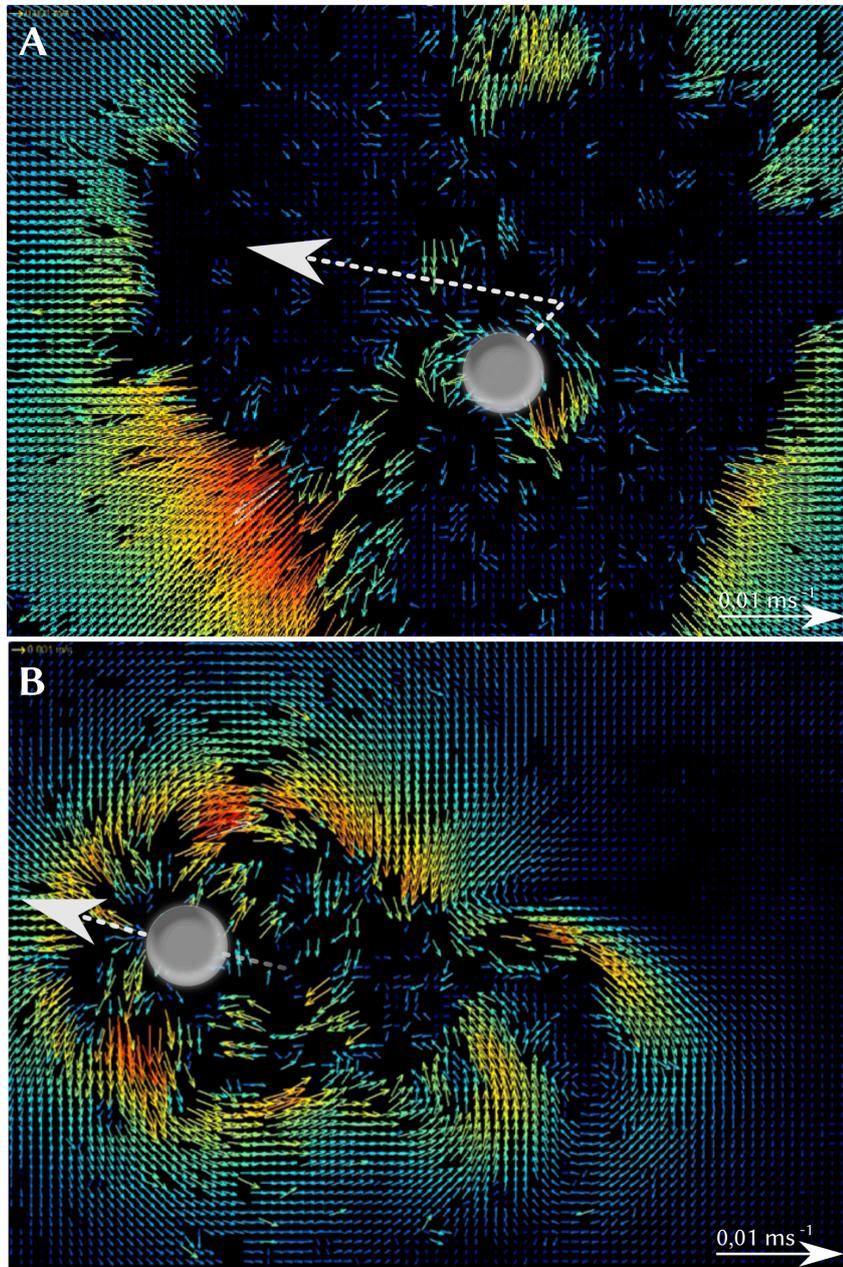


Abbildung 6.11.: PIV-Aufnahmen der Schwimmbewegung eines PEG-Alginat-Mikroschwimmers mit Geschwindigkeitsvektorpfeilen und jeweils der eingezeichnete Mikroschwimmer und dessen folgender Bewegungspfeil in grau. **A:** Eintropfen. **B:** Bewegung.

Eine neue Problematik war, dass das Beobachtungsfenster sehr klein ist (1x1 cm) und der Mikroschwimmer sehr schnell ist, so dass dieser schnell aus dem Sichtbereich schwimmt und keine Daten erhalten werden können. Leider kann das Schwimmgefäß nicht kleiner gewählt werden (vgl. Abschnitt 6.2.4). Auf diese Weise kann der Mikroschwimmer nicht durchgängig beobachtet werden. Die meiste Zeit befindet er sich außerhalb der beobachteten Fläche und durchschwimmt diese nur sehr selten. Doch trotzdem war es möglich einen sehr wichtigen Prozess aufzunehmen: den Anfang der Bewegung. Zwei Ausschnitte sind in Abbildung 6.11 gezeigt, ein Ausschnitt einer Originalvideoaufnahme direkt nach der Mikroschwimmerzugabe ist beispielhaft im Anhang zu sehen (Abbildung A.5).

Abbildung 6.11A zeigt direkt eine Aufnahme nach dem Eintropfen, wenn die PEG-Alginat-Lösung auf die Vernetzeroberfläche trifft. Der Pfeil in grau zeigt dabei die nachfolgende Bewegung, die der Mikroschwimmer nach dem Auftropfen ausführt. Direkt auffällig ist, dass es um den Mikroschwimmer herum sehr dunkel ist. Das liegt am Spreiten des PEGs, welches die Tracermoleküle von dem Schwimmer entfernt. Leider ist keine Aufnahme und Geschwindigkeitsbestimmung der Partikel exakt während des Spreitungsvorgang möglich, da dieser schneller ist als die Bildrate der Kamera, so dass nur die restliche Geschwindigkeit sichtbar ist. Die Spreitung läuft allerdings deutlich schneller ab. Im Gegensatz zum Experiment mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bei welchem es einen komplett partikelfreien Hof um die Schwimmer gab (vgl. Abbildung 6.10B), sind hier weiterhin kleine Geschwindigkeitspfeile im dunkelblauen Bereich sichtbar. Die kommen daher, dass sich nicht alle Tracerpartikel auf der Oberfläche befinden, sondern sich auch in der Vernetzerlösung befinden. Für allgemeine Strömungsuntersuchungen ist dies gewollt; in dieser Arbeit für die Untersuchung der Oberflächenbewegung bleibt es unberücksichtigt. Im unteren, linken Bereich fallen außerdem die langen, rot-orangen Geschwindigkeitsvektoren auf. Sie zeigen eine besonders hohe Geschwindigkeit der Tracerpartikel von fast $0,05 \text{ cm s}^{-1}$. Beim Vergleich dieses Bereichs mit dem Bewegungspfeil ist es sehr auffällig, dass es genau entgegengesetzt ist. Daraus lässt sich die Initiierungsphase der Bewegung erklären. Bei der Spreitung von PEG auf der Oberfläche der Vernetzerlösung ist diese zufällig in einem Bereich stärker und startet dadurch die Bewegung des Mikroschwimmers in die entgegengesetzte Richtung. Ist der Mikroschwimmer in Bewegung, wird diese durch die MARANGONI-Strömung erhalten.

Dies wird in Abbildung 6.11B deutlich. Dies ist eine Aufnahme eines Mikroschwimmers während der Bewegung. Der Bewegungspfeil zeigt wiederum die nachfolgende, aber in diesem Fall auch die vorherige Bewegung an. Diese Momentaufnahme unterscheidet sich sehr deutlich von der davor beschriebenen. Im Gegensatz zu dem freien Bereich um

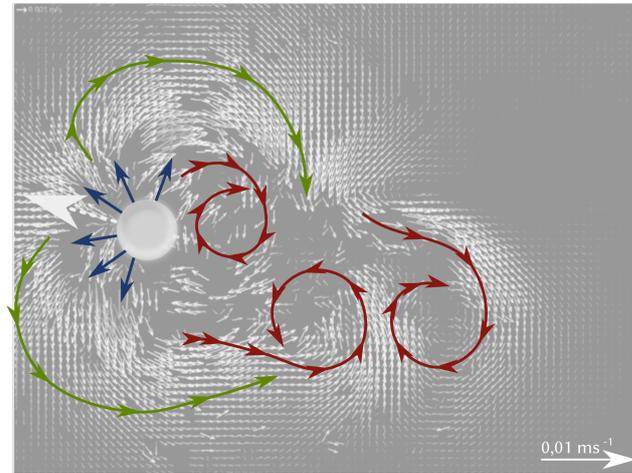


Abbildung 6.12.: PIV-Aufnahmen der Schwimmbewegung eines PEG-Alginat-Mikroschwimmers mit Pfeilen für die Gesamtströmung; **Blau:** austretendes PEG, **Grün:** resultierende Strömung um den Mikroschwimmer aus Diffusion und Umströmung, **Rot:** KÁRMÁNsche Wirbelstraße.

den Mikroschwimmer, ist diesmal eine asymmetrische Strömung erkennbar. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 6.12 die PIV-Aufnahme des Mikroschwimmers in Bewegung erneut gezeigt, doch mit eingezeichneten Gesamtströmungspfeilen. Vor dem Mikroschwimmer, in Bewegungsrichtung, strömt das PEG aus (blau). Allgemein ist der Strömungsverlauf um den Mikroschwimmer herum, beginnend an der Vorderseite, an der das PEG hinaus diffundiert, und verläuft seitlich am Schwimmer vorbei (grün). Die stärkste Strömung von etwa $0,04 \text{ cm s}^{-1}$ ist auf Höhe des Mikroschwimmers. Dort kombiniert sich das austretende PEG mit dem verdrängten PEG, welche an der „Vorderseite“ des Schwimmers aus tritt und durch die Bewegung seitlich verdrängt wird. Im Bereich hinter dem Schwimmer werden turbulente Strömungen sichtbar (rot). Diese erinnern stark an die KÁRMÁNsche Wirbelstraße. Sie beschreibt ein Phänomen aus der Strömungsmechanik, bei dem sich hinter einem umströmten Körper gegenläufige Wirbel ausbilden.^[116,117] Diese sind zu erwarten, da der Mikroschwimmer während der Bewegung von der Vernetzerlösung und dem austretenden PEG umströmt wird.

Ein weiterer Ansatz war die Farbmethode, dabei werden Farbstoffe, z. B. in Form von Lebensmittelfarben, in ein Strömungsfeld eingeleitet.^[115] Häufig werden Indikatoren eingesetzt, die aufgrund unterschiedlicher pH-Werte zwischen austretender Substanz und um-

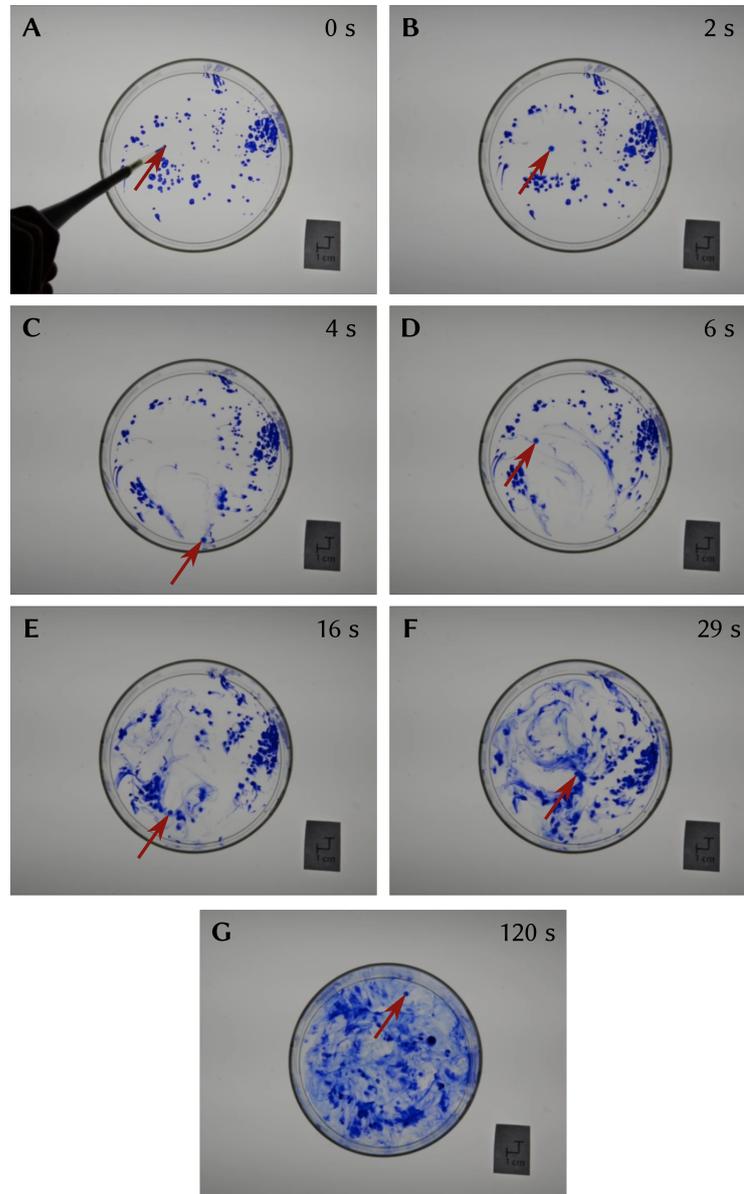


Abbildung 6.13.: Bilderserie eines der Videos mit der Methode der Oberflächenanfärbung; der rote Pfeil kennzeichnet den Mikroschwimmer.

gebender Lösung mit einem Farbumschlag reagieren. Beispiele dafür sind Phenolphthalein und Thymolblau. In dieser Arbeit wurden verschiedene Farbstoffe ausprobiert, welche entweder auf die Oberfläche oder stark konzentriert in den Mikroschwimmer gegeben

wurden. Bei beiden Varianten bestand wiederum das Problem der Veränderung der Oberflächenspannung. Dadurch konnte das Schwimmverhalten der Mikroschwimmer gänzlich gestoppt werden. Der einzige Farbstoff mit dem eine Messung möglich ist, ist Anilinblau. Dieser hat keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung oder andere Eigenschaften des Mikroschwimmers, genauer behandelt wird dies in Abschnitt 6.1.10 und auf Seite 58. Die Variante mit der Farbstoffzugabe lieferte keine visuell auswertbaren Ergebnisse, zudem ist die Diffusion des Farbstoffs nicht die des PEGs, so dass daraus nicht direkt Schlüsse gezogen werden können. Deshalb wurde auf das Verfahren der Oberflächenanfärbung zurückgegriffen. In Abbildung 6.13 ist eine Bilderserie eines der Videos dieser Methode zu sehen.

Im Vergleich zwischen Abbildung 6.13A und B wird wieder die Hofbildung um den Mikroschwimmer deutlich. Bereits 2 s später (C) hat sich der Mikroschwimmer bis zum Gefäßrand bewegt, der Hof, der durch das Spreiten entstanden ist (B), ist noch zu sehen. Dieser wird durch die Strömung, die durch den zurückkehrenden Mikroschwimmer erzeugt wird (D), durch verschobenes Anilin blau bedeckt. In Bild E und F ist der klare "Schweif" ausgeprägt. Hinter dem Mikroschwimmer befindet sich immer eine freie Fläche. Diese Lücke schließt sich nicht direkt durch vorhandene Strömungen, sondern erst durch den Mikroschwimmer, der durch diesen Bereich schwimmt. Leider kann dieser Vorgang nicht lange beobachtet werden, denn schon nach 2 min (G) ist ein Großteil der Lösung blau gefärbt, auch die Bulkphase, so dass eine Beobachtung nicht möglich ist. Eine quantitative Messung dieser Experimente ist nicht möglich. Sie dienen ausschließlich der Anschauung der Strömung, die durch den Mikroschwimmer induziert wird.

Als Fazit liefert nur die PIV-Methode quantitative Ergebnisse. Auch wenn die Farbstoffmethode einen übersichtlichen Überblick über den Gesamtprozess und die Strömung liefert, sind keine Geschwindigkeitsbestimmungen möglich.

6.1.4. Strömungen im Mikroschwimmer

Die bereits beschriebene MARANGONI-Konvektion tritt in Systemen mit Phasen unterschiedlicher Oberflächenspannung auf. In diesen Systemen entsteht ein Oberflächenspannungsgradient, der unter anderem durch Gradienten in der Konzentration oder der Temperatur ausgelöst werden kann. Dadurch, dass das System einen Gleichgewichtszustand anstrebt, resultieren Strömungen an der Grenzfläche vom Bereich der niedrigeren Oberflächenspannung in den Bereich der höheren Oberflächenspannung.

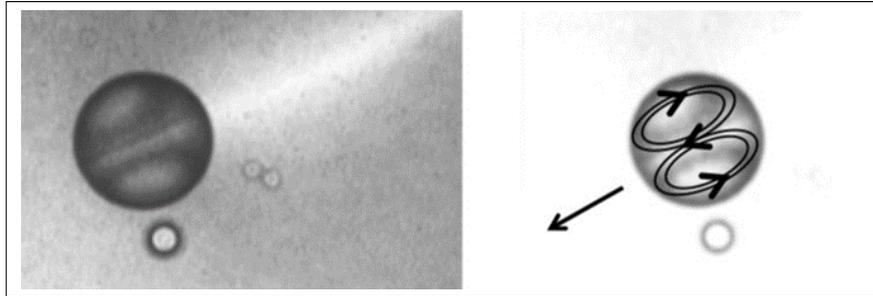


Abbildung 6.14.: Selbstangetriebene Tröpfchen aus Ölsäureanhydrid und Nitrobenzol. Eine mikroskopische Aufnahme zeigt das Muster in einem kugelförmigen Tröpfchen, das sich durch konvektive Strömung bewegt (links), sowie diese Aufnahme mit der Richtung der Tröpfchenbewegung und Strömungsstrukturen überlagert (rechts).^[118]

In einem durch die MARANGONI-Konvektion angetriebenem Mikroschwimmersystem wird diese Strömung durch einen eingeschlossenen Treibstoff erzeugt. Dieser hat eine geringere Oberflächenspannung als die umgebende Vernetzerlösung. Innerhalb der bisher entwickelten Mikroschwimmersysteme findet eine kreisförmige Strömung statt.^[118] Dabei handelt es sich immer um Tropfen oder Kapseln mit einem flüssigen Kern. Abbildung 6.14 zeigt die schwimmerinternen Strömungen und die Bewegungsrichtung des Schwimmers an. Ob das in dieser Arbeit vorgestellte Mikroschwimmersystem ein ähnliches Verhalten zeigt, sollte ebenfalls untersucht werden.



Abbildung 6.15.: Mikroskopische Aufnahmen der PEG Alginat-Mikroschwimmer. **A:** Seitenaufnahme eines Mikroschwimmers nach etwa 170 s, **B:** Aufsicht eines Mikroschwimmers im Mikroskop versetzt mit Tracer-Partikeln ohne Farbstoff nach 60 s und **C:** Aufsicht eines Mikroschwimmers im Mikroskop versetzt mit Tracer-Partikeln ohne Farbstoff nach 120 s mit eingestochener Oberfläche.

Durch die Beobachtung der PEG 300-Alginat-Mikroschwimmer im Mikroskop konnte bereits gezeigt werden, dass sich ein Teil des Mikroschwimmers ungeliegt als Halbkugel auf der Oberfläche befindet (vgl. Abbildung 6.15A).^[107] Weitere Aufnahmen einer Sei-

tenansicht sind detailliert im Anhang in Abbildung A.1 gezeigt. Zwar können diese Mikroschwimmer auch getrocknet verwendet werden, doch kann dadurch eine Strömung nicht ausgeschlossen werden. Da PEG als flüssiger Film auf der Oberfläche vorliegt. Deshalb wurde der Mikroschwimmer mit Tracer-Partikeln versetzt um eine mögliche Strömung beobachten zu können.

Die Aufnahmen dieser Untersuchungen sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Trotz der Tracer-Partikel konnte keine Strömung beobachtet werden. Die Mikroschwimmer bewegen sich unbeeinflusst durch die Tracer-Partikel, aber ohne messbare innere Strömung. Allerdings konnte verfolgt werden, dass sich die Oberfläche mit der Zeit schließt. Zu Beginn ist die Oberfläche komplett flüssig. Wenn in die Oberfläche mit einem spitzen Gegenstand gestochen wird, ist dies nicht zu erkennen. Im Laufe der Zeit ist dies aber nicht mehr möglich, wie Abbildung 6.15C zeigt. Denn dort wurde mit einem Metallstab in die Oberfläche gestochen. Dadurch wird die bereits gelierte Oberfläche der Mikroschwimmer an dieser Stelle irreversibel deformiert. Deutlich wird dabei, dass der Bereich unter der gelierten Schicht jedoch noch flüssig ist. Bei allen Experimenten konnte jedoch keine innere Strömung beobachtet werden, wie es durch die getrockneten Schwimmer und das feste PEG bereits vermutet wurde. Der Mechanismus hier kann somit nicht mit denen der mit der MARANGONI-Konvektion angetriebenen Tröpfchen, direkt gleichgesetzt werden.

6.1.5. Ausströmrates

Ein Aspekt für die Aufklärung der Bewegungsmechanismus und die Anwendung der Theorien aus Literatur, ist die Ausströmrates des antreibenden Moleküls aus dem Mikroschwimmer heraus, da die Ausströmrates das Konzentrationsfeld bestimmt. Aufgrund der Asymmetrie (vgl. Abschnitt 6.1.10), kann für eine theoretische Beschreibung als Grundlage auf die Theorien von GOLESTANIAN zurückgegriffen werden. GOLESTANIAN betrachtet selbstphoretische Bewegungen, wo der Schwimmer aufgrund seiner Oberflächenaktivität, (mindestens) eine Art Gradient (Konzentration einer gelösten Substanz, elektrisches Potential, Temperatur) erzeugt. Diese generiert wiederum eine Bewegung durch klassische Grenzflächenphoretikprozesse.^[119,120] Da die Alginate-PEG 300-Mikroschwimmer Objekte mit kontrollierter Form und oberflächenaktiv sind, erarbeitete Professor KIERFELD mit seinen Mitarbeitern eine Theorie, auf Grundlage von GOLESTANIAN für die hier beschriebenen Schwimmer. Die Bestimmung der Ausströmrates war dafür ein essentielles Element und wird im Folgenden veranschaulicht. Sie erfolgt wie in Abschnitt 5.4 beschrieben.

Dort wurde ebenfalls zum Erhalten getrockneter Matrixkapseln zwei unterschiedliche Verfahren getestet, die Trocknung im Trockenschrank bei 70 °C sowie im Gefriertrock-

ner. Die Bestimmung der Ausströmrates erfolgt mittels Gewichtsbestimmung der Kapseln nach verschiedenen Verweildauern in der vernetzenden CaCl_2 -Lösung. Die Experimente wurden aufgrund der Auswertbarkeit mit jeweils 10 Mikroschwimmern gleichzeitig und mehrfach durchgeführt. Im Anschluss wurde auf das Gewicht beziehungsweise auf die Ausströmrates eines einzelnen Mikroschwimmers herunter gerechnet. Als Vergleichssystem für den Alginateanteil dienten Matrixkapseln ohne PEG 300, die unter den gleichen Versuchsbedingungen hergestellt wurden. Aus der Auswertung der Ergebnisse zeigten sich erhebliche Unterschiede im Kapselgewicht beim Vergleich beider Trocknungsvarianten. Dies wird in der Abbildung 6.16A deutlich. Das Gewicht der Matrixkapseln nach Trocknung im Trockenschrank (rot) belief sich auf mehr als das Doppelte der Kapseln nach der Gefriertrocknung (blau). Während die gefriergetrockneten Mikroschwimmer nach 2 min im Mittel 0,29 mg wogen, wogen die Kapseln aus dem Trockenschrank 0,47 mg. Zudem ließ sich bei zuletzt genannten eine Tendenz erkennen. Es zeigt sich, dass die Masse der Mikroschwimmer mit zunehmender Zeit der Reaktion abnahm und zwar um 36 %. Bei den Kapseln aus dem Trockenschrank ist solch ein Trend nicht zu beobachten. Anhand dieser Ergebnisse bezüglich Reproduzierbarkeit und widerspruchsfreien Ergebnissen wurde im Verlauf der Arbeit nur noch auf die Gefriertrocknung zurückgegriffen.

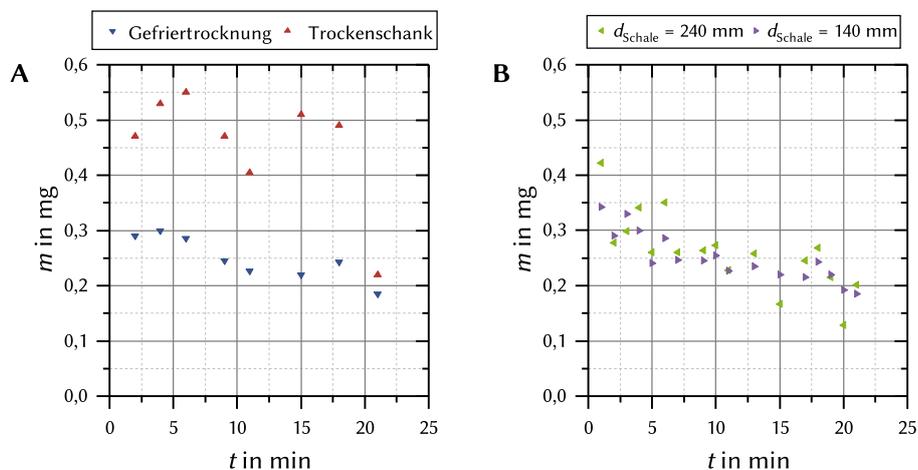


Abbildung 6.16.: Gewicht der Matrixkapseln bei **A:** unterschiedlichen Trocknungsverfahren; \blacktriangledown : Gefriertrocknung, \blacktriangle : Trockenschrank (70 °C) und **B:** unterschiedlichen Gefäßdurchmessern \blacktriangleleft : $d_{\text{Schale}} = 240$ mm, \blacktriangleright : $d_{\text{Schale}} = 140$ mm.

In Abbildung 6.16B ist die Masse der Mikroschwimmer in Abhängigkeit der Zeit zu se-

hen; im Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen Gefäßgrößen. Wiederum zeigen die Mikroschwimmer, sogar unter beiden Versuchsbedingungen, die Tendenz zu einer Massenabnahme mit der Zeit, im Durchschnitt von etwa 50 % in 20 min. Allerdings zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Gefäßgrößen. Beide beginnen bei etwa 0,4 mg bei 1 min und enden bei unter 0,2 mg nach einer Schwimmdauer von 21 min. Obwohl sich kein signifikanter Unterschied bei der Auswahl der Gefäßgrößen zeigte, wurde in den Folgeversuchen das größere Gefäß gewählt (vgl. Abschnitt 6.2.4).

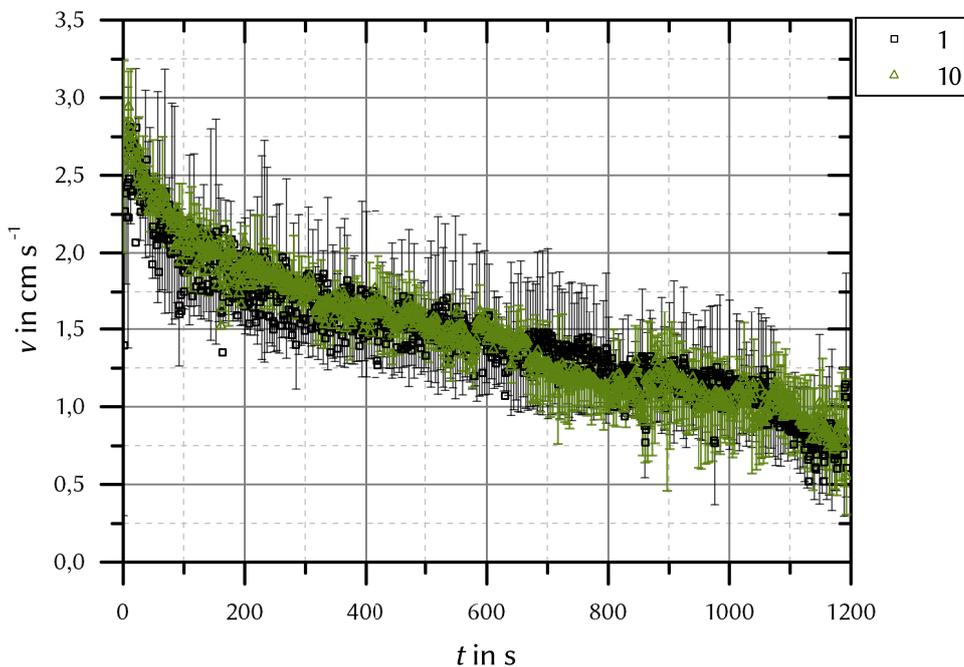


Abbildung 6.17.: Gemittelter Geschwindigkeitsverlauf v in Abhängigkeit der Zeit t im Vergleich von einem (grün) $k_1 = (7,67 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und von zehn Mikroschwimmern $k_{10} = (8,27 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (schwarz).

Um die Einflüsse der anderen Schwimmer auszuschließen, wurden Tracking-Analysen vergleichend zwischen einem einzelnen Mikroschwimmer und 10 Mikroschwimmern in einer Schale mit gleicher Größe gemäß Abschnitt 5.3 geführt. Die Auftragung der zeitabhängigen Geschwindigkeitsverläufe ist in Abbildung 6.17 zu sehen. Es zeigt sich deutlich, dass es keinen messbaren Unterschied zwischen einem (schwarz) oder zehn (grün) Mikroschwimmern, in Bezug auf die Geschwindigkeit im Laufe der Zeit, gibt. Beide ermit-

telten Geschwindigkeiten beginnen bei etwa $2,75 \text{ cm s}^{-1}$ und fallen gleichermaßen nach 1200 s auf einen Wert von $0,75 \text{ cm s}^{-1}$. Aufgrund der starken Übereinstimmung konnte bei Bestimmung der Ausströmrates \dot{m} das Ergebnis auf einen einzelnen Mikroschwimmer bezogen werden und von keinem merklichen Einfluss der anderen Mikroschwimmer in der Schale ausgegangen werden. Die Abklingraten k von einem Mikroschwimmer $k_1 = (7,67 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ist im Vergleich zu zehn Mikroschwimmern $k_{10} = (8,27 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ nur um 8 % kleiner.

Abbildung 6.18 zeigt die zeitabhängige Ausströmrates. Es wurden Proben zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen, die maximale Schwimmdauer betrug 40 min . Deutlich zeigt sich die exponentielle Abnahme der Ausströmrates, welche bei einem Wert von $0,196 \mu\text{g s}^{-1}$ beginnt und sich nach 20 min bei einem Wert von $0,01 \mu\text{g s}^{-1}$ stabilisiert.

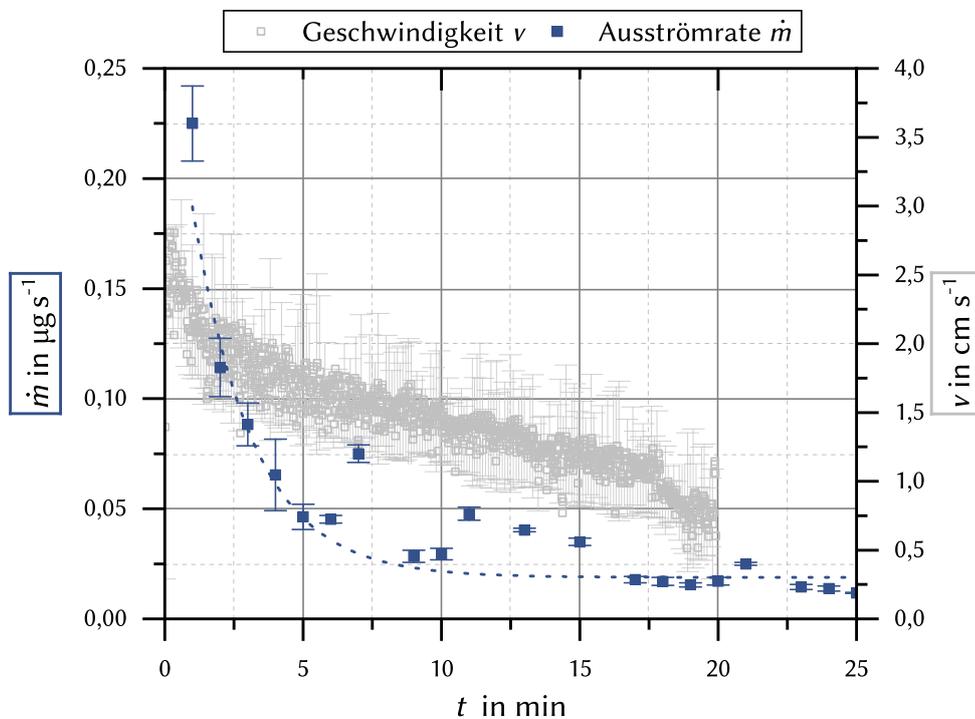


Abbildung 6.18.: Auftragung der gemittelten Ausströmrates \dot{m} (blau) und gemittelte Geschwindigkeit v (grau) von 10 Mikroschwimmern gegen die Zeit.

Der Verlauf der Ausströmrateswerte \dot{m} entspricht nicht direkt dem Geschwindigkeitsverlauf, was jedoch zu erwarten war. Die Ergebnisse der Ausströmrates der Mikroschwimmer verläuft ebenfalls exponentiell. Doch verläuft diese deutlich steiler als die Geschwin-

digkeit. Das stärkste Sinken beider Werte findet im Bereich der ersten 5 min statt. Somit kann der starke Geschwindigkeitsverlust durch das schnelle Austreten von PEG erklärt werden. Dieser starke Verlust des Antriebsmoleküls ist bedingt durch die Beschaffenheit der Alginaträgermatix, welche zeitgleich geliert. Durch die unvollständige Gelierung kann viel PEG in die Vernetzerlösung diffundieren, dies hat eine erhöhte Ausströmrates und Geschwindigkeit zur Folge. Bei fortschreitendem Gelierungsprozess wird das Gel fester und die Poren werden kleiner, so dass das PEG langsamer und kontrollierter austritt. Zudem ist der Konzentrationsgradient durch das bereits heraus diffundierte PEG kleiner. Bedacht werden muss, dass die Ausströmrates \dot{m} mit 10 Mikroschwimmern gleichzeitig bestimmt wurde, auch wenn bei der Betrachtung der Geschwindigkeit kein merklicher Unterschied festgestellt werden konnte, finden Zusammenstöße untereinander statt. Dies kann somit einen Einfluss auf die Ausströmrates haben, da es sich um gemittelte Werte handelt und die Ausströmrates von einem einzelnen Mikroschwimmers nicht ermitteln werden kann. Da aber besonders zum Ende des Schwimmprozesses die Bewegungen stoßweise erfolgen, kann dies die stärkeren Schwankungen in der Ausströmrates bei geringerer Geschwindigkeiten erklären.

Die kinetische Betrachtung der Ausströmrates \dot{m} liefert als Ergebnis eine Kinetik 1. Ordnung mit einem Bestimmtheitsmaß von 83,32 % $k_{\dot{m}} = (0,09 \pm 0,01) \text{ s}^{-1}$. Somit entspricht die Ordnung der Kinetik der Ausströmrates der Kinetik die Geschwindigkeit. Natürlich ist dies eine vereinfachte Betrachtungsweise eines sehr komplexen Prozesses, der jedoch wie in Abschnitt 6.1.1 erklärt, auf diese Weise vereinfacht beschrieben werden kann. Die gleiche Ordnung beider Kinetiken könnte darauf Hinweisen, dass die Ausströmrates der entscheidende Faktor für die Geschwindigkeit eines Mikroschwimmers ist. Jedoch müssen noch weitere Faktoren untersucht werden, wie die minimale Oberflächenspannung und der Anteil von PEG in der Vernetzerlösung, beides wird im folgenden Kapitel beschrieben.

6.1.6. Anteil der Antriebssubstanz im umgebenen Medium

Eine weiteres Ziel bestand darin herauszufinden, welche Oberflächenspannungsdifferenz mindestens nötig ist, damit sich die Mikroschwimmer noch auf der Oberfläche bewegen können. Durch Vorversuche wurde die PEG 300-Konzentration $c_{\text{PEG 300}}$ in der Vernetzerlösung mittels Brechungsindexinkrementmessungen ermittelt. Dazu wurden zunächst Vergleichslösungen hergestellt und gemessen. Die Ergebnisse dazu sind im Anhang zu finden. Zu Messung der PEG 300-Konzentration $c_{\text{PEG 300}}$ in der Vernetzerlösung wurde ein bzw. fünf Mikroschwimmer auf eine Vernetzerlösung mit definiertem Volumen (10 mL) gegeben und für einen definierten Zeitraum schwimmen gelassen. Bei Erreichen des Zeitpunkts

wurden die Mikroschwimmer aus der Lösung entfernt und die Vernetzerlösung gemessen. Die Ergebnisse dieser Experimente sind vergleichend zwischen einem Mikroschwimmer (blau) und fünf Mikroschwimmer (rot) in Abbildung 6.19 gezeigt.

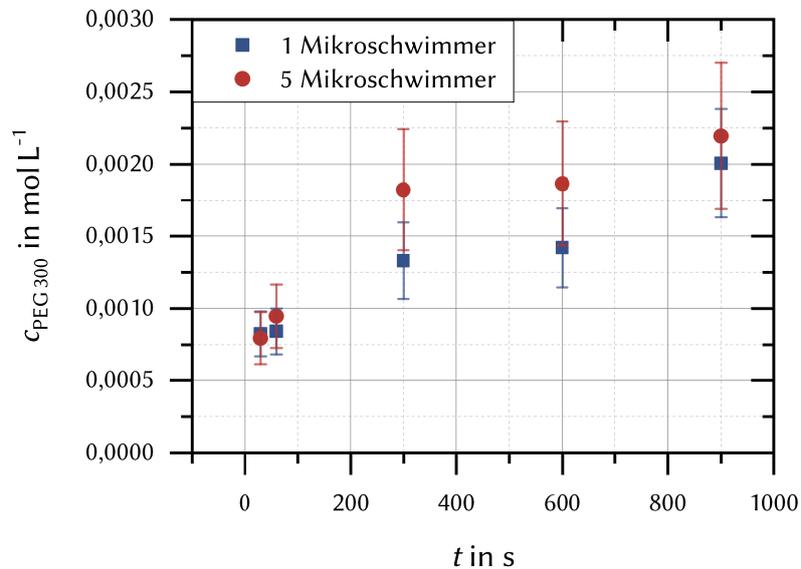


Abbildung 6.19.: Auftragung der PEG 300-Konzentration $c_{\text{PEG 300}}$ in der Vernetzerlösung im Vergleich zwischen 1 Mikroschwimmer (blau) und 5 Mikroschwimmer (rot).

Beide Messreihen beginnen bei etwa $0,0008 \text{ mg mL}^{-1}$ und steigen im weiteren Verlauf an. Bis sie nach 900 s ihr Maximum bei $0,0020 \text{ mg mL}^{-1}$ (1 Mikroschwimmer) bzw. bei $0,0022 \text{ mg mL}^{-1}$ (5 Mikroschwimmer) erreichen. Dabei liegen die Werte der fünf Mikroschwimmer erwartungsgemäß über den Konzentrationswerten bei einem Mikroschwimmer. Doch nicht wie erwartet um das 5-fache, sondern lediglich um durchschnittlich 27 %. Da es sich um sehr geringe Mengen PEG 300 in der CaCl_2 -Lösung handelt, ist die Streuung relativ groß. Auch ist jeder Wert eine neue Messreihe und keine Messung des gleichen Systems, so dass gerade bei vielen Mikroschwimmern der Herstellungsprozess nicht zum gleichen Zeitpunkt abläuft. Dadurch sind die fünf Mikroschwimmer nicht exakt gleich und haben unterschiedliche Mengen PEG verloren, dies wiederholt sich bei jeder Messreihe erneut. Deshalb kann diese Art der Messung nur als Trendmessung gesehen werden. Mit dem Ergebnis, dass im Laufe des Schwimmvorgang immer mehr PEG austritt.

Durch den Nachweis der steigenden PEG-Konzentration bei sinkender Geschwindigkeit während des Schwimmvorgangs, stellte sich die Frage, ob der Schwimmvorgang auch

durch das austretende PEG und dessen eigene Oberflächenspannung vermindert wird. Oder ob der Grund ausschließlich die sinkende PEG-Konzentration innerhalb des Mikroschwimmers ist, die irgendwann nicht mehr als Antrieb ausreicht.

Dazu wurde zunächst eine Reihe von Experimenten durchgeführt, deren Ziel es war, ein Oberflächenspannungsgleichgewicht zwischen dem Mikroschwimmer und der Vernetzerlösung herzustellen. Damit dies gelingen konnte, wurde PEG 300 in die Vernetzer-Lösung gegeben. Diese wurde immer weiter erhöht (Konzentrationsreihen), bis schließlich keine Bewegung des Mikroschwimmers mehr möglich war. Die PEG-Konzentrationen wurden im Bereich von $0,0250 - 0,0418 \text{ mol L}^{-1}$ variiert, während die Vernetzer-Konzentration gleich blieb ($w_{\text{CaCl}_2} = 2 \%$). Auf diese Lösung wurden jeweils einzelne Mikroschwimmer gesetzt und mittels Videoaufnahmen getrackt. Bei den Mikroschwimmern handelt es sich weiterhin um das Referenzsystem ($w_{\text{PEG 300}} = 5 \%$, $w_{\text{Alginat}} = 0,5 \%$).

Um deutlich zu machen, wie stark selbst kleine Konzentrationsänderung an PEG in der Vernetzerlösung die Schwimmdauer beeinträchtigt, wurde zunächst reines $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ als Vernetzerlösung verwendet. In Abbildung 6.20 ist die Schwimmdauer der Kapseln in dieser Lösung (in schwarz) gegenüber ihrer Geschwindigkeit aufgetragen. Wie aus dem Diagramm ersichtlich wird, bewegen sich die Schwimmer selbst nach 20 min noch. Neben dem zeitabhängigen Geschwindigkeitsverlauf des Referenzsystems sind in dem Diagramm ebenfalls die Geschwindigkeitsverläufe von Mikroschwimmern gezeigt, deren Schwimmmedium ebenso das Referenzsystem war, allerdings mit einer Zugabe von sehr kleinen Konzentrationen PEG ($0,0250 - 0,0418 \text{ mol L}^{-1}$). Diese, dargestellt in verschiedenen Farben, zeigen einen deutlich anderen Verlauf, als die schwarze Kurve. Bereits kleine Konzentrationen von PEG führen zu einer deutlichen Veränderung des Geschwindigkeitsprofils. Mikroschwimmer auf der Oberfläche von PEG-Vernetzermischungen schwimmen deutlich langsamer und kürzer. Zu jedem Zeitpunkt ist die Geschwindigkeit der Mikroschwimmer der unvermischten CaCl_2 -Lösung deutlich höher als in den verschiedenen Konzentrationen der Vernetzerlösungen.

Selbst die Proben mit der geringsten Konzentration an PEG liegen noch deutlich unter dieser Geschwindigkeit. Genauso verhält es sich mit der Schwimmdauer der Kapseln. Wie aus Abbildung 6.20 ersichtlich wird, bewegen sich die Kapseln in der reinen CaCl_2 -Lösung selbst nach den gemessenen 20 min noch. Die Kapseln in den verschiedenen Vernetzerlösungen bewegen sich bereits nach wenigen Minuten bzw. Sekunden nicht mehr. Um den Grenzwert zu bestimmen, an dem sich die Mikroschwimmer nicht mehr bewegen, wurden die aufgetragenen Geschwindigkeit-Zeit-Diagramme mit einer exponentiellen Abklingkurvenfunktion angefüttet. Diese wird beschrieben durch den Term $v = v_0 \cdot e^{-k_{\text{R}} \cdot t}$ mit den

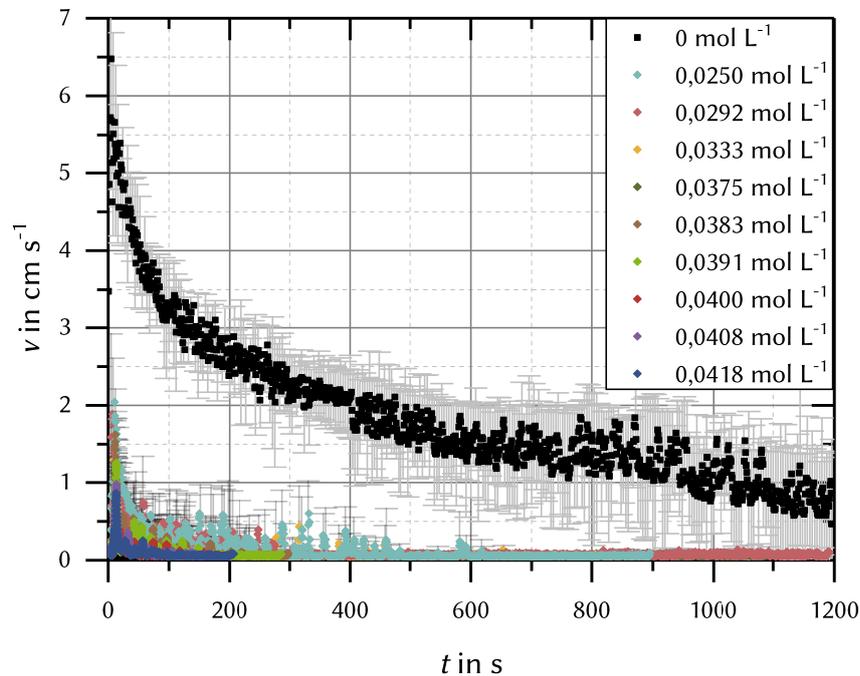


Abbildung 6.20.: Vergleich der Schwimmdauer der PEG-Alginat-Mikroschwimmer in verschieden konzentrierten Gemischen aus PEG 300 (0,0250 - 0,0418 mol L⁻¹) und Standard-Vernetzerlösung gegenüber reiner Vernetzerlösung.

vier Parametern der Amplitude A , der Abklingrate k_R und y_0 dem Grenzwert, welcher sich der Funktion asymptotisch annähert, sowie x_0 für eine Verschiebung der Funktion zu höheren Werten. Dadurch können Schwimmbewegungen, die erst verspätet oder mit Unterbrechungen stattfinden, eingerechnet werden, wodurch ein realistischer Verlauf der Geschwindigkeit v gegen die Zeit t beschrieben werden kann.

Der Grenzwert für einen Stillstand wurde bei $0,09 \text{ cm s}^{-1}$ gesetzt. Dieser Wert liegt knapp über den Grenzwerten y_0 aller Funktionen, außerdem liegt die Nullstreuung typischerweise im Durchschnitt bei $(0,056 \pm 0,035) \text{ cm s}^{-1}$ im Bereich zwischen 0 und $0,327 \text{ cm s}^{-1}$. Bei den großen Werten handelt es sich um Artefakte der Messung oder nachträglicher Bewegung der Mikroschwimmer. Diese werden durch den exponentiellen Fit eingerechnet, so dass dieser ein realistisches Bild der Bewegung wiedergibt und der Schnittpunkt mit dem Grenzwert, der jeweilige Bewegungsdauer entspricht.

Einer dieser Fits ist im Anhang in Abbildung A.6A gezeigt. Dabei handelt es sich um eine

Messung der höchsten PEG 300 Konzentration in der Vernetzerlösung von $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Dort wird auch die Streuung erkenntbar. Ein Mikroschwimmer kann sich somit auch noch nach der Schwimmdauer bewegen, doch findet der Hauptteil der Bewegung während der Schwimmdauer τ statt. Da alle Schwimmdauern auf diese Art bestimmt wurden, liegt eine Vergleichbarkeit zwischen den Konzentrationen vor. Auf die Funktion in Abbildung A.6A soll beispielhaft genauer eingegangen werden. Ihre Funktionsvorschrift lautet $v(c) = 0,0875 + 0,4151 \cdot e^{-\frac{c-74,4921}{55,0860}}$, somit strebt sie ein Plateau bei $0,0875 \text{ cm s}^{-1}$ mit einer Abklingrate k_R von $55,0860 \text{ s}^{-1}$ und erreicht damit den Bereich ohne Bewegung bei etwa 357 s, dies entspricht der Schwimmdauer τ .

In Abbildung A.6B sind mehrere Messungen bei $c = 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ gezeigt, sowie die in Rot gekennzeichnete Fläche, welche als Bereich ohne Bewegung definiert ist und Geschwindigkeiten unter $0,09 \text{ cm s}^{-1}$ betrifft. Durch die Schnittpunkte der Fit-Funktionen mit der entsprechenden Gerade wurden die Schwimmdauern bestimmt, so dass bei $c_{\text{PEG}} = 0,0418 \text{ mol L}^{-1}$ eine durchschnittliche Schwimmdauer τ von $(312 \pm 39) \text{ s}$ vorliegt.

Tabelle 6.2.: Konzentration c und Schwimmdauer τ der Mikroschwimmer.

c in mol L^{-1}	0,0250	0,0292	0,0333	0,0375	0,0383	0,0391	0,0400	0,0408	0,0418
τ in s	312 ± 39	212 ± 86	169 ± 26	119 ± 41	104 ± 12	94 ± 18	43 ± 9	66 ± 7	29 ± 2

In Tabelle 6.2 sind alle gemessenen Konzentrationen c und die jeweiligen, wie zuvor beschrieben, ermittelten Schwimmdauern τ aufgelistet. Diese sind nochmals grafisch als Mittelwertskurve mit den jeweiligen Schwimmdauern τ in Abbildung A.7 im Anhang gezeigt. Es wird ersichtlich, dass die PEG-Konzentration einen maßgeblichen Einfluss auf die Schwimmdauer der Alginatkapseln hat. Die längste Schwimmdauer liegt hier bei lediglich 5 min bei der Probe mit dem geringsten Anteil an PEG ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$), das entspricht nicht einmal der Hälfte der Schwimmdauer des Referenzsystems. Die geringste Schwimmdauer liegt bei der Probe mit der höchsten PEG Konzentration ($0,0418 \text{ mol L}^{-1}$) und beträgt gerade einmal 48 s. Der Konzentrationsunterschied von $0,0168 \text{ mol L}^{-1}$ zwischen den beiden Proben bewirkt eine Verzehnfachung der Schwimmdauer.

Diese Tatsache zeigt deutlich, dass selbst geringe Konzentrationsunterschiede zwischen den Vernetzerlösungen die Schwimmdauer erheblich beeinträchtigen. Dies ist noch deutlicher zu sehen, wenn die Schwimmdauern, gegen die Konzentration aufgetragen werden, wie es in Abbildung 6.21A erfolgt ist. Direkt auffällig ist die lineare Abnahme der Schwimmdauer mit steigender Konzentration. Dieser Trend war zu erwarten, da der Mechanismus der untersuchten Mikroschwimmer auf der MARANGONI-Strömung basiert und somit eine Oberflächenspannungsdifferenz (vgl. Abbildung 6.21C) zugrunde liegt. Bei stei-

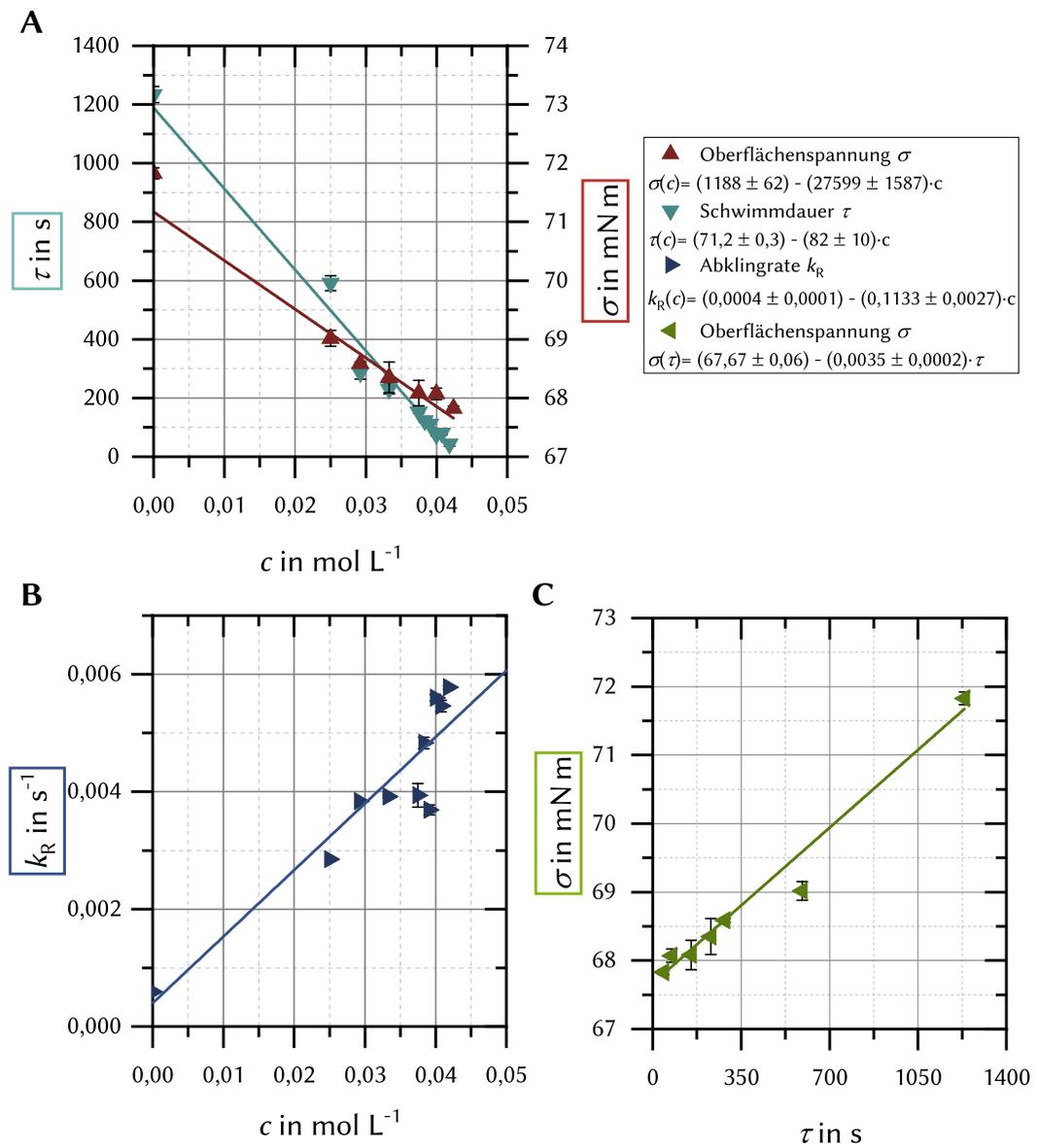


Abbildung 6.21.: A: Auftragung der Schwimmdauer τ und Oberflächenspannung σ gegen die Konzentration c . B: Auftragung der Abklingrate k_R und C: Auftragung der Oberflächenspannung σ gegen die Schwimmdauer τ . Die jeweiligen linearen Regression befinden sich oben rechts.

gender PEG 300 Konzentration verringert sich die Oberflächenspannung σ und nähert sich so dem Wert der Mikroschwimmerlösung, bzw. der des austretenden PEGs an. Durch bereits vorhandenes PEG, wird schneller ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Mikroschwimmer und umgebender Lösung erreicht, wodurch es zu einer deutlich verkürzten Schwimmdauer kommt. Wird die Konzentrationsreihe weitergeführt, beginnt der Mikroschwimmer nicht einmal mit seiner Bewegung. Dieser Punkt ist bereits bei einer minimalen Konzentrationserhöhung erreicht. Die letzten Bewegungen konnten nur noch bei einer Konzentration von $c_{\text{PEG}} = 0,0418 \text{ cm s}^{-1}$ registriert werden, somit wurde dies als das Minimum der benötigten Konzentrationsdifferenz gesetzt. Durch Extrapolation mit den erhaltenen Werten wurde der Nullpunkt errechnet, also der Punkt, an dem Mikroschwimmerlösung beziehungsweise austretende PEG-Lösung und umgebende Vernetzer-PEG-Lösung im Gleichgewicht stehen und keine Bewegung mehr möglich ist. Dieser liegt bei einer Konzentration von $0,0444 \pm 0,0004 \text{ mol L}^{-1}$.

Abbildung 6.21B zeigt die steigende Abklingrate k_R bei steigender Konzentration c . Dies entspricht den Beobachtungen, die auch bei den Geschwindigkeiten gemacht wurden. Je größer die Konzentration, desto langsamer der Mikroschwimmer. Mit steigender Konzentration wird auch die Abklingrate größer und je größer k_R , desto steiler wird das Sinken der Geschwindigkeit. Dieser Trend ist linear und damit wird auch gezeigt, dass es sich bei der Kinetik des Schwimmmechanismus um eine Kinetik 1. Ordnung handelt. Denn die Reaktionsgeschwindigkeit, in diesem Fall die Bewegungsgeschwindigkeit des Mikroschwimmers, ist linear abhängig von der Konzentration im umgebenden Medium bzw. der Konzentrationsdifferenz zwischen Kapsel und Medium (vgl. Abschnitt 6.1.1).

Ein direkter Vergleich zwischen der außen (blau) und der innen (rot) Konzentration ist in Abbildung 6.22 aufgetragen. Dort sind die beiden Konzentrationen gegen die Schwimmdauer τ aufgetragen. Es zeigt sich erwartungsgemäß, dass mit steigender Schwimmdauer τ die Konzentration c_{innen} sinkt. Genau entgegengesetzt verhält es sich mit der PEG-Konzentration $c_{\text{außen}}$ außerhalb des Mikroschwimmers im umgebendem Medium. Diese wird bei längerer Schwimmdauer höher.

Zusammenfassend kann aus diesen Experimenten geschlossen werden, dass mit steigender Konzentration von PEG 300 in der Vernetzerlösung die Schwimmdauer der Kapseln deutlich abnimmt. Denn mit der steigenden Konzentration außen (Vernetzerlösung) nimmt der Konzentrationsgradient zwischen der Lösung und den Alginatkapseln ab. Somit wird auch die Ausströmrates kleiner und damit auch die Bewegungsgeschwindigkeit der Kapseln. Durch die lineare Abhängigkeit der Schwimmdauer τ von der Oberflächenspannung σ (Abbildung 6.21C), wäre es theoretisch denkbar, durch eine weitere Erhöhung der

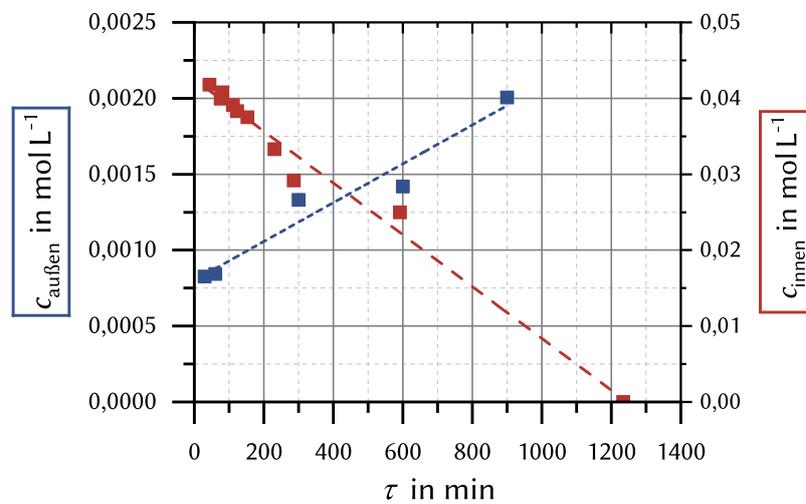


Abbildung 6.22.: Auftragung der PEG 300-Konzentration innerhalb eines Mikroschwimmers c_{innen} und außerhalb eines Mikroschwimmers $c_{\text{außen}}$ gegen die Schwimmdauer τ .

Oberflächenspannung eine zusätzliche Verlängerung der Schwimmdauer τ zu erreichen. Dies ist jedoch nur schwer zu erreichen. Es wurden mehrere Ansätze ausprobiert, die im Abschnitt 6.2 genauer erklärt werden.

6.1.7. Kreisbewegungsanalyse

Zur weiteren Analyse der Bewegung wurden Kreisbewegungsanalysen entsprechend Abschnitt 5.3.1 durchgeführt. Durch diese können die Art, Häufigkeit und Stärke von Richtungsänderungen beschrieben und analysiert werden. Der Winkel der diese Änderung im Zeitschritt Δt zwischen den Koordinaten $(x_i; y_i)$ und $(x_{i+1}; y_{i+1})$ beschreibt wird als Drehwinkel ω bezeichnet.

Ein Beispiel ist in Abbildung 6.23 gezeigt. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen dabei die verschiedenen Drehrichtungen der Bewegung. Rechtskurven haben dabei negative Werte und sind in Blau dargestellt, Linkskurven entsprechend positive Werte und in Rot. In Abbildung 6.24 ist die Häufigkeit der jeweiligen Drehwinkel dargestellt.

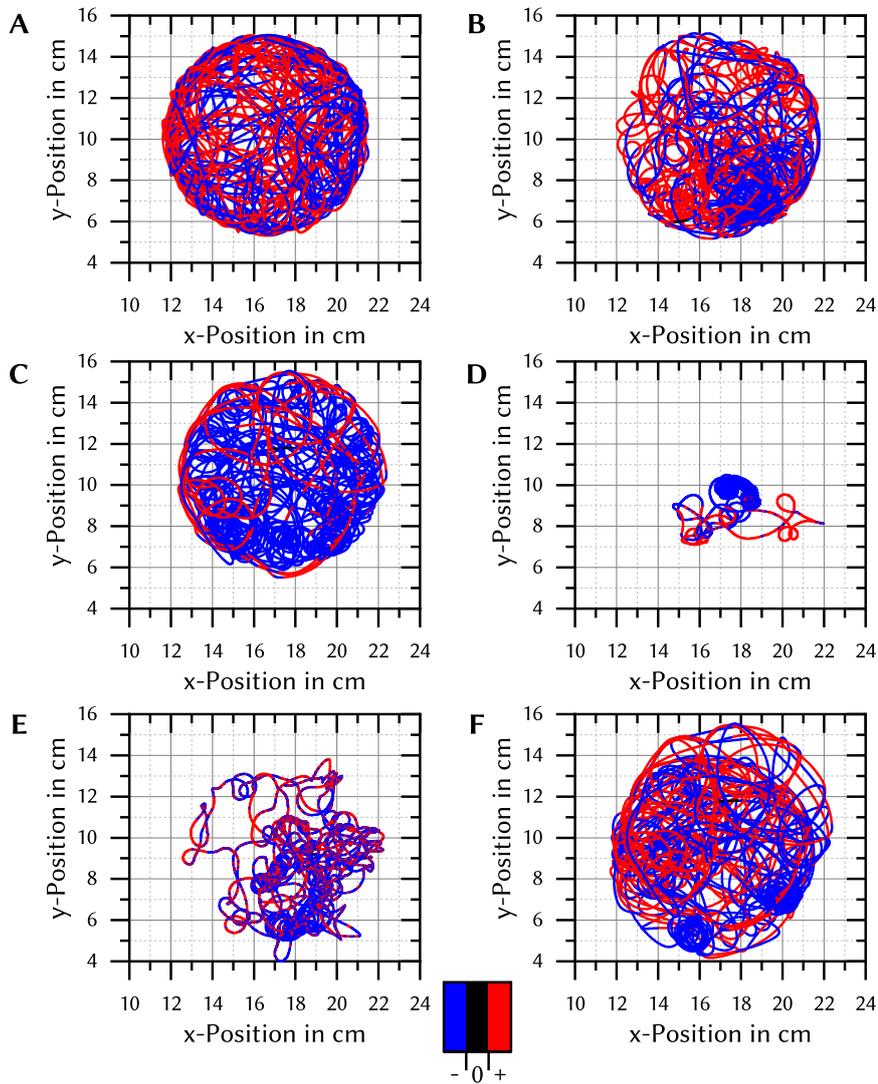


Abbildung 6.23.: Auftragung verschiedener Trajektorien des Referenzsystems mit farblicher Hervorhebung des Drehwinkels an der jeweiligen Position (Blau: -, negatives Ergebnis, im Uhrzeigersinn ; Rot: +, positives Ergebnis, gegen den Uhrzeigersinn).

Die Grafiken in Abbildung 6.23A-F zeigen beispielhaft mehrere Positionstrackings mit der farblichen Markierung des Drehwinkels ω von verschiedenen Messungen des Referenzsystems. Deutlich wird die verschiedenartige Bewegungsform und Flächenausnutzung der Mikroschwimmer. Das fällt besonders bei Abbildung 6.23D auf. Der dort getrackte Mikroschwimmer bewegt sich fast nur an derselben Stelle. Die Bewegungsmuster A-F

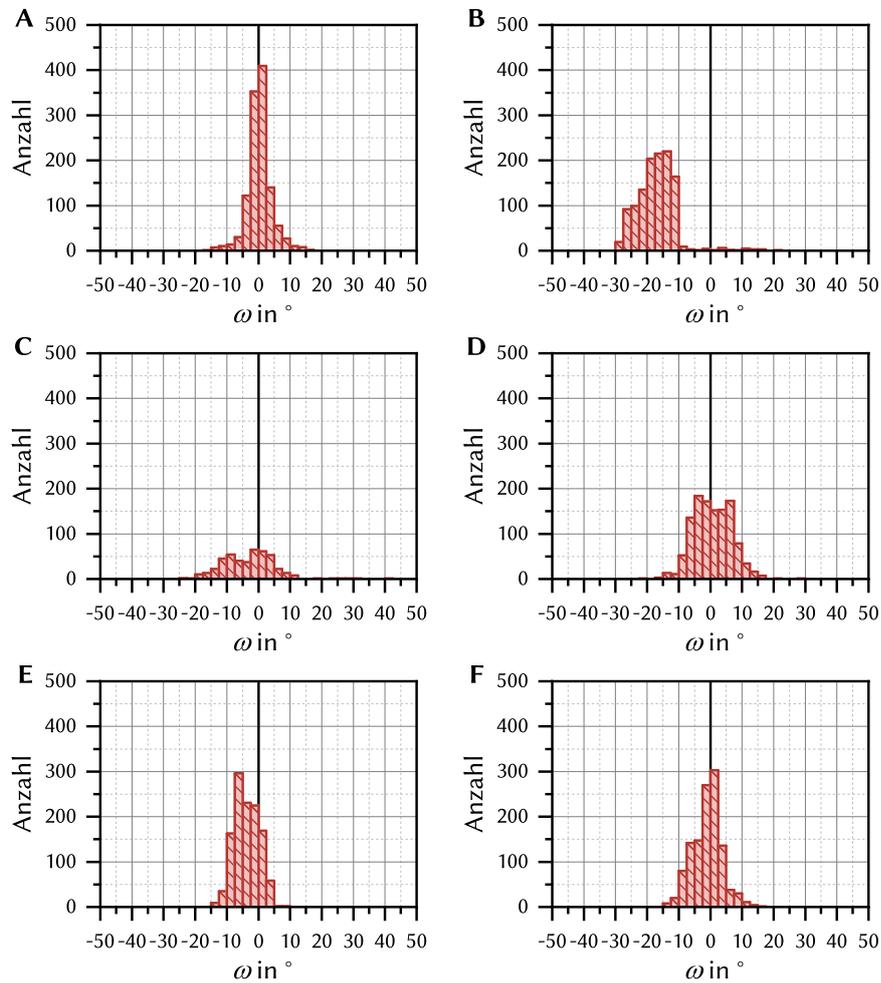


Abbildung 6.24.: Häufigkeit des Drehwinkels ω des Referenzsystems bei unterschiedlichen Messungen.

unterscheiden sich insgesamt sehr deutlich. Dies spiegelt sich auch in Abbildung 6.24 wieder. Denn jede Messung unterscheidet sich auch signifikant in der Häufigkeit des Drehwinkels ω voneinander. Dadurch zeigt sich, dass es keine Systematik bei der Schwimmbewegung gibt. Wie auch bei der reinen Bewegungsanalyse (folgt in Abschnitt 6.2.4, vgl. Abbildung 6.40), folgt der Drehwinkel keinen systematisch erfassbaren Bewegungen. Zu erwähnen ist aber, dass die daraus ermittelten Parameter wie die Geschwindigkeit v , die Schwimmdauer τ oder die Abklingrate k_R sich nicht signifikant unterscheiden. Es scheint

dadurch, dass die Verteilung der Drehwinkel ω von jeweiligen Startbedingungen, wie der Gelierung, zufällig generiert zu werden.

6.1.8. Mittlere quadratische Verschiebung

Über die mittlere quadratische Verschiebung (MSD) kann ermittelt werden, ob es sich um eine normale oder anormale Diffusion bei der Bewegung handelt und ob es sich somit bei den Mikroschwimmern um einen *Random Walker*^A handelt.

Die MSD ist gegeben durch Formel 6.5 gegeben, mit D der effektiven Diffusion und α ein Exponent, der größer, kleiner oder gleich eins sein kann.

$$\langle r^2(t) \rangle = Dt^\alpha \quad (6.5)$$

Superdiffusion mit $\alpha > 1$ entsprechen im theoretischen *Random-Walk*-Modell dem LÉVY-Flug, d. h. zu Bewegungen mit großen Sprüngen.^[121] Es konnte gezeigt werden, dass die Bewegung einzelner Zellen in Zellaggregaten diesen Bewegungen entspricht.^[122] Sie tritt allgemeine in *Random-Walk*-Prozessen auf, bei denen die Sprunglängenverteilung endlastig ist. Hier gilt der zentrale Grenzwertsatz nicht mehr, da die Varianz von endlastigen Verteilungen divergiert.^[121] Anomale Divergenz kann ebenfalls durch zeitliche oder räumliche Korrelationen induziert werden.^[123]

Die mittlere quadratische Verschiebung zeigt eine anomale Superdiffusion ($\langle r^2(t) \rangle \propto t^\alpha$), wobei $\alpha > 1$ ist (vgl. Abbildung 6.25). Allerdings weisen die Positionstrackings keine starken und häufigen Sprünge auf, deshalb sollte überprüft werden, ob es sich um eine anormale Diffusion vom „korrelierenden Typ“ handelt. Denn wenn die Korrelationen andererseits als t^{-k} mit $k < 1$ skalieren, modifizieren sie das typische Verhalten der Varianz und verstärken so die Diffusion.^[122,123]

^ADer *Random Walk* ist ein mathematisches Modell für eine Bewegung, bei der die einzelnen Schritte zufällig erfolgen. Spezifische Fälle oder Grenzen von *Random Walks* umfassen die LÉVY-Flug- und Diffusionsmodelle wie die BROWNSche Bewegung. Als *Random Walker* wird ein Partikel bezeichnet, der die entsprechende Bewegung aufweist und daher mit diesem Algorithmus beschrieben werden kann.

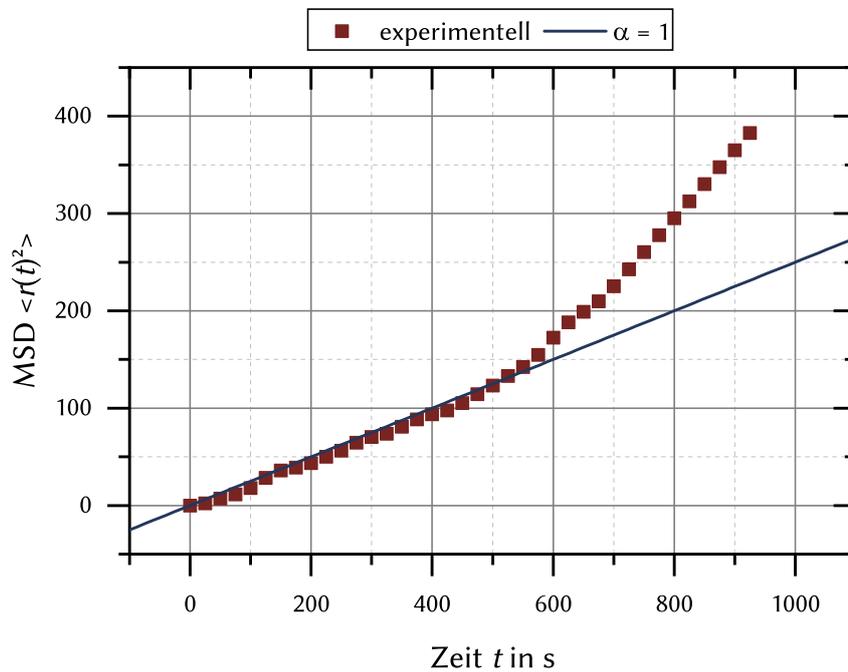


Abbildung 6.25.: Beispiel der Ergebnisse einer mittlere quadratische Verschiebung aufgetragen gegen die Zeit t in Rot; dazu ist zum Vergleich die normale Diffusion mit $\alpha = 1$ eingezeichnet.

Dazu wurde die Autokorrelationsfunktionen der Geschwindigkeiten $C(t)$ berechnet. Für große t zeigte sich, dass $C(t) \propto t$ mit $k = 0,66$. Dies deutet darauf hin, dass zeitliche Korrelationen die Ursache der anomalen Diffusion sein könnten. Auch räumliche Korrelationen können die Dynamik verändern. Für Dimensionen $d > 2$ führen nur weitreichende Korrelationen zu anomaler Diffusion. Aber auch schwache Korrelationen können eine anomale Diffusion induzieren^[123]. Abbildung 6.26 zeigt die zeitliche und räumliche Korrelationen der Geschwindigkeiten. Die Korrelationslänge liegt in der Größenordnung von etwa 1-2 mm. Dies entspricht ein bis zwei Mikroschwimmerlängen.

Die Ergebnisse weisen also darauf hin, dass es eine anomale, korrelierende Diffusion gibt. Diese ist gut erklärbar, durch die Spreitung und anschließende Diffusion vom PEG. Dies passiert nicht sofort, sondern benötigt eine Zeit. Daher können Spuren von PEG auf der Oberfläche zu einer Fernkorrelationen führen.

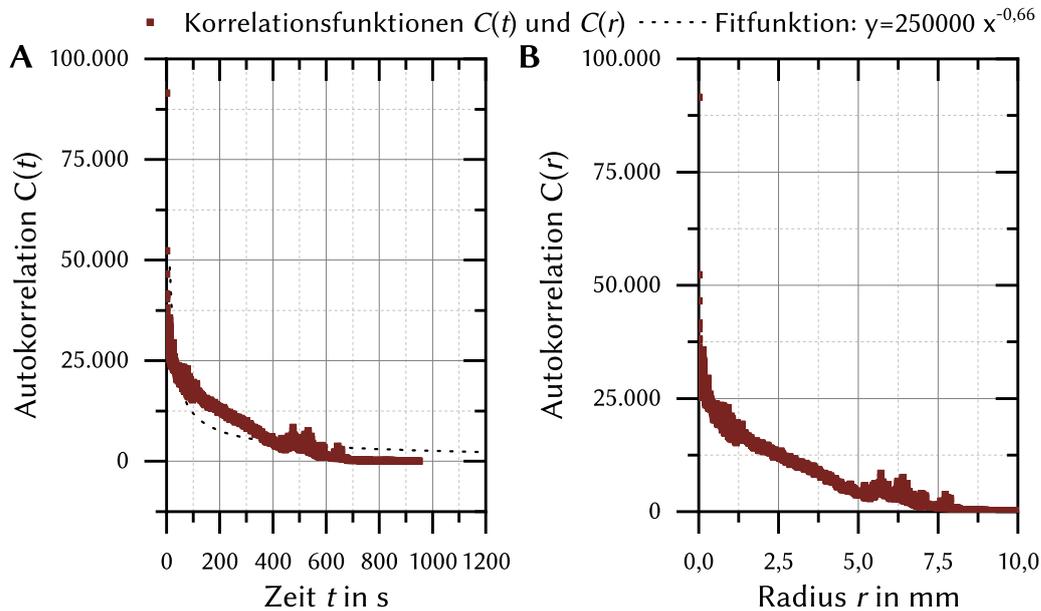


Abbildung 6.26.: Zeitliche (A) und räumliche (B) Korrelationen der Geschwindigkeiten.

6.1.9. Minimalgröße

Die Natur liefert viele Beispiele für hocheffiziente biologische Mikroschwimmer, doch diese sind viel kleiner, als die bisher beschriebenen Zellen. Im Fall von Eukaryonten, also Zellen mit echtem Zellkern und reichlicher Kompartimierung, sind sie bis zu 100 μm groß. Bei Prokaryonten, Einzellern ohne Zellkern, wie Bakterien, liegt die Maximalgröße nur bei 10 μm . Um in einen Größenbereich von lebenden Zellen zu kommen, war es sehr wichtig, die Größe der neuentwickelten Mikroschwimmer zu verringern, denn die bisher erhaltenen Mikroschwimmer liegen in einem Bereich von $(1631 \pm 78) \mu\text{m}$. Da die manuelle Herstellungsmethode nicht ermöglicht, die Kapselgröße maßgeblich zu verringern, wurden verschiedenen Ansätze ausprobiert, die im Folgenden dargestellt werden sollen.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die REYNOLDS-Zahlen der Standard-Mikroschwimmer in dieser Arbeit 80 betragen.^B Womit sie sich theoretisch nicht im Bereich kleiner REYNOLDS-Zahlen bewegen. Doch die kleinsten Systeme wiesen Zahlen im Bereich von 0,5-0,8 auf und lagen damit im Bereich sehr kleiner REYNOLDS-Zahlen ($Re < 1$). Leider konnte diese mit den zur Verfügung stehenden technischen Mitteln nicht hinreichend analysiert werden, deshalb musste auf das Standardsystem zurückgegriffen werden.^C

^B $\rho \approx 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $\nu \approx 0,0001 \text{ Pa s}$, $d \approx 0,002 \text{ m}$, $v \approx 4 \text{ cm s}^{-1}$

^C Eine Erhöhung der Viskosität war leider ebenfalls nicht möglich, da diese nur mit der Zugabe weiterer Sub-

6.1.9.1. Trocknungsverfahren

Zunächst wurden fertige Mikroschwimmer getrocknet. Die Herstellung fand gemäß der in Abbildung 5.1 beschriebenen Methode statt. Als Vernetzer diente CaCl_2 , welches in einer wässrigen PEG-Lösung ($w_{\text{PEG}} = 5\%$) gelöst wurde. Die gewählte Konzentration, entsprach der PEG-Konzentration im Inneren der Mikroschwimmer, um eine Änderung der Stoffmenge aufgrund von Diffusion zu verhindern. Dadurch tauchen die PEG-Alginat-Tropfen direkt in das Vernetzerlösungsgemisch ein; es entstehen in diesem Fall keine halbkugelförmige, sondern kugelförmige Beads. Diese wurden im Anschluss mit einem PEG-Wassergemisch äquivalenter Konzentration gewaschen und 24 h bis 48 h bei 50°C getrocknet. Durch die Trocknung kommt es aufgrund des Wasserverlusts zur Schrumpfung des Alginatgels.

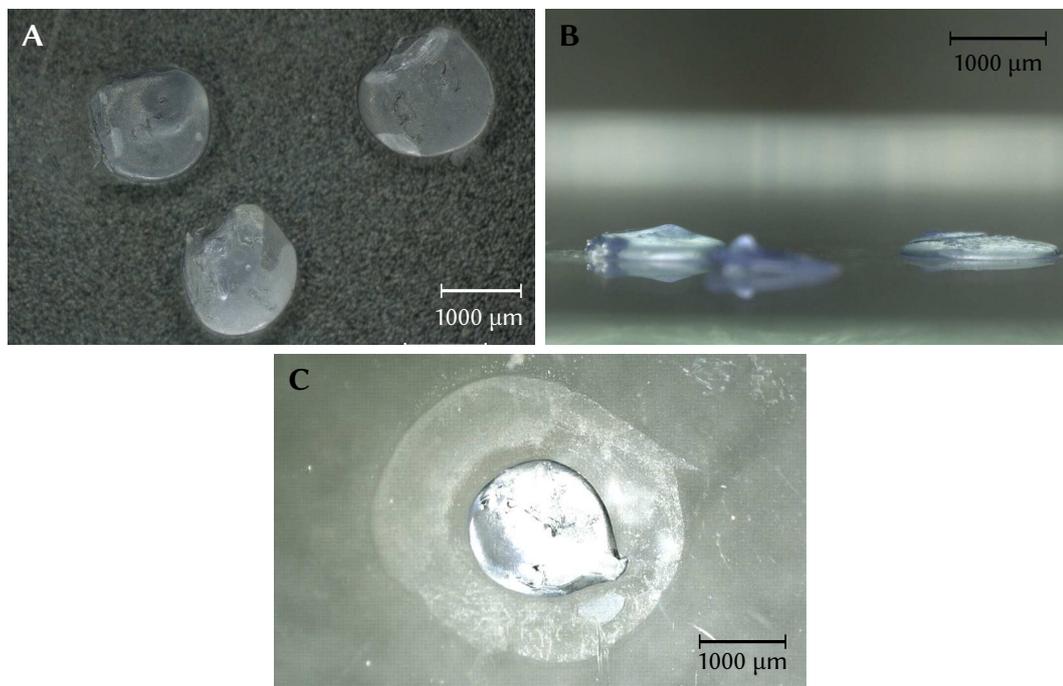


Abbildung 6.27.: Verschiedene Ansichten getrockneter Mikroschwimmer. **A:** Aufsicht; **B:** Seitenansicht; **C:** Aufsicht mit kreisförmigem Bereich aus ausgetretenem PEG.

Die daraus resultierenden Mikroschwimmer sind in Abbildung 6.27 gezeigt. Deutlich wird, dass sich nur eine Dimension stark verkleinert. Besonders das zweite Bild zeigt die

stanzen erfolgen konnte. Diese veränderten die Oberflächenspannung aber so stark, dass keine Bewegung der Mikroschwimmer mehr möglich war.

deutliche Abnahme in der Höhe von über 80 % zu einer durchschnittlichen Höhe (Abbildung 6.27B), hier weiter bezeichnet als vertikaler Durchmesser $d_{v,\text{getrocknet}}$, von $(206 \pm 79) \mu\text{m}$. Der dazu senkrechte Durchmesser $d_{h,\text{getrocknet}}$ hingegen ist deutlich weniger geschrumpft, um nur 5 %, und liegt bei $(1551 \pm 878) \mu\text{m}$. Dies ist nicht besonders überraschend, da die Art der Trocknung durch die Wechselwirkung mit dem Untergrund diese Form begünstigen. Doch bei Betrachtung der dritten Mikroskopieaufnahme, wird deutlich erkennbar, dass in der horizontalen Ebene ein annähernd kreisförmiger Bereich ist, der größer ist, als der zentral gelegene Mikroschwimmer (Abbildung 6.27C). Es handelt sich dabei um ausgetretenes PEG, welches zusammen mit dem Wasser bei der Trocknung aus den Mikroschwimmern herausdiffundiert ist.

Dies ist natürlich problematisch, da auf diese Weise nicht garantiert werden kann, dass die Konzentration der vorher Eingestellten entspricht. Dieses Problem kann umgangen werden, wenn statt einem Trockenschrank eine Lyophile benutzt wird. Dies wurde bereits zur Bestimmung der Ausströmungsrate von PEG (vgl. Abschnitt 5.4) genutzt. Bei gefriergetrockneten Beads diffundieren keine PEG-Moleküle aus den Beads heraus. Doch der Nachteil ist, dass auf diese Weise hergestellte Mikroschwimmer nicht mehr schwimmfähig sind, die durch Trocknung in einem handelsüblichen Trockenschrank hingegen schon. Aufgrund der deutlich anderen Struktur, der gefriergetrockneten Beads kann viel mehr Wasser eindringen und die Beads sinken einfach nach unten. Die im Trockenschrank getrockneten Mikroschwimmer sind strukturell deutlich ähnlicher den Ungetrockneten. Sie scheinen eher in sich zusammengefallen zu sein, als vollständig durchgetrocknet (vgl. Abschnitt 5.4). Wodurch sich aber wieder das Problem mit der Reproduzierbarkeit ergibt, da weder der Wasser- noch der PEG-Anteil in jedem Mikroschwimmer gleich sind.

6.1.9.2. Sprühverfahren

Als zweite Methode wurde ein Sprühverfahren gewählt. Dazu wurde mit einem handelsüblichen Pumpdosiersprüher die PEG-Alginatlösung auf eine Vernetzerlösung gesprüht. Die dadurch entstanden Kapseln bewegten sich ebenfalls auf der Oberfläche. Sie waren im Vergleich zu den Standardmikroschwimmern sehr viel schneller. Jedoch konnte die Geschwindigkeit aufgrund der geringen Größe und der sehr schnellen Bewegungen der Kapseln nicht exakt ermittelt werden. Denn aufgrund der Größe konnte nicht ausreichend Kontrast erreicht werden, der für das Tracking nötig ist. Nicht mal eine durchgehende Sichtbarkeit auf den Videos konnte gewährleistet werden, so dass auch ein manuelles Tracking nicht möglich war.

Obwohl mittels dieses Verfahrens deutlich kleinere Kapseln hergestellt werden konnten,

waren deren Größen über einen relativ breiten Bereich verteilt (145 ± 90) μm . Der Grund hierfür ist die einfache Sprühvorrichtung ohne Möglichkeit zur Einstellung der Tropfengröße. Dies kann nur durch andere Verfahren erreicht werden und nicht über einen einfachen mechanischen Pumpdosiersprüher. Besser geeignet sind dabei elektrische Zerstäuber, welche mit einem hohen Druck arbeiten und Tropfen mit einheitlicher Größe herstellen können. Dieses Verfahren ist auch eine bekannte Methode für die Herstellung von Mikrokapseln. Um das zu erreichen sind aber Eigenschaften wie die Dichte und die Viskosität der Lösung der Mikroschwimmer von Bedeutung. Allerdings konnte bereits gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen der Größe der Mikroschwimmer und deren Geschwindigkeit besteht. Es ist auch in der Literatur bekannt, dass es eine Minimalgröße gibt, bei denen Mikroschwimmer, die aufgrund der MARANGONI-Konvektion angetrieben werden, noch eine Bewegung ausführen.^[28]

6.1.9.3. Vergleich

Beim Größenvergleich der verschiedenen Herstellungsmethoden werden deutliche Unterschiede klar. Die Durchmesser der unterschiedlichen Sorten Mikroschwimmer sind in Abbildung 6.28 vergleichend dargestellt. In Abbildung 6.28A ist die relative Häufigkeit h_{100} auf der Basis von 100 Mikroschwimmern gegen deren Größe aufgetragen. Direkt fällt der Große freie Bereich zwischen 500 und 1300 μm auf, in dem keine Mikroschwimmer auftreten. Im Bereich hoher Größen sind in Grün die Mikroschwimmer zu finden, die mit der Spritze hergestellt wurden, deren Durchmesser werden mit d_{Standard} bezeichnet. In gleicher Größenordnung befinden sich die auf gleiche Weise hergestellten, doch im Anschluss getrockneten Mikroschwimmer. Die deutliche Differenz zwischen dem vertikalen Durchmesser $d_{v,\text{getrocknet}}$ in hellblau, von (206 ± 79) μm und dem in blau dargestelltem horizontalen Durchmesser $d_{h,\text{getrocknet}}$ (1551 ± 878) μm , werden hier besonders deutlich. Während der Letztgenannte etwa der Größe der Standard-Mikroschwimmer entspricht, ist der vertikale Durchmesser etwa so groß wie der Durchmesser des gesprühten Mikroschwimmer $d_{\text{gesprüht}}$, welcher um 30 % kleiner ist und bei (145 ± 90) μm liegt.

In Abbildung 6.28B ist der Boxplot der Größenunterschiede der Durchmesser der unterschiedlichen Sorten Mikroschwimmer wieder deutlich zu erkennen. Der Vorteil dieser Grafik ist, dass direkt ein schneller Eindruck über die Datenbereiche und deren Verteilung vermittelt werden kann. Durch die Box wird direkt das Streuungsmaß ablesbar, in dem die mittleren 50 % der Stichprobe liegen. Auffällig ist direkt, dass es sich vermutlich bei der Hälfte der Verteilungen um eine Normalverteilung handelt, dies wird durch die Symmetrie des Boxplots und der Position des Medians innerhalb der Box ersichtlich. Besonders

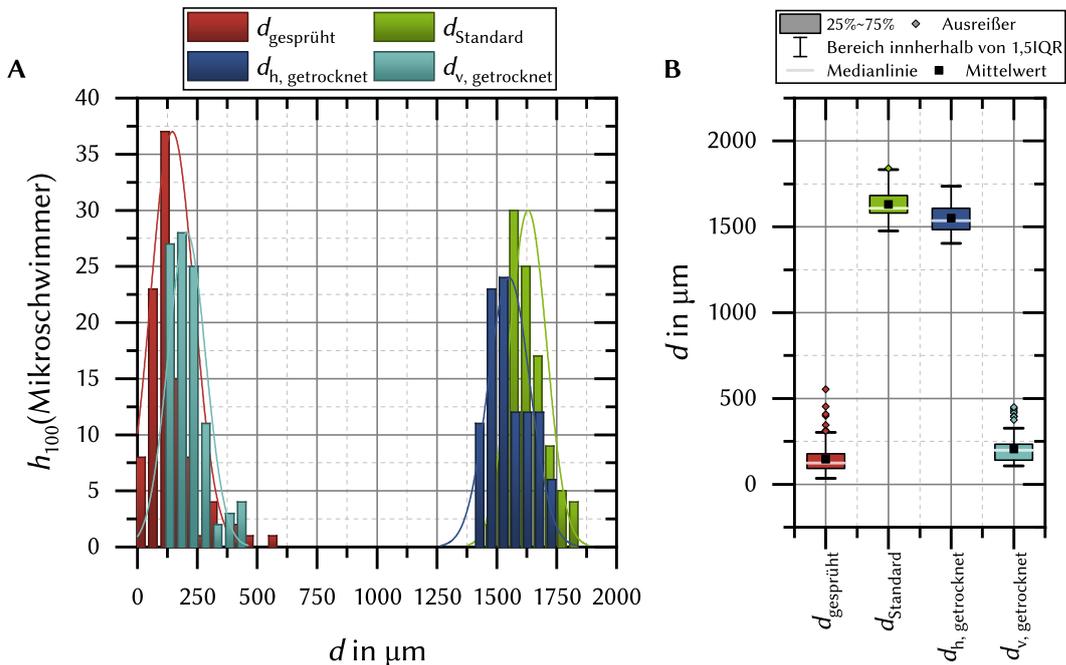


Abbildung 6.28.: **A:** Auftragung der relativen Häufigkeit h_{100} auf der Basis von jeweils 100 Mikroschwimmern gegen deren Größe; **B:** Boxplot der Größenunterschiede der Durchmesser des unterschiedlichen Sorten Mikroschwimmer (d_{Standard} , $d_{\text{gesprüht}}$, $d_{\text{h, getrocknet}}$, $d_{\text{v, getrocknet}}$).

bei $d_{\text{h, getrocknet}}$ befindet sich der Median leicht rechts, dadurch kann auf eine Linksschiefe der zugrundeliegenden Verteilung der Durchmesser geschlossen werden. Dies wird in Abbildung 6.28A bestätigt. Zusätzlich wird es sich nicht um eine Normalverteilung halten, da der Boxplot unsymmetrisch ist und viele Ausreißer enthält. Ähnlich ist es mit den Ergebnissen von $d_{\text{gesprüht}}$, dort wird allerdings eine Rechtsschiefe ersichtlich, mit vermutlich keiner Normalverteilung. $d_{\text{v, getrocknet}}$ und d_{Standard} scheinen normalverteilt zu sein. Bei diesen handelt es sich allerdings auch um die größten Durchmesser. Somit könnte die Verteilung der extrem kleinen Mikroschwimmerdurchmesser auch durch Messfehler verfälscht sein, wobei natürlich die Herstellung mit einem Pumpsprüher eine bi- oder multimodale Verteilung wahrscheinlich macht. Auch die Verteilung der Durchmesser, also der Höhe, der getrockneten Mikroschwimmer, kann bei der Herstellung und nicht durch Messfehler erzeugt werden. Wie im Abschnitt 6.1.9.1 bereits erklärt, verloren die Mikroschwimmer bei der Trocknung eine undefinierte Menge PEG, was auch zu einer unterschiedlichen Verteilung der gemessenen Höhe führt.

6.1.10. Porenverteilung

Die Verteilung der Alginatporen ist ein Kernaspekt für die Aufklärung des Mechanismus. Das Alginatgel ist, wie ausführlich in Abschnitt 4.7 beschrieben, ein ionotropes Gel, dementsprechend ein Gel mit Kapillarstruktur. Diese Struktur ist allerdings abhängig von vielen Bedingungen, wie der Gelierungszeit und der Art der Ionen. Bei dem Mechanismus dieser Antriebsart kommt es zusätzlich zu einem Austritt des Treibstoffs (PEG 300) aus der Alginatmatrix. Eben dieser Prozess setzt sofort beim Auftreffen der Alginat-PEG-Lösung auf die Vernetzerlösung ein (vgl. Abschnitt 6.1.3). In diesem Moment setzt ebenfalls die Gelbildung ein. Somit kommt es zu einer Überlagerung von zwei Effekten, der Gelierung und dem Ausströmen des PEG 300. Um herauszufinden, ob und wenn inwieweit sich dadurch die Struktur der Alginatmatrix des Mikroschwimmers ändert, wurden Rasterelektronenmikroskopie (REM) Messungen an der Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen der TU Dortmund von Frau MEURIS durchgeführt. Genauere Informationen und die Versuchsdurchführung sind in Abschnitt 5.2.2 beschrieben.

Es wurden Versuchsreihen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Zunächst wurden reine Alginatbeads hergestellt und untersucht. Diese dienen als Referenz, um zu sehen, ob und welchen Einfluss die Zugabe von PEG auf die Struktur von Alginat hat. Dabei handelte es sich nicht um einen Mikroschwimmer, sondern um einen PEG-Alginatbead, der in einer PEG-CaCl₂-Lösung hergestellt wurde. Neben dem Standardpolymer PEG 300 wurde auch PEG 35000 getestet, wegen seiner hohen Molmasse und anderen Eigenschaften, wie dem Aggregatzustand. Die REM-Aufnahmen zu diesen drei Systemen in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen sind vergleichend in Abbildung 6.29 gezeigt. Abbildung 6.29-1a und b zeigen die Oberfläche eines Alginatbeads ohne Zusatzstoffe. Im Vergleich zu Abbildung 6.29-2a und b, bei welchen ein PEG 300-Alginat-Bead zu sehen ist, hat der pure Alginatbead deutlich mehr und ausgeprägtere Poren (Abbildung 6.29-1b und 2b). Diese haben durchschnittlich eine Größe von $(6,3 \pm 0,8) \text{ nm}$.^D Bei dem PEG 300-Alginat-Bead sind diese Poren kaum zu erkennen. Es scheint sich eine PEG 300-Schicht über dem Alginatgel gebildet zu haben, welche die Poren verschließt. Durch die 10-fache PEG-Masse im Vergleich zum Alginat, ist ein PEG-Überzug nicht verwunderlich, besonders nachdem dem Gel, dass durch Gefriertrocknen der hohe Wasseranteil von 93 % entfernt wurde. Dies wird zusätzlich durch die Unschärfe bestätigt. Während Abbildung 6.29-1b eine scharfe Ansicht von der Oberfläche zeigt, sind Aufnahmen der PEG-Alginat-Beads im Vergleich unschärfer (Abbildung 6.29-2b und 3b). Dies liegt zum einen daran, dass die Porenstruktur des Alginats verdeckt wird.

^DGrößenbestimmung mittels *ImageJ*. Literatur: $d_{\text{pore, Alginat}} \approx 5 \text{ nm}$ ^[111]

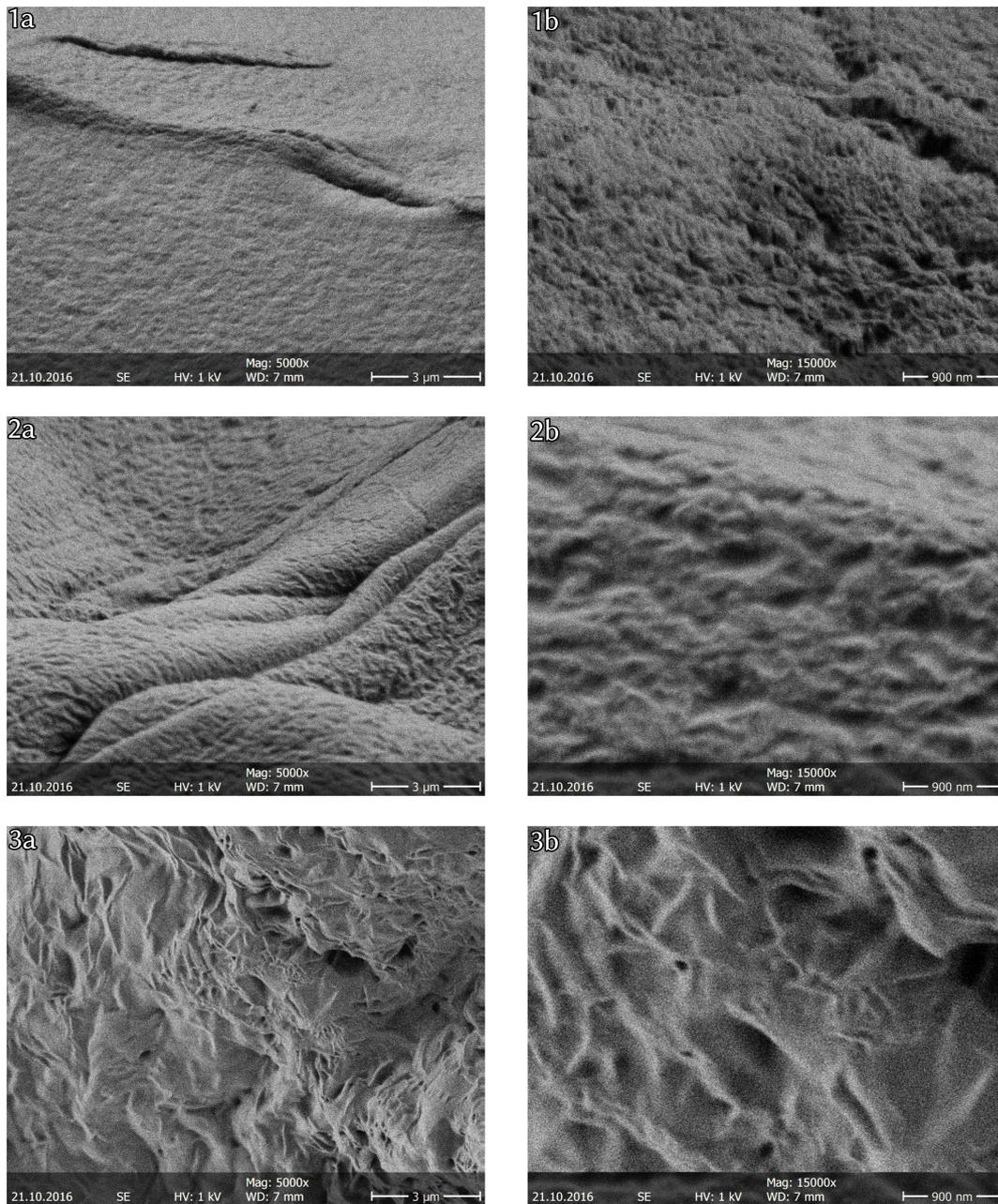


Abbildung 6.29.: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Mikrobeads in 5000-facher (a) und 15000-facher (b) Vergrößerung. **1 a/b:** Alginatebead ohne Additive, **2 a/b:** Alginatebead mit PEG 300 ($w_{\text{PEG 300}} = 5\%$), **3 a/b:** Alginatebead mit PEG 35000 ($w_{\text{PEG 35000}} = 5\%$).

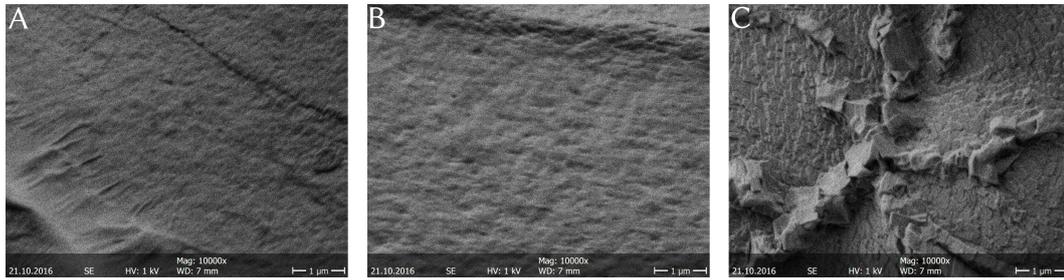


Abbildung 6.30.: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Mikrobeads in 10000-facher Vergrößerung. **A:** Alginatebead ohne Additive und vernetzt mit CaCl_2 , **B:** Alginatebead angefärbt mit Anilinblau, **C:** Alginatebead mit CuCl_2 vernetzt.

Außerdem ist PEG hygroskopisch und zieht bereits während des Transports von der Lyophilie zum REM Wasser. Das sorgt im Hochvakuum für Wechselwirkungen der Strahlenelektronen mit der austretenden Flüssigkeit. Dies fällt ausschließlich bei einer sehr starken Vergrößerung auf, da es sich um Kleinstmengen Wasser handelt. Auf den Bildern mit der kleineren Vergrößerung (Abbildung 6.29-1a und 2a) ist die PEG 300 Schicht ebenfalls zu sehen. Während das Alginategel eine homogene und feinstrukturierte Oberfläche aufweist, ist die Oberseite der PEG 300-Alginate-Beads deutlich heterogen. Weiterhin zeigt sich, dass die PEG 300 Schicht in der Vergrößerung ebenfalls inhomogen ist. Eine noch größere Veränderung der Oberfläche ist bei den PEG 35000-Alginate-Beads zu sehen. Das PEG 35000 überlagert die Alginatestruktur komplett und bildet dreidimensionale Anordnungen aus. Diese bergigen und zerrissenen Strukturen könnten ebenfalls auf die Trocknung zurückgeführt werden können. Denn durch die ausgeprägte Hygroskopie des PEGs verbleibt lange Wasser in dem Polymer, welches durch das Lyophilisieren entfernt wird, so dass nur die PEG-Struktur zurückbleibt. Im Gegensatz zum PEG 300 verteilt sich das PEG 35000 nicht problemlos in den Poren des Alginats. Aufgrund der relativ geringen molaren Masse des PEG 300, füllt es die Alginatematrix und bildet lediglich eine dünne Schicht auf dem Gel. Das PEG 35000 kann die kleinen Poren und die Gelmatrix nicht derart ausfüllen, wodurch sich die deutlichen dreidimensionalen Strukturen auf der Oberfläche ausbilden.

Neben dem Einfluss von PEG auf die Beadoberfläche, wurden unterschiedliche Vernetzer überprüft, sowie die Zugabe von Anilinblau (vgl. Abbildung 6.30). Es konnte kein Unterschied bei der Hinzunahme von Anilinblau festgestellt werden. Dieses ist ein entscheidendes Erkenntnis, denn das Anilinblau ist nötig für die Färbung der Mikroschwimmer für ausreichend Kontrast bei dem Tracking. Einen Einfluss auf die Oberflächenstruktur der Alginatematrix wäre somit problematisch. Da dies nicht festgestellt werden konnte, sowie keine anderen Eigenschaften bei Anilinblauzugabe einer Veränderung zeigten (vgl. auf

Seite 58 Abbildung 6.6), konnte Anilinblau weiterhin als Farbstoff verwendet werden.

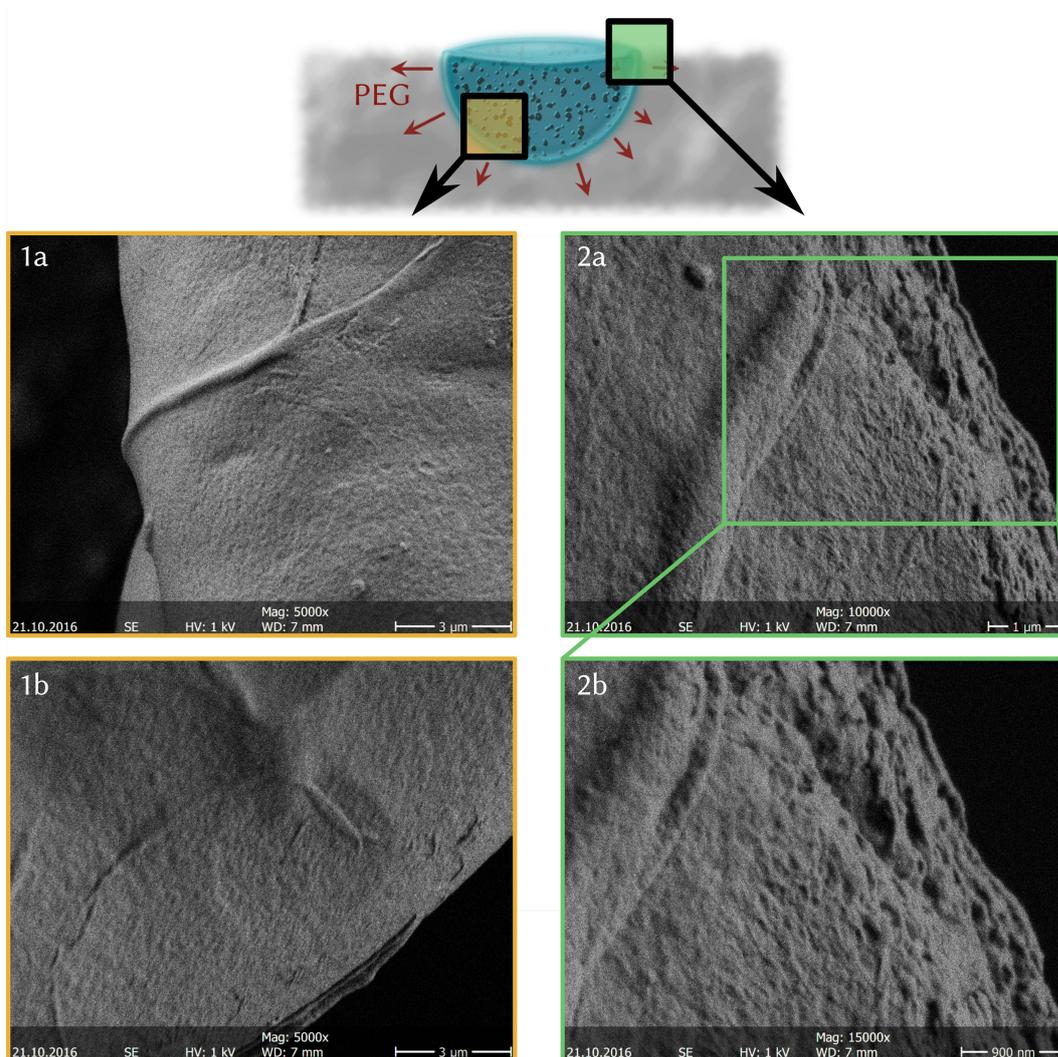


Abbildung 6.31.: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Oberflächenstellen an einem Mikroschwimmer in 5000-facher bis 15000-facher Vergrößerung. **1 a/b:** Oberflächenaufnahmen innerhalb der Vernetzerlösung **2 a/b:** Randaufnahmen an der Grenzfläche zwischen Mikroschwimmer und Vernetzerlösung.

Trotz reinigen vor der Trocknung der untersuchten Beads, zeigen sich Reste der Vernetzer auf der Oberfläche der Beads. Besonders ausgeprägt ist dies bei der Verwendung von CuCl_2 zu sehen (vgl. Abbildung 6.30C). Das diese kristallinen Strukturen einen Einfluss auf den Schwimmvorgang haben, ist höchst unwahrscheinlich. Denn die Mikroschwim-

mer bewegen sich auf der Oberfläche der Vernetzerlösung und sind somit von wässrigem Milieu umgeben. Demnach ist der Wasseranteil für die Ausbildung derartiger Strukturen zu hoch, sowie die Konzentration von $0,146 \text{ mol L}^{-1}$ deutlich zu niedrig. Diese Strukturen sind folglich auf die Trocknung zurückzuführen und für das Bewegungsverhalten nicht weiter relevant.

Die wichtigste Untersuchung war die Betrachtung von Mikroschwimmern. Diese wurden nach dem Schwimmprozess getrocknet und mit dem REM analysiert. Einen Teil der erhaltenen Bilder ist in Abbildung 6.31 gezeigt. Auf der linken Seite sind Aufnahmen der Schwimmeroberfläche von unterschiedlichen Stellen des Schwimmers zu sehen (Abbildung 6.31-1a und b). Dort zeigt sich kein offensichtlicher Unterschied zu der Alginat-Oberfläche aus Abbildung 6.29 mit und ohne PEG 300. Der interessantere Fall sind die beiden Bilder auf der rechten Seite (Abbildung 6.31-2a und b). Bei diesen handelt es sich um Aufnahmen des Randes eines Mikroschwimmers. Dementsprechend um die Kontaktfläche zwischen Mikroschwimmer und Vernetzerlösung an der Oberfläche. Welches der Bereich ist, der potentiell von elementarer Bedeutung für den Antriebsmechanismus ist. Denn an dieser Stelle tritt das PEG an die Oberfläche aus und spreitet auf der Vernetzerlösung. Es fällt auf, dass die Polymermatrix in diesem Bereich weite Poren aufweist. Sie haben eine durchschnittliche Größe von $(33 \pm 13) \mu\text{m}$, wobei die größten Poren eine Größe von etwa $0,85 \mu\text{m}$ aufweisen^E. Sie sind demnach um ein vielfaches größer als die Poren der reinen Alginatmatrix. Diese Ausgänge entstehen durch den Austritt des PEGs aus dem Mikroschwimmer, da der Gelierungsprozess und das Schwimmen zum gleichen Zeitpunkt eintreten, kommt es zu einer Überlagerung der beiden Effekte. Der Spreitungsdruck des PEGs zerstört somit eine homogene Membranausbildung und reißt diese Poren/Löcher während der Gelierung in die Membran. Dadurch ist ein besserer Austritt des PEGs möglich. Eine gerichtete Verteilung der Poren konnte nicht beobachtet werden. Diese Poren sind keine notwendige Bedingung für die Bewegung, da es ebenso möglich ist PEG-Alginat-Mikrobeads herzustellen und diese fertigen Beads als Schwimmer auf eine Wasseroberfläche zu setzen. Somit sind die Löcher allein die Folge der Überlagerung von Gelierung und Spreitung, jedoch nicht erforderlich für die Bewegung.

6.1.11. Ein-Auslass-Theorie

Ob eine große Pore für den Antrieb ausreichend ist bzw. ob der Antrieb nur auf einer Pore beruht, sollte durch die Modifikation eines Mikroschwimmers getestet werden. Dazu wurde wiederum mit dem Referenzsystem gearbeitet. Allerdings wurde der Mikroschwimmer

^EBei einem Mikroschwimmer mit einem Durchmesser von 1 mm.

in einer Form hergestellt, die nur einen Ausgang zulässt (vgl. Abbildung 6.32B).

Doch so einfach wie es in der Theorie gedacht war, war es in der Praxis nicht umzusetzen. Denn beim Herstellungsvorgang spreitet die Alginat-PEG 300-Lösung auch durch den Ausgang nach außen (vgl. Abbildung 6.32B). Auf diese Weise kann nicht nur eine Pore simuliert werden. Aber trotzdem wird die Diffusion einseitig begrenzt. Dies zeigt sich deutlich in den resultierenden Trajektorien (vgl. Abbildung 6.32A).

Die Bewegung ist, außer am Rand des Gefäßes, ausschließlich kreisend. Dabei kreist der äußere Bereich (Abbildung 6.32A, rot) um den inneren Bereich und der innere Bereich rotiert passend um sich selbst.

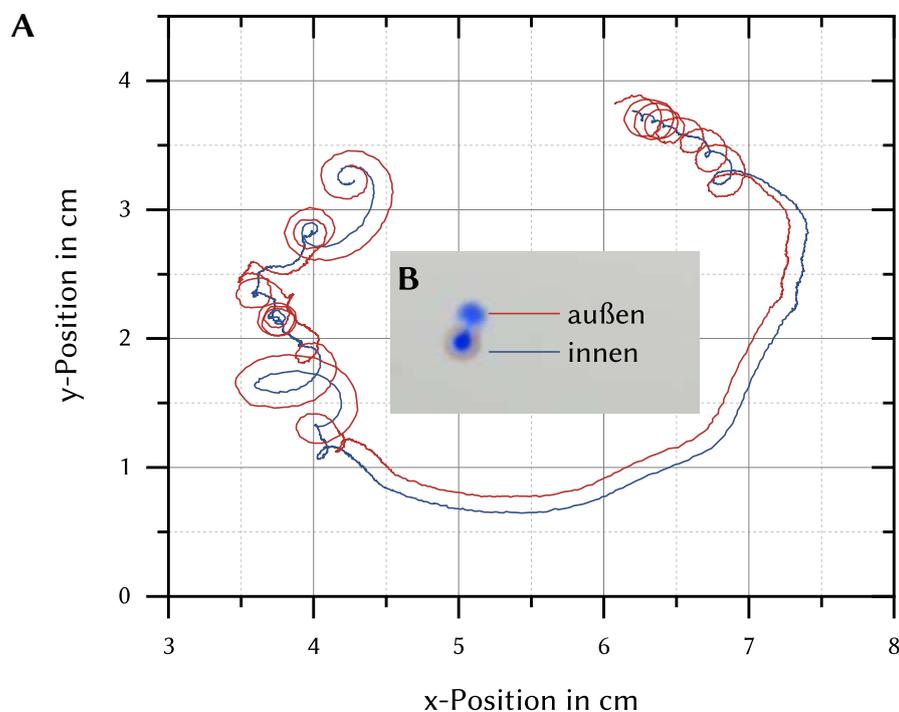


Abbildung 6.32.: A: Auftragung der getrackten Trajektorien eines Mikroschwimmers mit einem Auslass. **Blau:** innen; **Rot:** außen. **B:** Bild aus der Videoaufnahme des Trackings des modifizierten Mikroschwimmers.

Natürlich hat die Form, in der modifizierte Mikroschwimmer hergestellt wurden, ein Eigengewicht, wodurch die Bewegung ebenfalls verändert wird und es wahrscheinlich

dadurch zu einer kürzeren Schwimmdauer kommt.

Doch konnte durch dieses Experiment gezeigt werden, dass der Antrieb stark genug ist, um Gegenstände zu transportieren. Dadurch ergeben sich vollkommen neue Anwendungsmöglichkeiten. Denn so könnte der Mikroschwimmer etwas an einen Bestimmungsort transportieren und, so fern dies in einem biologischen Milieu geschieht, dieser an seinem entsprechenden Zielort abgebaut werden. Auf diese Weise wäre das Transportgut an Ort und Stelle ohne Mikroschwimmer, da dieser aufgrund seiner Biokompatibilität restlos abgebaut wäre.

6.2. Einflussparameter auf die Bewegung

6.2.1. Auswertemethoden

Bevor experimentelle Parameter betrachtet werden, muss geklärt werden, inwiefern die Auswertemethoden einen Einfluss auf die Ergebnisse hat.

Zunächst beginnt die Auswertung mit der Umwandlung der Videos aus dem ursprünglichen Videoformat *QuickTime Movie* (MOV) in das von *ImageJ* benötigte Videoformat *Audio Video Interleave* (AVI). Da das zum Tracking benutzte Programm *ImageJ* für seine Analysen viel *Random-Access Memory* (RAM) benötigt, ist es erforderlich, neben der Formatänderung eine Komprimierung vorzunehmen. Dies ist nötig, da bei einer Auflösung (*Res*) von 1640x832 px und einer Bildrate (*BpS*) von 30 Hz^F (Bilder pro Sekunde) es nicht möglich ist das gesamte Video mit einer Länge von 20 min zu tracken. Selbst mit einem RAM von 32 GB sind damit lediglich wenige Minuten praktikabel und das mit einem hohen Zeitbedarf von mehreren Stunden. Doch genau das Komprimieren führt zu einem weiteren Problem. Durch die fehlende Auflösung und Bildrate kommt es zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Positionen beim Tracking, die Folge sind artifizielle Geschwindigkeiten.

^FNennwert. Die angezeigte Bildfrequenz beträgt 29,97 Hz. Die unterschiedlichen Zeitbasen beziehen sich auf die Zählung der Bilder im Verhältnis zur Echtzeit, folglich auf den Timecode, der benutzt wird. Es wird zwischen Drop-Frame-Timecode und Non-Drop-Frame-Timecode unterschieden. In beiden Fällen hat das Material eine Geschwindigkeit von 29,97 Bildern pro Sekunde. Lediglich alle 300 Sekunden beginnt ein Bild exakt am Anfang einer Sekunde. Der Drop-Frame-Timecode berücksichtigt das und lässt bei 30 Hz alle 300 Sekunden ein Bild in der Zählung weg. Das geschieht ausschließlich in der Zählung.

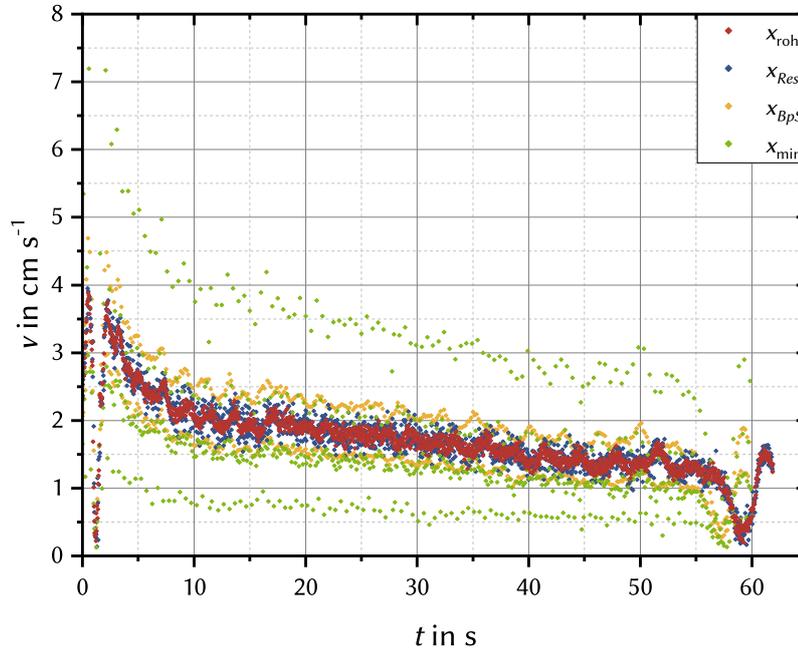


Abbildung 6.33.: Vergleich zwischen getrackten, zeitabhängigen Geschwindigkeiten v mit unterschiedlichen Bildraten und Auflösungen dargestellt. **Rot:** 30 Hz, 1640x832 px; entspricht der vollen Bildrate und Auflösung (x_{roh}). **Blau:** 30 Hz, 856x480 px (x_{Res}). **Gelb:** 12 Hz, 1640x832 px (x_{BpS}). **Grün:** 12 Hz, 856x480 px (x_{min}).

Diese ist vergleichend in Abbildung 6.33 zu sehen, dort sind die Geschwindigkeitsergebnisse der verschiedenen Formate eines Videos gegenübergestellt. Dabei handelt es sich immer um den gleichen Mikroschwimmer und das gleiche Video im selben Videoausschnitt von 62 s. Deshalb zeigt auch der Geschwindigkeitsverlauf ein ähnliches Bild. Der einzige Unterschied ist die unterschiedliche Formatierung von 30 Hz mit 1640x832 px (x_{roh}), also dem vollen Format, 30 Hz mit 865x480 px (x_{Res}) mit einer verringerten Auflösung in Bezug auf x_{roh} , 12 Hz mit 1640x832 px (x_{BpS}) mit einer kleineren Bildfrequenz als x_{roh} und 12 Hz mit 856x480 px (x_{min}), bei welcher Bildrate und Auflösung verringert sind. Das Maximum ist direkt nach Start der Messung bei etwa $3,9 \text{ cm s}^{-1}$, es folgt ein kontinuierliches Sinken der Messung zu rund $1,3 \text{ cm s}^{-1}$ mit zwei lokalen Minimal bei ungefähr 1 s und 59 s. In Rot sind dabei die getrackten Daten von x_{roh} zu sehen. Sie entsprechen den exaktesten Werten die in dieser Arbeit realisierbar waren. Direkt auffällig ist, dass alle anderen Daten um

diese Werte streuen. Besonders eine kleine Bildrate von 12 Hz sorgt für eine auffallende Streuung. Wenn zusätzlich die Auflösung verringert wird (grün, x_{\min}), bilden sich Linien, welche um die richtigen Werte streuen. Neben der ausgeprägten Streuung kommt es zusätzlich zu einer Verschiebung der Werte der Messungen von x_{\min} (grün) und x_{BpS} (gelb). Dies wird besonders deutlich am Minimum bei 59 s.

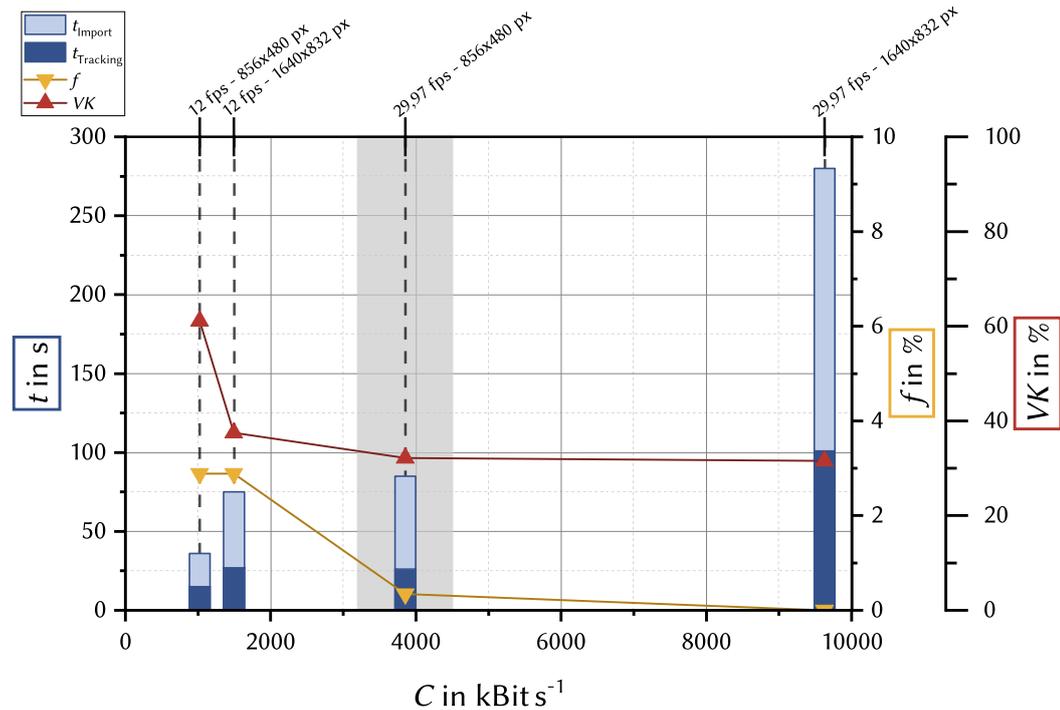


Abbildung 6.34.: Verlauf von Importdauer t_{Import} (hellblau) und der Trackingdauer t_{Tracking} (blau), sowie der relativen Abweichung f (gelb) und dem Variationskoeffizienten VZ (rot) als Funktion der Datenraten C in kBit, s^{-1} . Der graue Bereich entspricht den optimalen und gewählten Bedingungen für alle weiteren Messungen.

Ein quantitativer Vergleich der Daten ist in Abbildung 6.34 gezeigt. Auf der x-Achse ist die Datenrate C in kBit s^{-1} aufgetragen und auf der linken y-Achse die Zeit t in s. Eine der rechten y-Achsen zeigt den Variationskoeffizienten VK der einzelnen Datenreihen und die andere Achse die relative Abweichung f in Bezug auf die Werte ohne Datenverlust (rot). Deutlich wird, dass die Trackingdauer t_{Tracking} signifikant mit zunehmender Datenrate C , ergo steigender Auflösung bzw. Bildrate, von 15 s auf 101 s steigt. Bei der Importzeit t_{Import} ist dieser Anstieg aufgrund der Begrenzung durch den vorhandenen RAM-Speicher sogar noch signifikanter von 21 s bei 12 Hz und 856x480 px zu 179 s bei 30 fps und 1640x832 px.

Das ist ein um 179 % höherer Anstieg als bei t_{Tracking} .

Somit dauert eine Messung bei 12 Hz und 856x480 px (x_{min}) 36 s, dies entspricht $\frac{1}{8}$ einer Messung bei 30 Hz und 1640x832 px (x_{roh}) mit 290 s. Dies bringt eine deutliche Zeitersparnis, besonders bei längeren Messungen. Vor allem da Messungen des gesamten Videos mit der kompletten Auflösung und Bildrate nicht durchführbar sind. Die anderen beiden Messungen von 12 Hz mit 1640x832 px (BpS) und 30 Hz mit 856x480 px (x_{Res}) liegen im Mittelfeld, wobei durch die höhere Bildrate im Schnitt 13 % mehr Zeit benötigt wird.

Tabelle 6.3.: Übersicht über alle Formatierungs- und Trackingparameter, sowie daraus folgende Größen.

	x_{roh}	x_{Res}	x_{BpS}	x_{min}
BpS in Hz	30	30	12,00	12,00
Res in px	1640x832	856x480	1640x832	856x480
C in kBit s⁻¹	9628	3855	1494	1024
t_{Import} in s	179	59	48	21
t_{Tracking} in s	101	26	27	15
t_{Gesamt} in s	280	85	75	36
f in %	0,00	0,34	2,89	2,89
\bar{x} in s	$1,72 \pm 0,54$	$1,73 \pm 0,56$	$1,77 \pm 0,66$	$1,67 \pm 1,02$
σ	0,54	0,56	0,66	1,02
VK in %	32	32	38	61

Die relative Abweichung f , welche in Tabelle 6.3 und Abbildung 6.34 (gelb) zu sehen ist, bezieht sich auf die nicht-komprimierten Daten von x_{Roh} . Je geringer die Datenrate, desto größer ist die Ungleichheit zu x_{Roh} . Vor allem die Bildrate hat dabei einen erheblichen Einfluss. Die Abweichung zu x_{Roh} bei einer hohen Bildrate beträgt lediglich 0,34 %. Bei x_{BpS} und x_{min} , welche beide eine Bildrate BpS von 12 Hz haben, beträgt die Abweichung f hingegen fast 3 %. Ein ähnliches Bild liefert auch der Vergleich der Variationskoeffizienten VK . Der Variationskoeffizient von x_{min} ist etwa 50-60 % größer als der der anderen drei Messreihen. Demnach ist die Streuung von x_{min} relativ zum Mittelwert größer und weist eine größere Standardabweichung auf. Somit lässt sich anschaulich aus den Daten sagen, dass die Bedingungen von x_{min} keine ausreichende Wiedergabe der Realität (x_{Roh}) sind. Die Streuung der Werte um einen annähernd wahren Mittelwert sind zu gravierend, um daraus Rückschlüsse ziehen zu können. Insbesondere bei der Maximalgeschwindigkeit oder der Eigenschaftsermittlung, wie Winkel, zu bestimmten Zeitpunkten bzw. Positionen. Besonders die Reduktion der Bildrate bewirkt eine starke Abweichung von x_{Roh} . Das Problem ist in Abbildung 6.35 dargestellt. Wenn die ursprüngliche Bildfrequenz geteilt durch

die gewollte Bildrate, in diesem Fall 12 Hz, keine ganze Zahl ergeben, stottert das Video. In diesem Fall ist die Rechnung:

$$\frac{30 \text{ Hz (ursprünglich)}}{12 \text{ Hz (formatiert)}} = 2,5 \text{ ursprüngliche Bilder auf 1 formatiertes Bild}$$

Es ist nicht möglich, dass ein Programm 2,5 Bilder in einem Bild darstellen kann.

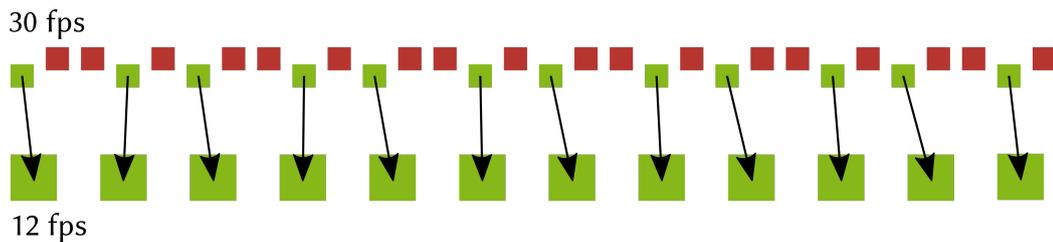


Abbildung 6.35.: Bildhafte Darstellung der Umwandlungsproblematik von 30 fps zu 12 fps.

In Abbildung 6.35 wird dieser Sachverhalt verdeutlicht. Es werden abwechselnd ein Bild übernommen und eines bzw. zwei ausgelassen. Daher wirkt das Video wie ein regelmäßiges Stolpern. Dadurch kommt es auch zu dem bandenartigen Verlauf der Daten (vgl. Abbildung 6.33) und bei einer FOURIER-Transformation fällt auf, dass x_{\min} ein periodisches Signal mit diskretem Spektrum aufweist. Dies ist jedoch nur ein Artefakt durch die Formatierung von 30 Hz in 12 Hz.

Am Anfang dieser Arbeit wurden viele Messungen mit 12 Hz durchgeführt, aus Mangel an ausreichend RAM. Als genügend RAM zur Verfügung stand und die fehlerhaften Messergebnisse durch die Formatierung entdeckt worden sind, wurde alle Messungen bei 30 Hz durchgeführt. Zusätzlich wurden die älteren Messungen bei 30 Hz wiederholt. Allerdings sollte bedacht werden, dass die Messungen, wie bereits beschrieben auf diese Weise deutlich mehr Zeit benötigen. Der Import eines vollständigen Videos von 20 min, benötigt bereits $(15:05 \pm 0:55)$ min. Das Tracking hingegen dauert sogar $(2:14:40 \pm 00:35:14)$ h. Das entspricht annähernd dem 16-fachen von dem Erwartungswert von 520 s. Welcher der extrapolierte Wert von x_{Res} (vgl. Tabelle 6.3) ist. Das zeigt, wie viel Zeit für eine einzelne Messung nötig ist. Zudem benötigt *ImageJ* bei der Messung rund 32 GB RAM. Somit erweisen sich nur die Bedingungen von x_{Res} als brauchbar. Denn dadurch werden die exaktesten Messergebnisse erhalten, die mit dem entsprechendem RAM und relativ moderatem Zeitaufwand möglich sind, deshalb ist in Abbildung 6.34 dieser Bereich grau unterlegt.

6.2.2. Antriebssubstanzen

Während der Untersuchung der durch PEG angetriebenen Mikroschwimmer wurden neben PEG mit verschiedenen Kettenlängen auch weitere Substanzen getestet. Dabei zeigten nicht alle Additive dasselbe Potential wie PEG als Treibstoff. PEG zeigt unabhängig von der Kettenlänge feste, gleichförmige Mikroschwimmer mit einer gleichmäßigen Bewegung.

Zunächst erfolgte eine qualitative Auswertung der verschiedenen Antriebe für die Mikroschwimmer, die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4 gezeigt.

Tabelle 6.4.: Eingesetzte, potenzielle Antriebssubstanzen in Alginatebeads.

	Polymere	Alkohol	Säuren	Weitere organische Lösungsmittel
PEG 200	Poly-L-Lysin	Ethylenglycol	Essigsäure	Aceton
PEG 300	Polystyrol-	Propylenglycol	Ascorbinsäure	Dimethylsulfoxid
PEG 400	sulfonsäure-	Diethylenglycol	Citronensäure	Tetrahydrofuran
PEG 600	Natriumsalz	Ethanol	Maleinsäure	Acetonitril
PEG 1000	Polyacrylsäure	<i>iso</i> -Propanol	Malonsäure	Benzol
PEG 6000	Natriumsalz	1-Pentanol		Chloroform
PEG 20000	Poly(diallyldi-	Benzylalkohol		Cyclohexan
PEG 35000	methylammo-	1-Hexanol		<i>iso</i> -Octan
PPG 400	niumchlorid)	2-Butanol		Methylamin
	Polyethylen-	<i>tert</i> -Butanol		<i>n</i> -Heptan
	glycoldiacrylat	Dodecanol		<i>n</i> -Hexan
	Polyallylamin-			<i>N,N</i> -Dimethyl
	Hydrochlorid			formamid
	Polyethylenamin			<i>n</i> -Octan
	Polyvinylalkohol			Toluol

Zunächst wurde Essigsäure als mögliche Antriebssubstanz getestet. Die Mikroschwimmer mit einem Massenanteil von 1 % zeigen hohe Anfangsgeschwindigkeiten, wobei die Schwimmbewegung rasch endete. Obwohl die Kapseln bereits einige Sekunden stillstanden, bewegten sie sich ruckartig für eine sehr kurze Zeit wieder fort. Dieser Vorgang wiederholte sich einige Male bis die Bewegung völlig zum Stillstand kam. Diese Mikroschwimmerlösung ist jedoch nur für kurze Zeit stabil, da sie sich nach gewisser Zeit trübt. Mit dieser trüben Lösung können keine schwimmfähigen Mikroschwimmer erzeugt werden. Bei einer Massenkonzentration von 5 % trübt sich die Lösung sofort ein, wodurch keine Schwimmbewegung mehr möglich ist. Ein Grund dafür könnte die Protonierung des Alginats zur Alginsäure sein, welche deutlich schlechter wasserlöslich ist, als die deprotonierte Form. Dies ist auch der Grund, wieso keine der weiteren getesteten Säuren, sowie der Polysäuren, als Antrieb dienen können. Da Alginate bei einem zu niedrigen pH protoniert

vorliegt und koaguliert. Essigsäure ist mit einem pK_s -Wert von 4,76^[124] die schwächste der Säuren.

Ferner wurden Tests mit Polypropylenglycol (PPG) 400 mit Massenkonzentrationen von 6,7 % und 5 % durchgeführt. Erwartungsgemäß zeigen diese Mikroschwimmer ein ähnliches Schwimmverhalten wie PEG-Schwimmer in Bezug auf Geschwindigkeit und Schwimmdauer. Ethylenglycol-, Diethylenglycol- sowie Propylenglycol-Mikroschwimmer weisen gutes Schwimmverhalten auf, wobei die Schwimmdauer und Geschwindigkeit deutlich geringer ist, als die von PEG-angetriebenen Mikroschwimmern. Dimethylsulfoxid hingegen zeigt ein vergleichbares Schwimmverhalten wie Essigsäure mit ähnlichen ruckartigen Bewegungen.

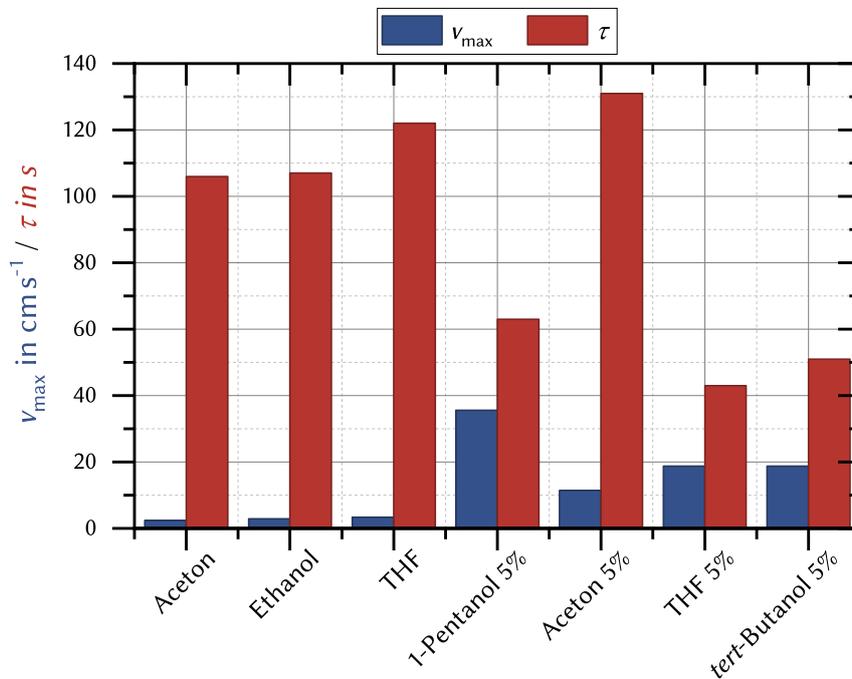


Abbildung 6.36.: Auftragung der Maximalgeschwindigkeit v_{\max} (rot) der ersten 100 s und Schwimmdauer τ (blau) verschiedener Antriebssubstanzen (Aceton, Ethanol, THF, 1-Pentanol) mit einer Konzentration 8,33 mmol bzw. $w = 5\%$.

Des Weiteren wurden mehrerer Alkohole als Antriebssubstanz getestet, wie *iso*-Propanol, 1-Hexanol und 2-Butanol. Diese spreiten jedoch sehr stark auf der Oberfläche der CaCl_2 -Lösung auf, so dass der Schwimmer fast zerrissen und sehr dünn wird. Dadurch konnten keine brauchbaren Videoaufnahmen angefertigt werden, da der Kontrast für die Tracking-

aufnahmen nicht ausreichte. Dasselbe Phänomen tritt auch beim Einsatz von höher konzentrierten Tensidlösungen auf, wie Sodiumdodecylsulfat (SDS). Dadurch dass das Tensid komplett auf der Oberfläche spreitet, sich nicht löst und vor allem weil die Alginatträgermatrix zerstört wird, ist kein Antrieb möglich. Es konnte kein direkter Zusammenhang zwischen der Länge der Kohlenstoffkette der getesteten Alkohole und der Oberflächenspannung gefunden werden.^[125,126] Die Ergebnisse weisen eher auf einen Zusammenhang zwischen der unterschiedlichen Wasserlöslichkeit und der Schwimmzeit hin. Nach Vergleich der Wasserlöslichkeiten^[127] zeigt sich, dass die Löslichkeit L tendenziell abnimmt. Das Absinken der Wasserlöslichkeit verursacht eine bessere Spreitung, woraus wahrscheinlich eine höhere Schwimmzeit folgt. Des Weiteren ist auffällig, dass die Länge des unpolaren Restes in Zusammenhang mit der Stärke der Bewegung steht. So ergab sich eine Reihenfolge von 2-Butanol < 1-Pentanol < 1 Hexanol.

Die Anfangsgeschwindigkeiten mit den Schwimmern, die die Alkohole als Antriebssubstanz haben, sind allerdings sehr groß. Die größte Geschwindigkeit wurde optisch bei *iso*-Propanol gefunden und bei 1-Propanol gemessen. Die maximal Geschwindigkeit liegt bei etwa 36 cm s^{-1} und ist zusammen mit v_{max} der weiteren getesteten Substanzen in Abbildung 6.36 aufgetragen. Die ersten drei Einträge sind Lösungsmittel-Alginatkapseln mit $8,33 \text{ mmol}$ Lösungsmittelanteil, die vier weiteren Einträge haben jeweils einen Lösungsmittelanteil von $w = 5\%$ (gekennzeichnet durch „5 %“). Der Ethanolanteil konnte jedoch nicht so stark erhöht werden, sowie der *tert*-Butanol-Anteil nicht entsprechend erniedrigt werden, so dass weiterhin eine Bewegung möglich war. Die größte Auffälligkeit ist, dass ein höherer Anteil an Lösungsmitteln, eine höhere maximale Geschwindigkeit zur Folge hat. Besonders deutlich wird das im direkten Vergleich zwischen Aceton, $2,38 \text{ cm s}^{-1}$ zu $11,42 \text{ cm s}^{-1}$ und THF, $3,41 \text{ cm s}^{-1}$ zu $18,79 \text{ cm s}^{-1}$. Dies war zu erwarten, da mehr Treibstoff zur Verfügung steht und auf diese Weise auch mehr Moleküle direkt aus dem Mikroschwimmer heraus diffundieren können. Tendenziell zeigt in diesem Vergleich Aceton die geringste Maximalgeschwindigkeit.

Die Bewegungsdauer der Schwimmer ist ebenfalls in Abbildung 6.36 aufgetragen. Hier zeigt sich erstaunlicherweise, dass die Kapseln mit niedrigeren Konzentrationen länger schwimmen. Einzige Ausnahme bildet Aceton mit $w = 5\%$, welches zudem die absolut höchste Bewegungsdauer von 131 s hat. Die Dauer der niedrigkonzentrierten Lösungsmittelkapseln bewegt sich zwischen 106 s (Aceton) und 122 s (THF). Die Zeiten der hochkonzentrierten Kapseln, mit Ausnahme von Aceton, liegen zwischen 43 s (THF) und 63 s (1-Pentanol). Die Korrelation zwischen der hohen Maximalgeschwindigkeit zu der geringen Schwimmdauer könnte an der schnellen Diffusion kleiner Moleküle liegen, denn bei PEG

zeigt sich tendenziell ein anderes Bild (vgl. Abschnitt 6.2.8.3). Möglich wäre auch ein Einfluss auf die Alginaträgermatrix bzw. die Vernetzung. Da Aceton ein ähnliches Verhalten wie PEG zeigt, könnten THF und *tert*-Butanol dies beeinflussen.

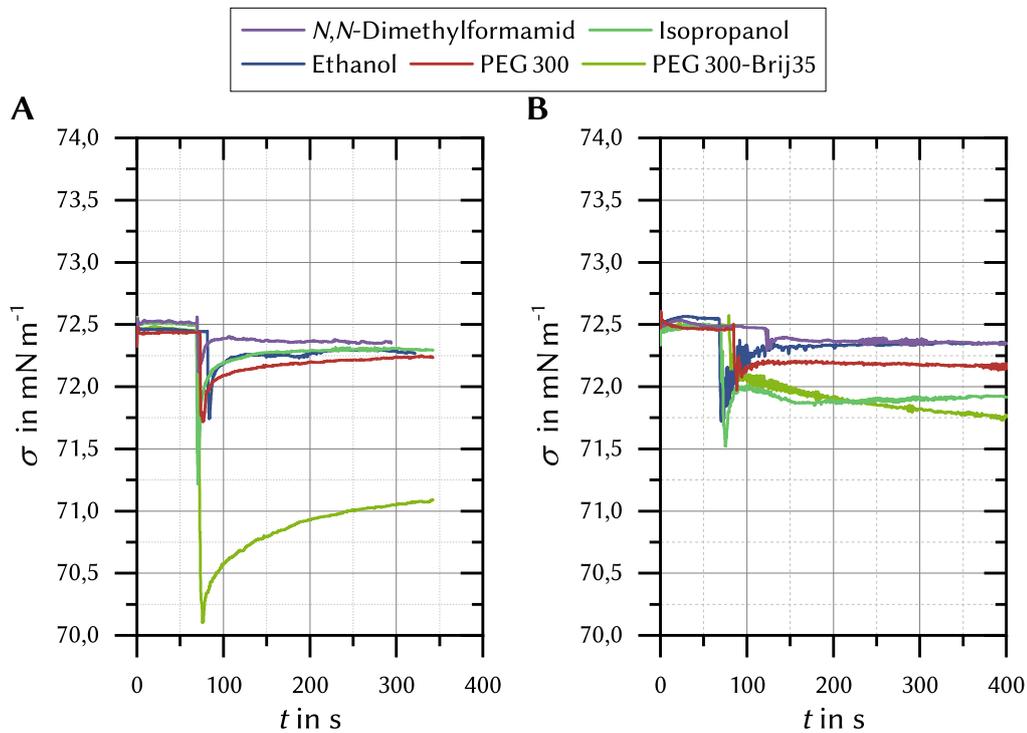


Abbildung 6.37.: Vergleich zwischen Oberflächenspannungsmessungen mit der Wilhelmy-Waage des Eintropfvorgangs der Alginatlösungen mit Additive; die Konzentration beträgt $w_{\text{Additiv}} = 5\%$ (N,N -Dimethylformamid, *iso*-Propanol, Ethanol, PEG 300, PEG 300-Brij35(0,04 mM)) auf bidestilliertes Wasser (A) bzw. CaCl_2 (B); mit der Oberflächenspannung σ in mN m^{-1} gegen die Zeit t in s .

Mit ein paar ausgewählten Substanzen (N,N -Dimethylformamid, *iso*-Propanol, Ethanol, PEG 300, PEG 300-Brij35), die mit Alginat vermischt wurden und Messungen an der Wilhelmy-Waage durchgeführt wurden (vgl. Seite 57 sowie Abschnitt 5.6.2). Dazu wurden zunächst 10 μL diese Lösungen in bidest. Wasser getropft (vgl. Abbildung 6.37). Offensichtlich wird sofort, dass nur sehr kleine Differenzen (etwa $0,5 \text{ mN m}^{-1}$) als Ergebnis erhalten werden. Generell wird eine Überlagerung von Spreiten und Lösen bzw. Verdampfen deutlich. Die größte Differenz ist immer am Anfang der Messung sichtbar und verringert sich dann zu einem Plateau. Dies geschieht durch das Lösen der Substanzen im Wasser bzw. dem Ver-

dampfen der leicht flüchtigen Substanzen wie Ethanol. Die größte Differenz ist mit über 2 mN m^{-1} bei der Mischung aus PEG 300 und Brij35 (0,04 mM) messbar. Da es sich bei Brij35 um ein nicht ionisches Tensid handelt, ist nicht verwunderlich. Auch das Plateau, was im Gleichgewicht erreicht wird, ist deutlich niedriger als das der anderen Substanzen. Da sich das Tensid an der Oberfläche anlagert.

Die zweite Messreihe wurde wie die erste durchgeführt, bis auf den Unterschied, dass als Grundlage kein Wasser verwendet wurde, sondern CaCl_2 -Lösung. Dadurch vernetzte das Alginat und es konnte direkt die Oberflächenspannung gemessen werden, die bei einem Schwimmvorgang eines Mikroschwimmers vorherrscht. Wiederum konnten nur sehr kleine Differenzen gemessen werden ($\Delta\sigma \leq 1 \text{ mN m}^{-1}$). In diesen Messungen sind wie bei den Vorherigen (Seite 57) die Bewegung eines Mikroschwimmer nicht sichtbar. Durch die verzögerte Freisetzung der Antriebssubstanzen durch die Alginatgelmatrix und dem unterschiedlichen Abstand zum WILHELMY-Plättchen findet nicht bei jeder Messung die Ausbildung eines definierten Plateaus statt.

Auch wenn sich viele Substanzen für den Antrieb eignen, weist PEG (bzw. PPG) die besten Schwimmeigenschaften auf. Das liegt an der Kombination, zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit, der Wasserlöslichkeit und den Geleigenschaften der Alginat-PEG-Mischung. Deshalb weisen auch entsprechende Mono- und Dimere (Ethylenglycol-, Diethylenglycol- sowie Propylenglycol-Mikroschwimmer) gutes Schwimmverhalten auf, wobei die Schwimdauer und Geschwindigkeit deutlich geringer ist, als die von PEG-angetriebenen Mikroschwimmern. Die weiteren positiv getesteten Substanzen, können in Zukunft ebenfalls als Antrieb genutzt werden, doch benötigen sie andere Versuchsbedingungen um ideale Ergebnisse hervorzubringen. In dieser Arbeit wurde sich auf das Alginat-PEG-System konzentriert.

6.2.3. Haltbarkeit

Natriumalginat ist ein biologisches Produkt (vgl. Abschnitt 4.7) und ist als Feststoff bei trockener Lagerung bis zu zwei Jahre ab Produktionsdatum haltbar. In wässriger Lösung kommt es bei unsachgemäßer Lagerung nach Tagen zur Zersetzung des Alginats und zur Schimmelbildung. Durch die Fragmentierung der Alginatketten können gelbildende Eigenschaften verloren gehen. Das Versetzen von Additiven wie Ethanol oder Isopropanol kann die Haltbarkeit zwar verlängern, doch kann der Einsatz von anderen Zusätzen wie PEG sogar das Gegenteil bewirken. Da PEG das Referenzadditiv ist und Hauptuntersuchungssubstanz in dieser Arbeit, allerdings ebenfalls anfällig für bakteriellen Verdau ist, ist es von besonderer Wichtigkeit genau dieses System einer Haltbarkeitsprüfung zu unter-

ziehen. Um zu prüfen, ob der degenerative Prozess bei kontrollierten Lagerungsbedingungen so stark ist, dass die Schwimmeigenschaften beeinflusst werden, wurde ein Standard-Ansatz hergestellt und mit minimalem Luftkontakt bei 5 °C aufbewahrt. Aus diesem Ansatz wurde, anfangs in kleineren Zeitabständen, dann alle sieben Tage, ein Schwimmer hergestellt und seine Bewegung aufgezeichnet und analysiert. Durch das Tracking wurden Geschwindigkeitswerte und daraus die Abklingraten k_R bestimmt. Die resultierenden Abklingraten k_R sind in Abbildung 6.38 gegen die Zeit t in Tagen (d) aufgetragen.

Anhand der Auftragung wird deutlich, dass sich Schwimmeigenschaften des Mikroschwimmers bis zu einem Alter der Alginat-PEG 300-Lösung von 35 d im Mittel nicht verändern. Erst bei älteren Alginat-PEG 300-Gemischen werden Schwankungen in der Geschwindigkeit sichtbar. Die Bewegung wird zudem deutlich langsamer. Dies zeigt sich auch in den Werten von k_R , welche bei 42 d und 49 d deutlich geringer sind. Aber auch dieser Trend ist linear. Aus den beiden Bereichen kann der kritische Zeitpunkt t_{krit} bestimmt werden, ab welchem die Schwimmeigenschaften nicht mehr den der frischen Lösung entsprechen. Dieser liegt bei 34,69 d.

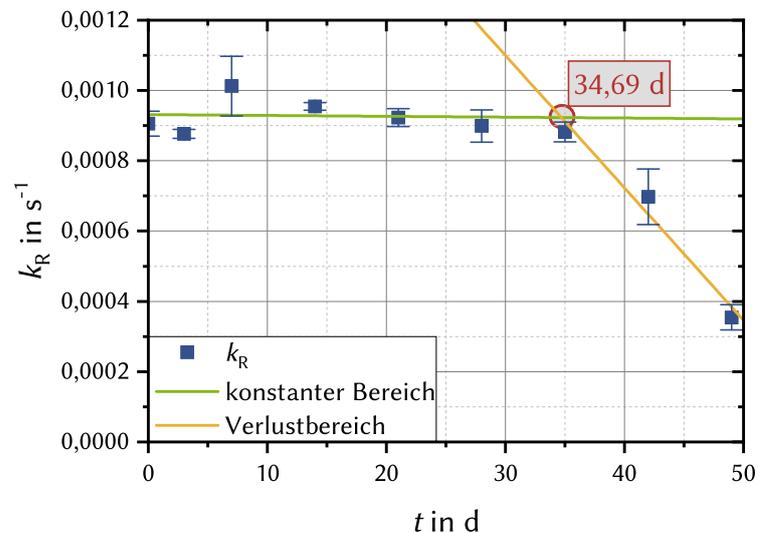


Abbildung 6.38.: Abklingrate k_R in s^{-1} in Abhängigkeit der Zeit t in d (blau); Grün: konstanter Bereich; Gelb: Verlustbereich durch biologischen Abbau. Kritischer Punkt $t_{krit} = 34,69$ d (Rot).

Daraus folgt, dass wässrige Alginatlösungen mit PEG 300 als Additiv bei konstant nied-

riger Temperatur und mit minimalem Austausch mit der Umgebungsluft theoretisch bis zu 34 d aufbewahrt werden können, ohne dass die Lagerung negative Eigenschaften auf die Schwimmeigenschaften der aus der Lösung gebildeten Mikroschwimmer hat. Nach einer Lagerung die länger als 35 d ist, kann die Lösung zu Herstellung für Mikroschwimmer weiterhin eingesetzt werden. Denn diese schwimmen nach wie vor auf der Oberfläche, doch weichen die Schwimmeigenschaften stark von Schwimmern aus frischerer Alginate-PEG 300-Lösung ab und sollten somit nicht eingesetzt werden. Im Rahmen der Arbeit wurde ausschließlich mit Lösungen gearbeitet, die nicht älter als 7 d waren, um Zersetzungserscheinungen auszuschließen.

6.2.4. Abhängigkeit von der freien Vernetzeroberfläche

Als ein weiterer Parameterisierungsschritt sollte untersucht werden, inwiefern die Systemgröße, bezogen auf die freie Vernetzeroberfläche, einen Einfluss auf die Schwimmbewegung der Kapsel ausübt. Zu diesem Zweck wurden Messreihen in Gefäßen mit unterschiedlichen Oberflächengrößen, somit freier Vernetzeroberfläche A , herangezogen und die Schwimmdauer τ gemessen. Dabei wurde wieder das Referenzsystem gemessen ($w_{\text{Alginate}} = 0,5\%$, $w_{\text{PEG 300}} = 5\%$). Diese Ergebnisse sind in Abbildung 6.39 gezeigt.

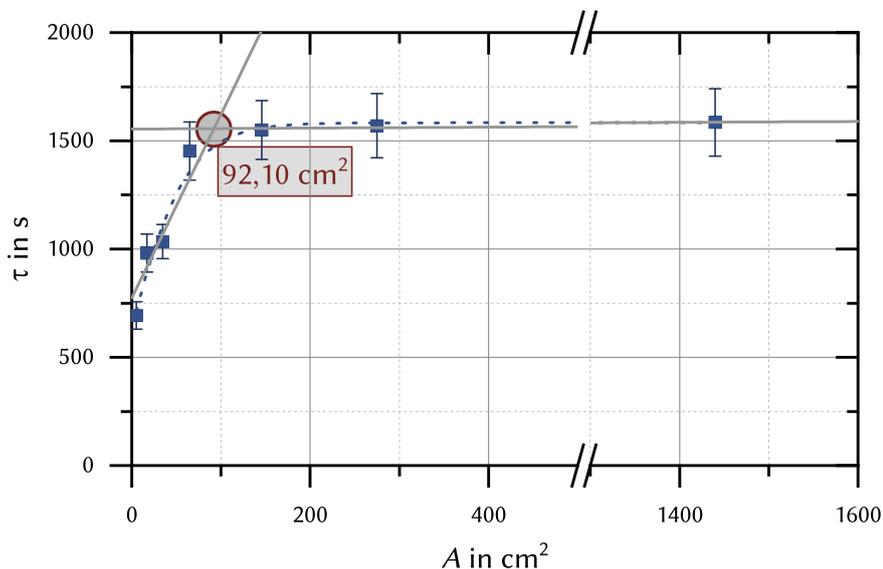


Abbildung 6.39.: Verlauf der Schwimmdauer τ in Abhängigkeit der freien Vernetzeroberfläche A .

Bei Betrachtung der freien Vernetzeroberfläche A in Abhängigkeit der Bewegungsdauer τ der Mikroschwimmer fällt auf, dass die Größe der Oberfläche ein entscheidender Faktor ist. Die Bewegungsdauer der Mikroschwimmer nimmt mit der Oberflächengröße zu. Allerdings lässt sich der Verlauf in zwei Bereiche einteilen.

Die ersten vier Messpunkte bilden dabei den ersten Bereich, dort findet ein linearer Anstieg der Schwimmdauer τ gegen A statt. Bei einer Oberfläche von $4,91 \text{ cm}^2$ beträgt die durchschnittliche Bewegungsdauer keine 750 s und steigt linear an mit einer Rate von $8,49 \text{ s cm}^{-2}$. Der zweite Bereich weist eine relativ konstante Schwimmdauer, unabhängig von der freien Vernetzeroberfläche A , auf. Der Schnittpunkt der Geraden dieser beiden Bereiche liefert die Größe der Vernetzeroberfläche, die nötig ist, damit es zu keiner merklichen Beeinflussung der Schwimmdauer kommt. Ab etwa 92 cm^2 ist die Fläche so groß, dass die Wandkollisionen nicht mehr relevant sind und der PEG ausreichend Platz für den Spreitungs- und Löslichkeitsprozess hat, der für den Antrieb nötig ist.

Es wurde verglichen, ob die Bewegungsmuster unterschiedlich sind, aufgrund weniger Wandeffekte. Während runde Schalen meist kreisförmige Bewegungen aufweisen, zeigen sich diese bei der Oberfläche mit 1440 cm^2 nicht seltener. Doch wird die freie Fläche deutlich besser ausgenutzt. Ein Vergleich ist in Abbildung 6.40 zu sehen. Die Abbildungen A-D zeigen beispielhaft verschiedene Positionstrackings bei $A = 275 \text{ cm}^2$. Bild E zeigt hingegen ein Beispiel eines Trackings bei $A = 1440 \text{ cm}^2$. Deutlich wird die unterschiedliche Flächenausnutzung der Mikroschwimmer. Durch die Begrenzung der kleineren Schale bewegt sich der Mikroschwimmer deutlich häufiger über die gleichen Bereiche, nutzt aber trotzdem die gesamte Fläche aus. Das fällt besonders bei Abbildung 6.40A-D auf, da durch die vielen überlagerten Trackingspuren sogar die Gefäßform erkennbar ist. Der Mikroschwimmer nutzt diese Fläche aber nicht immer aus (A), sondern bewegt sich oft auch nur in einem kleinen Bereich. Auch kann die kreisförmige Bewegung verschiedene Radien annehmen (C: große Radien, B: kleine Radien). Die Bewegung auf der großen Oberfläche zeigt ähnliche Muster auf, besonders zu sehen in Abbildung 6.40E, außer dass der Bewegungsbereich größer ist, da eine bessere Ausnutzung der Fläche möglich ist. Die Bewegungsmuster A-D unterscheiden sich aber schon so deutlich, dass kein signifikanter Unterschied zu E festgestellt werden kann. Weitere Parameter, wie v , τ oder k_R unterscheiden sich nicht. Deshalb wurde als Standardsystem eine Kristallisierschale mit 275 cm^2 gewählt, da damit der konstante Bereich erreicht wird und deutlich weniger Vernetzerlösung benötigt wird als bei dem Aquarium mit 1440 cm^2 .

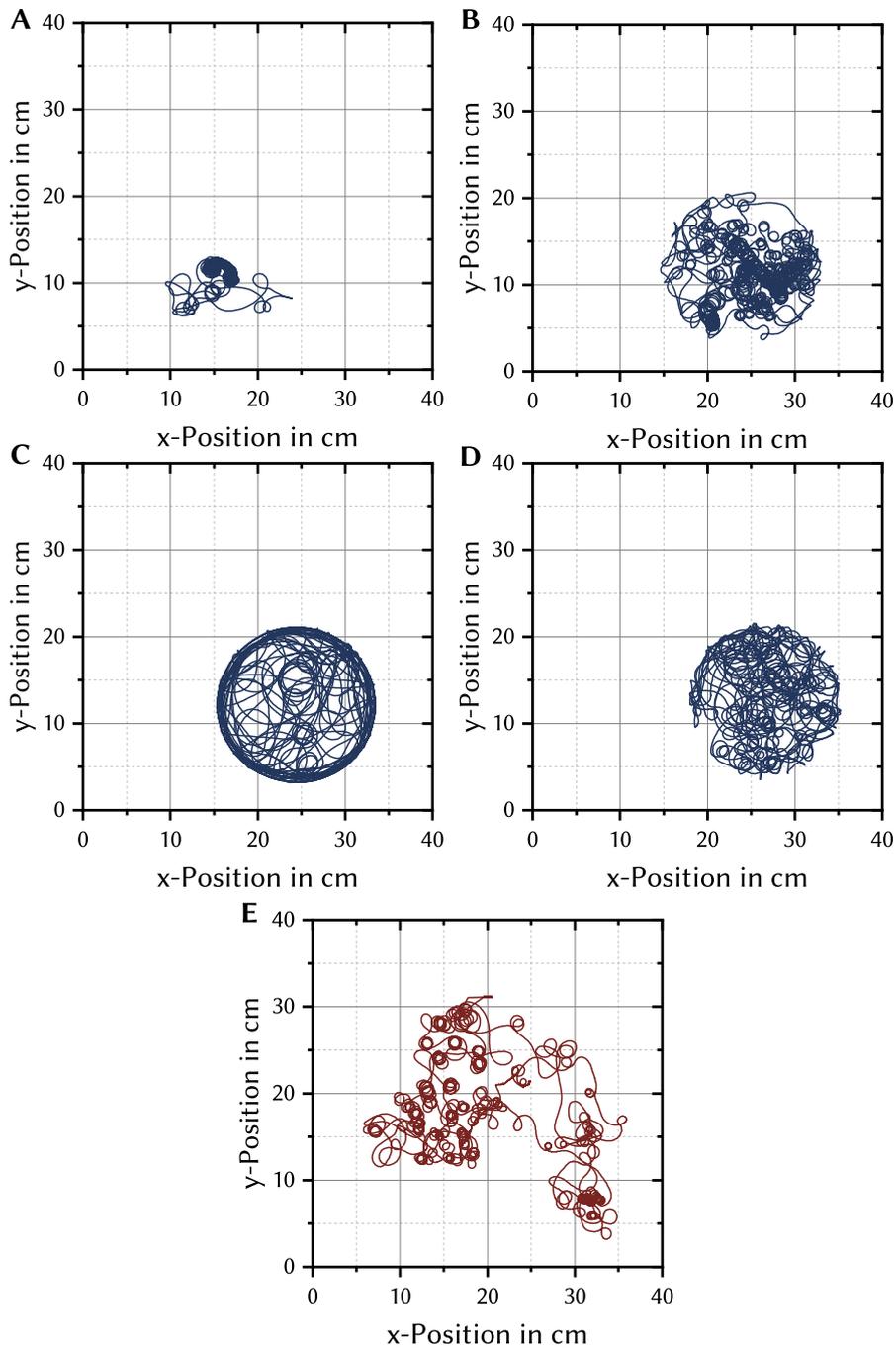


Abbildung 6.40.: Auftragungen der Positionen von Mikroschwimmern bei $A = 275 \text{ cm}^2$ (A-D) und 1440 cm^2 (E) zum Vergleich der Bewegungsmuster.

6.2.5. Salzkonzentration

Aus Abschnitt 6.1.6 folgte die Überlegung, dass je höher die Oberflächenspannung σ , desto länger ist die Schwimmdauer τ . Dort folgte die Annahme aus Experimenten, bei dem der Vernetzerlösung ein Anteil PEG hinzugegeben wurde, so dass dadurch die Oberflächenspannung gesenkt wurde. Genau invers ist der Einfluss von Salz auf die Oberflächenspannung. Dies ist schon lange literaturbekannt.^[93] Je höher die Salzkonzentration, desto größer ist die Oberflächenspannung. Aufgrund des Dipolcharakters von Wasser, ziehen sich Wassermoleküle gegenseitig an und bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Daraus resultiert die hohe Oberflächenspannung des Wassers. Sobald ein Salz, wie NaCl, zugegeben wird, dissoziiert es in Na^+ und Cl^- -Ionen. Dies führt zu einer viel stärkeren Anziehung von Wassermolekülen um diese Ionen (Hydratation), wobei sich die H-Atome der von Wassermolekülen um die geladene Cl^- -Ionen arrangieren und die Sauerstoffatome in ähnlicher Weise um die Na^+ angeordnet sind. Wenn die Netto-Anziehungskräfte zwischen den hydratisierten, geladenen Spezies zunehmen, wie bei Zugabe von NaCl, erhöht sich auch die resultierende Oberflächenspannung.^[93]

Daher wurde in Betracht gezogen, die Oberflächenspannung durch die Zugabe von Salz zu erhöhen, um so die Schwimmdauer weiter zu verlängern. Außerdem konnte auf diese Weise zusätzlich festgestellt werden, ob Fremdsalze einen Einfluss auf das Schwimmverhalten der Mikroschwimmer haben. Außerdem kann eine Veränderung der Gelierung so fast ausgeschlossen werden. Denn eine Erhöhung oder Erniedrigung des Vernetzers CaCl_2 sorgt automatisch für eine Veränderung des Gelierungsprozesses. Dieser kann bei einer höheren Konzentration schneller ablaufen oder bei einer Geringeren langsamer.^[92] Auch das Gel selbst kann dadurch fester oder weicher werden.^[92]

Weiterhin konnte bei der Zugabe überprüft werden, ob fremde Salze die Bewegung beeinflussen, unabhängig von der Oberflächenspannungserhöhung, denn diese wurde noch mit weiteren Parametern erhöht, wie der Temperatur (vgl. Abschnitt 6.2.6) oder der Konzentrationserhöhung des Vernetzers (vgl. Abschnitt 6.2.8.2).

Um den Salzeinfluss zu überprüfen wurde als Salz NaCl gewählt, da es als Natriumsalz der Salzsäure ein starker Elektrolyt ist und so vollständig dissoziiert vorliegt, wie es auch bei dem Vernetzer CaCl_2 der Fall ist. Außerdem können weitere Einflüsse auf die Vernetzung ausgeschlossen werden, da Alginat das Natriumsalz der Alginsäure ist. Unterschiedliche Anionen sind ebenfalls nicht vorhanden. Die Konzentration des verwendeten Natriumchlorids betrug zwischen $0,086 \text{ g mol}^{-1}$ und $0,856 \text{ g mol}^{-1}$. Es wurden Positionstrackings von mehreren Mikroschwimmern, die in Lösung aus CaCl_2 und NaCl schwammen, durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 6.41 gezeigt.

Deutlich wird, dass sich, anders als vermutet, die Schwimmdauer τ mit Erhöhung der Konzentration c_{NaCl} nicht verlängert, sondern verkürzt - trotz steigender Oberflächenspannung. Das liegt an den Eigenschaften des Alginatgels durch die NaCl-Zugabe, denn die Vernetzungsdichte ist wegen des Na^+ - Ca^{2+} -Austauschs verringert. Außerdem kommt es zu erhöhter Quellung.^[128] Die veränderten Geleigenschaften haben ebenfalls einen großen Einfluss auf die Schwimmbewegung. Denn durch die geringere Vernetzungsdichte und erhöhte Quellung kann deutlich mehr PEG aus dem Mikroschwimmer strömen, wodurch sich die Schwimmdauer τ deutlich verringert (vgl. Abbildung 6.41). Schon eine NaCl-Konzentration von $0,086 \text{ mol L}^{-1}$ reicht aus, um τ um 11 % zu verringern. Dadurch zeigt sich, dass es selbst durch ein vermeintlich einfaches Salz wie NaCl zu mehr Einflüssen auf das gesamte System kommt, als zunächst vermutet. Denn das Mikroschwimmersystem ist sehr komplex und schon kleine Änderungen haben einen großen Einfluss auf viele Attribute, so dass das Gleichgewicht des Systems beeinflusst wird. Denn die einzelnen Eigenschaften sind im Mikroschwimmersystem miteinander verkettet und beeinflussen sich gegenseitig.

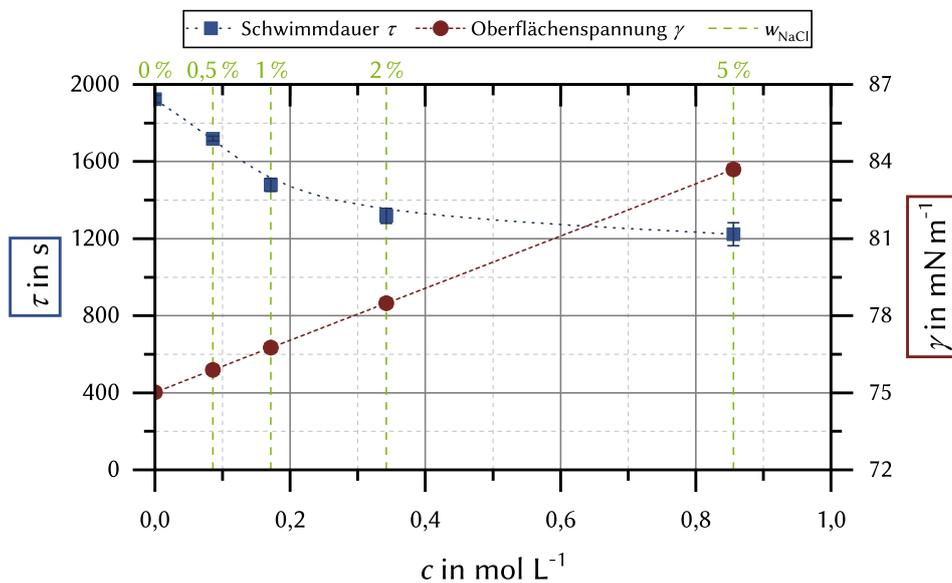


Abbildung 6.41.: Auftragung der Schwimmdauer τ und der Oberflächenspannung σ gegen die Konzentration c des zugegebenen NaCl; die restlichen Bedingungen entsprechen dem Referenzsystem.

6.2.6. Temperaturabhängigkeit

Die Temperatur ist ein sehr wichtiger Parameter für die Mikroschwimmerbewegung. Deshalb wurden Messungen durchgeführt, um den Bereich für die optimale Schwimmtemperatur herauszufinden. Die Ergebnisse der τ -Messungen sind in Abbildung 6.42 aufgetragen. Es konnten keine Tracking-Aufnahmen gemacht werden, da die Messungen in einem Temperierbecken durchgeführt wurden und der Kontrast zwischen Schwimmer und umgebendem Medium zu gering für das Videotracking war.

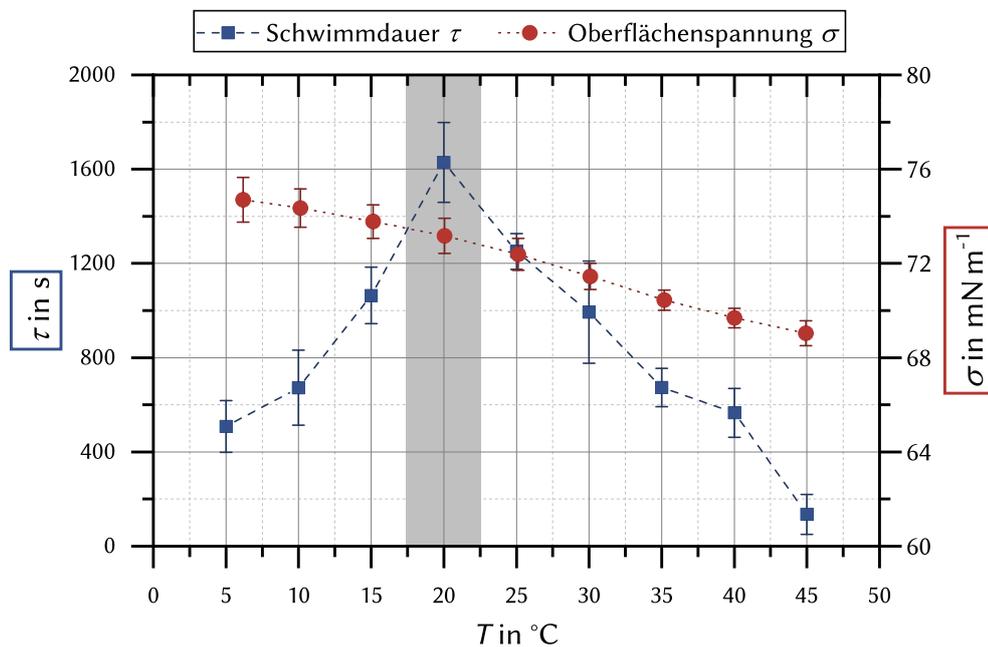


Abbildung 6.42.: Messungen der Schwimmdauer τ in Abhängigkeit der Temperatur T . Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.

Aus Abbildung 6.42 wird deutlich, dass es einen optimalen Bereich für den Schwimmvorgang gibt. Denn es gibt eine maximale Schwimmdauer bei etwa 20 °C. Obwohl dies nicht die Temperatur mit der höchsten Oberflächenspannung ist. Dies zeigt, dass weitere Effekte auch ausschlaggebend für den Schwimmvorgang sind und dieser nicht nur auf die Oberflächenspannung reduziert werden kann. Die Gelierungstemperatur beeinflusst auch die Geliergeschwindigkeit und die resultierenden mechanischen Eigenschaften der Gele. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Reaktivität von ionischen Vernetzern verringert und die Vernetzung wird langsamer.^[129] Dadurch hat das PEG mehr Zeit sich in der Vernetzer-

lösung zu lösen und steht nicht mehr für den Antrieb zur Verfügung. Deshalb schwimmen die Mikroschwimmer bei niedrigen Temperaturen deutlich kürzer.

Bei hohen Temperaturen ist das Problem die schnelle Diffusion des PEGs. Die hat ebenfalls zur Folge, dass sich das PEG in der umgebenden Lösung löst und nicht mehr als Antrieb dienen kann. Somit sorgen sowohl niedrige, als auch hohe Temperaturen für eine kürzere Schwimmdauer τ . Das Optimum mit $\tau = (1629 \pm 170)$ s, wird durch die sich überlagernden Prozesse der Diffusion, Löslichkeit und Gelierung, bei etwa 20 °C erreicht.

6.2.7. Vernetzer

Zur weiteren Charakterisierung der Einflussparameter auf die Schwimmbewegung wurden verschiedene Ionen als Alternative zu Ca^{2+} getestet. Es wurden sieben Salzlösungen mit gleicher Konzentration von $0,146 \text{ mol L}^{-1}$ angesetzt, um zu untersuchen, wie sich das System verhält, wenn andere Ionen außer Ca^{2+} eingesetzt werden. Wie bei den vorhergegangenen Messungen, wurden auch hier die Bewegungsaktivität und Bewegungsdauer des jeweiligen Systems untersucht. Die Ergebnisse der Zeitmessungen lassen sich im Anhang in Tabelle A.1 wiederfinden und in Abbildung 6.43 welche eine graphische Auftragung der Schwimmdauer τ , der Ausströmrate k_R und der Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} ist.

Beim Vergleich der jeweiligen Vernetzer fällt auf, dass drei der sieben getesteten Ionen eine besonders hohe Bewegungsdauer aufweisen. Diese sind die Ca^{2+} -, Ba^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen. Das Cu^{2+} -Ion ist dabei das Ion, bei welchem die Mikroschwimmer die höchste Schwimmdauer mit 1860 s aufweisen, gefolgt vom Ba^{2+} -Ion mit 1337 s und dem Ca^{2+} -Ion 1195 s. Mikroschwimmer die mit Ce^{4+} -Ionen vernetzt werden, weisen eine durchschnittliche Schwimmdauer von 826 s auf. Das Mn^{2+} -Ion zeigt die schlechtesten Ergebnisse für die Schwimmdauer $\tau_{\text{Mn}^{2+}} = 55$ s. Ähnlich niedrige Ergebnisse liefern Untersuchungen mit Ni^{2+} -Ionen ($\tau_{\text{Ni}^{2+}} = 82$ s) und Co^{2+} -Ionen ($\tau_{\text{Co}^{2+}} = 199$ s). Die Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und die Abklingrate k_R^N wurden zusätzlich für die vier Ionen mit den längsten Schwimmdauern bestimmt.

Zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Ergebnisse soll an dieser Stelle der Qualitätsparameter q eingeführt werden. Dieser ergibt sich aus den drei ($n = 3$) normierten (N) Parametern (P): der Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N . Die Normierung erfolgt jeweils auf den Bereich 0-1, so dass der Maximalwert 1 annimmt und das Minimum 0 ist. Die normierten Werte und somit auch die Qualität, sind dimensionslos. q ist in Formel 6.6 definiert und hat ebenfalls den maximalen Wert 1.

$$q = \frac{1}{n} \sum_0^n P = \frac{1}{3} (\tau^N + k_R^N + \tilde{v}_{\max}^N) \quad (6.6)$$

Durch die Einführung dieses Parameters ist es möglich die verschiedenen Systeme schnell und einfach zu vergleichen. Pro verändertem Einflussparameter zeigt der höchste q -Wert direkt die besten Schwimmeigenschaften an und damit welches System in diesem Fall die optimalen Faktoren liefert. Die Ergebnisse der Normierung und der daraus berechneten Qualitätsparameter q sind in Tabelle 6.5 gelistet. Dabei werden nur die vier besten Ionen relativ zueinander verglichen.

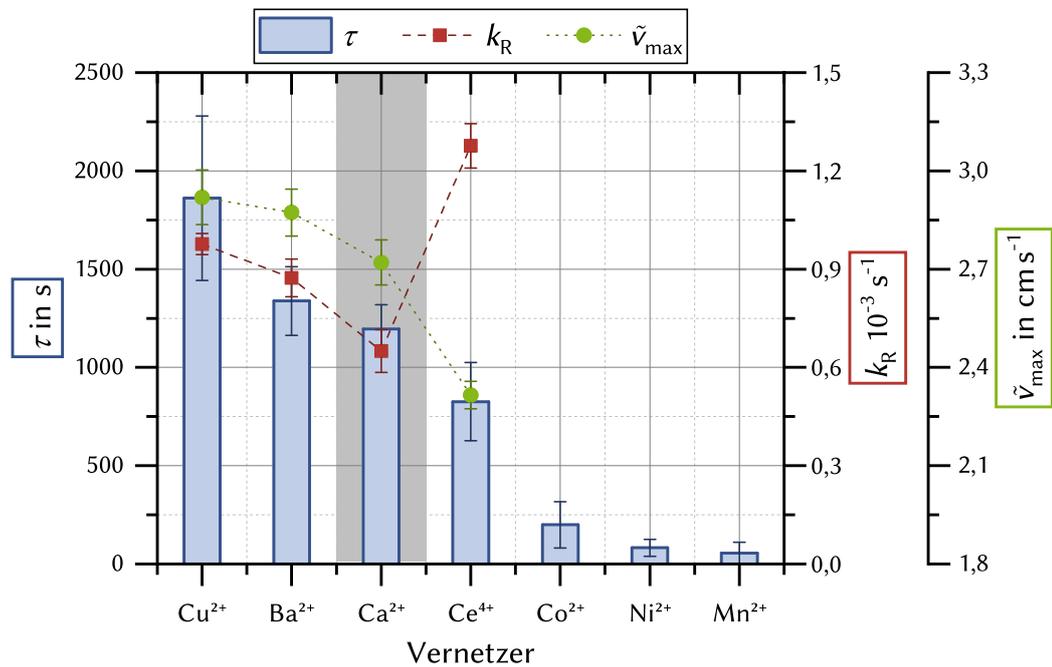


Abbildung 6.43.: Verlauf für die Schwimmdauer τ (blau), der Abklingrate k_R (rot) und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} (grün) in Abhängigkeit des Vernetzers.

Die besten Schwimmeigenschaften werden mit Cu^{2+} -Ionen als Vernetzer gemessen. Dieses System hat im Vergleich zu den anderen den höchsten Wert für die Qualität mit $q = 0,80$. Das zweitbeste System ist mit dem Vernetzer CaCl_2 , es wird eine Qualität von $q = 0,68$ erreicht. Obwohl im Vergleich mit Ca^{2+} eine längere Schwimmdauer τ mit Ba^{2+} erreicht wird, ist die Qualität nur geringfügig besser als die des CaCl_2 ($q_{\text{Ba}^{2+}} = 0,69$). Das liegt daran, dass die Abklingrate mit Ca^{2+} -Ionen geringer ist. Dieses ist prinzipiell besser für den Schwimmvorgang, da er dadurch länger dauert. Das wird auch in Abbildung 6.43 deutlich.

Tabelle 6.5.: Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit des Vernetzers.

Vernetzer	τ^N	k_R^N	\tilde{v}_{\max}^N	q
Cu ²⁺	1,00	0,48	1,00	0,83
Ba ²⁺	0,49	0,65	0,92	0,69
Ca ²⁺	0,36	1,00	0,67	0,68
Ce ⁴⁺	0,00	0,00	0,00	0,00

Trotz der geringeren Maximalgeschwindigkeit, ist die Schwimmdauer knapp 10 % kürzer, dies liegt an der kleineren Abklingrate. Diese ist sogar die kleinste der vier verglichenen Systeme. Aber der Unterschied zwischen Ca und Ba ist sehr gering und kann im Bereich der Fehlertoleranz als gleichwertig angesehen werden. Die schlechtesten Ergebnisse werden vergleichsweise mit Ce⁴⁺-Ionen erreicht.

Die erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der mechanischen Stabilität von Mikroschwimmern (vgl. Abschnitt 6.3.2) und den Literatur bekannten Geleigenschaften.^[130,131] Die Vernetzeigenschaften werden dort in absteigender Reihenfolge wie folgt beschrieben: Cu²⁺ > Ba²⁺ > Ca²⁺ > Co²⁺ = Ni²⁺ > Mn²⁺. Die Ca²⁺-, Ba²⁺- und Cu²⁺-Ionen zeigen eine besonders starke Vernetzung des Alginats und zugleich auch die besten Eigenschaften bei der Messung der Mikroschwimmer. Auch die Reihenfolge der anderen Ionen passt mit den gemessenen Schwimmdauern zusammen. Daraus lässt sich folgern, dass, je besser die Vernetzung, desto bessere Schwimmeigenschaften zeigen sich. Im weiteren Verlauf wurde aber weiterhin CaCl₂ als Vernetzer verwendet, da dies biologisch verträglich ist, im Gegensatz zu CuCl₂ und BaCl₂, und Ca²⁺ ebenfalls sehr gute Schwimmeigenschaften als Vernetzer der Mikroschwimmer liefert.

6.2.8. Konzentrationsvariation

6.2.8.1. Alginatkonzentration

In einem weiteren Parametrisierungsschritt wurde die Alginat-Konzentration variiert und verglichen. Die Ergebnisse der Schwimmdauer τ , der Abklingrate k_R und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} dieser Experimente sind in Abbildung 6.44 gezeigt. Eine Auftragung der gemittelten Geschwindigkeitsverläufe, die direkt aus der Positionstrackanalyse folgen, sind im Anhang zu finden (Abbildung A.4).

Wie aus Abbildung 6.44 ersichtlich, bewirkte die Erhöhung der Alginatkonzentration eine Verlangsamung der maximalen Schwimmbewegung des Mikroschwimmers. Dieses

Ergebnis steht ebenfalls im Einklang mit den ermittelten Ausströmraten k_R , die mit erhöhter Alginat-Konzentration steigen. Die Erhöhung der Alginatkonzentration verkürzt somit auch die Schwimmdauer τ .

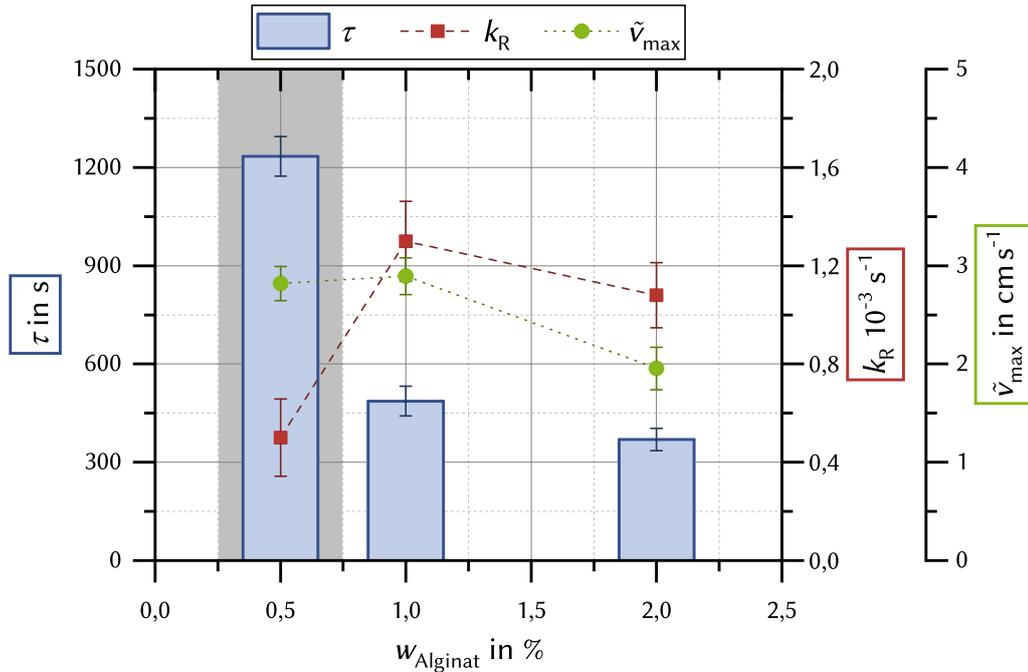


Abbildung 6.44.: Verlauf der Schwimmdauer τ (blau) und der Abklingrate k_R (rot) in Abhängigkeit der Alginatkonzentration c in mol L^{-1} bzw. w_{Alginat} in % (grün). Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden wiederum normiert, um daraus den Qualitätsparameter q zu bestimmen und die unterschiedlichen Bedingungen zu vergleichen. Diese sind in Tabelle 6.6 gelistet.

Tabelle 6.6.: Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit des Alginateils.

w_{Alginat} in %	τ^N	k_R^N	\tilde{v}_{max}^N	q
0,5	1,00	1,00	0,92	0,97
1,0	0,14	0,00	1,00	0,38
2,0	0,00	0,28	0,00	0,09

Aus Tabelle 6.6 wird deutlich, dass die besten Schwimmbedingungen ein Alginatan-

teil von $w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$ liefert. Dies ist nicht überraschend, da wie in den vorherigen Unterkapiteln bereits erklärt, die Gelierung und die Eigenschaften der Gelmatrix einen erheblichen Einfluss auf die Schwimmbewegung haben. Der Alginatanteil ist dafür relevant, da die Porengröße von Alginatgelen mit dem Anstieg der Alginatkonzentration abnimmt.^[132] Durch die geringere Porengröße kann nicht ausreichend viel PEG aus dem Mikroschwimmer strömen und die Maximalgeschwindigkeit verringert sich. Auch die geringere Schwimmdauer lässt sich dadurch erklären, dass die Diffusion der PEG-Moleküle bei einer erheblichen Verringerung der Poren so stark behindert wird, dass das PEG im Mikroschwimmer verbleibt und so nicht als Antrieb genutzt werden kann.

6.2.8.2. Konzentration des Vernetzers

Nachdem verschiedene Vernetzer miteinander verglichen wurden (vgl. Abschnitt 6.2.7), soll nun die Konzentration eines Vernetzers (CaCl_2) variiert werden. Denn auch dies bietet die Möglichkeit der Erhöhung der Oberflächenspannung. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 6.45 zusammengestellt.

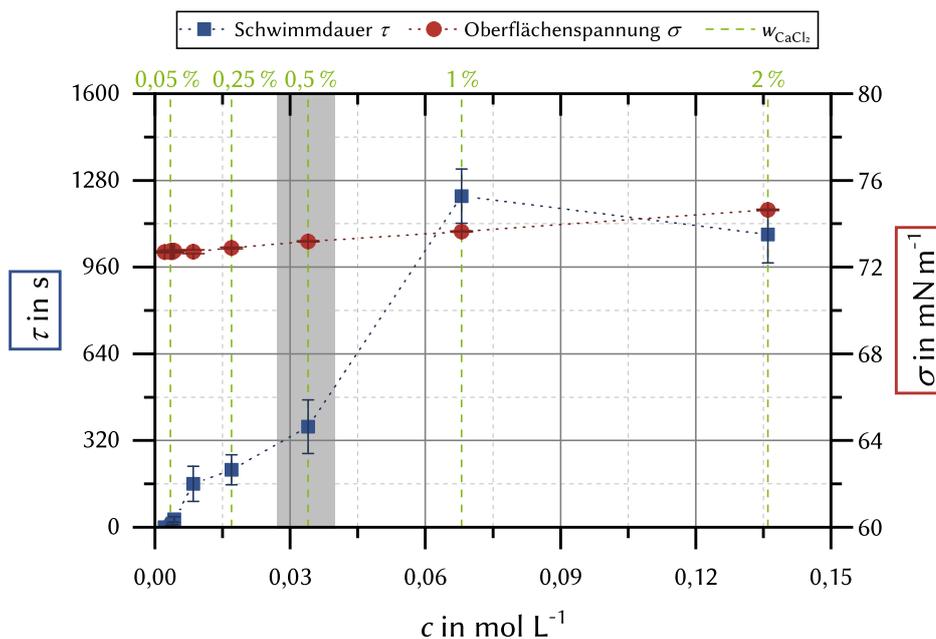


Abbildung 6.45.: Verlauf der Schwimmdauer τ (blau) und der Oberflächenspannung σ (rot) in Abhängigkeit der Vernetzerkonzentration c in mol L^{-1} bzw. w_{CaCl_2} in % (grün). Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.

Aus Abbildung 6.45 wird zunächst deutlich, dass die Oberflächenspannung σ wie erwartet mit steigender CaCl_2 -Konzentration steigt. Auch die Schwimmdauer zeigt bis $c = 0,068 \text{ mol L}^{-1}$ diesen Trend. Bei dieser Konzentration wird die maximale Schwimmdauer τ erreicht. Bei steigender Konzentration sinkt diese wieder ab. Um dieses Verhalten zu erklären, muss wiederum beachtet werden, dass der Gelierungsprozess gleichzeitig mit dem Schwimmprozess verläuft und diese beiden Faktoren daher nicht von einander getrennt werden können.

Alginategele zeigen einen höheren Kompressionsmodul und höhere Festigkeit bei einer höheren Ca-Konzentration.^[131] Durch die höhere Festigkeit lässt sich auf kleinere und gleichmäßigere Poren schließen, wodurch die Schwimmrate verlängert wird. Wahrscheinlich wird mit dem Maximum bei $c = 0,068 \text{ mol L}^{-1}$ mit $\tau = 1222 \text{ s}$ ein stationärer Bereich erreicht. Ab diesem Punkt könnte die Schwimmbewegung unabhängig von der Vernetzerkonzentration sein.

Es zeigt sich aber wiederum, dass die steigende Oberflächenspannung nicht der alleinige Effekt ist und vor allem die Gelierung und die Geleigenschaften einen erheblichen Einfluss haben.

6.2.8.3. PEG-Anteil

Die Menge der eingesetzten Antriebssubstanz ist natürlich ein sehr wichtiger Faktor bei der Untersuchung des Schwimmvorgangs, da durch diese der Antrieb überhaupt erst ermöglicht wird. Inwiefern die Konzentration einen Einfluss auf die Schwimmeigenschaften ausübt, sollte im folgenden Kapitel untersucht werden. Dazu wurden Untersuchungen von Mikroschwimmern mit jeweils unterschiedlicher PEG-Konzentration ($w_{\text{PEG 300}} = 0,5\% - 20\%$) durchgeführt. Die Ergebnisse von der Schwimmdauer τ , der Abklingrate k_R und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{max} dieser Experimente sind in Abbildung 6.46 gezeigt und im Anhang in Tabelle A.3 gelistet. Eine Auftragung der gemittelten Geschwindigkeitsverläufe, die direkt aus der Positionstrackinganalyse folgen, ist ebenfalls im Anhang zu finden (Abbildung A.2).

Bei der Betrachtung der Ergebnisse aus Abbildung 6.46 wird direkt ein Trend deutlich. Mit steigender PEG-Konzentration steigt auch die Schwimmdauer τ deutlich. Sie erreicht bei der maximalen Konzentration von $w_{\text{PEG 300}} = 20\%$ einen Wert von 3370 s. Das sind im Vergleich zu minimalen Werten $w_{\text{PEG 300}} = 0,5\%$ mit 485 s fast eine 7-fach Zunahme der Schwimmdauer bei einer 40-fachen Erhöhung der Konzentration. Ebenfalls werden mit steigender Konzentration höhere Werte von \tilde{v}_{max} erreicht. Bei 20 % PEG 300 kann etwa eine vier Mal so hohe maximale Geschwindigkeit erreicht werden. Die Abklingrate k_R

sinkt mit steigender Konzentration. Dieses steht im Einklang mit den Ergebnissen von τ und \tilde{v}_{\max} und deutet auf langlebigere Schwimmer hin.

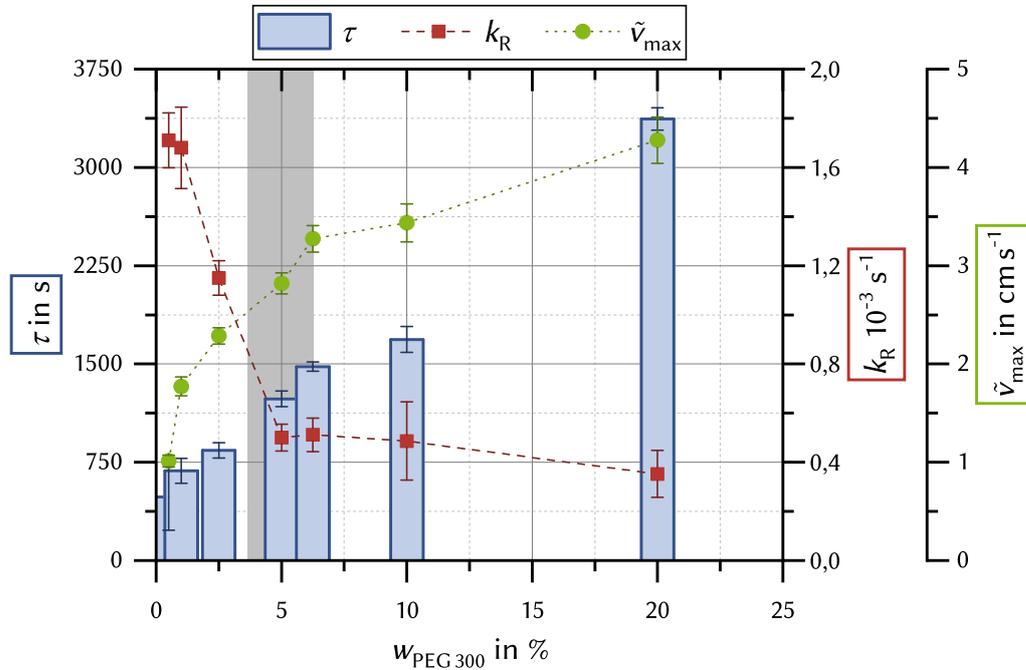


Abbildung 6.46.: Verlauf für die Schwimmdauer τ (blau), der Abklingrate k_R (rot) und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} (grün) in Abhängigkeit der PEG-Konzentration $w_{\text{PEG}300}$ in %. Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.

Um diese Ergebnisse vergleichend zu untersuchen, erfolgte wieder die Analyse nach der Qualität q (vgl. Abschnitt 6.2.7). Diese Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt.

Wie bereits die grafische Auftragung der Ergebnisse in Abbildung 6.46, spiegeln auch die Werte aus Tabelle 6.7 einen deutlich Trend wieder, der die Beobachtungen bestätigt: Je größer der PEG-Anteil im Mikroschwimmer, desto länger schwimmt dieser. Dies entspricht den Erwartungen, da PEG der Treibstoff des Mikroschwimmers ist und die Bewegung zum Erliegen kommt, wenn kein PEG mehr vorhanden ist. Die logische Konsequenz ist somit eine Verlängerung des Schwimmvorgangs durch mehr Antriebssubstanz. Auch die höhere maximal Geschwindigkeit war zu erwarten, da durch die größere Menge PEG auch beim Auftreffen des Mikroschwimmers und während der Gelierung mehr PEG hinaus diffundieren kann.

Allerdings ist diese Erhöhung des PEG-Anteils nur bis zu einem gewissen Grad möglich,

da die Alginaträgermatrix weicher wird (vgl. Abschnitt 6.1).

Tabelle 6.7.: Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit in Abhängigkeit der PEG-Konzentration $w_{\text{PEG } 300}$ in %.

$w_{\text{PEG in \%}}$	τ^N	k_R^N	\tilde{v}_{\max}^N	q
0,50	0,14	0,00	0,24	0,13
1,00	0,20	0,02	0,41	0,21
2,50	0,25	0,41	0,53	0,39
5,00	0,37	0,89	0,66	0,64
6,25	0,44	0,88	0,77	0,69
10,00	0,50	0,90	0,80	0,74
20,00	1,00	1,00	1,00	1,00

6.2.9. Kettenlänge

Neben den unterschiedlichen Konzentrationseinflüssen wie in der Trägermatrix durch das Alginat, des Treibstoffs und Vernetzers, sollte im Weiteren auch eine mögliche Abhängigkeit der Kettenlänge, somit auch der Diffusionskoeffizient (vgl. Abschnitt 6.1.1 Tabelle 6.1) des PEGs genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck erfolgte eine Variation der Kettenlänge, beginnend bei $M = 200 \text{ g mol}^{-1}$ bis hin zu $M = 35000 \text{ g mol}^{-1}$. Die Ergebnisse von der Schwimmdauer τ , der Abklingrate k_R und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} dieser Experimente sind in Abbildung 6.47 gezeigt und im Anhang in Tabelle A.5 gelistet. Eine Auftragung der gemittelten Geschwindigkeitsverläufe, die direkt aus den Positionstrackinganalysen folgen, sind ebenfalls im Anhang zu finden (Abbildung A.3).

Die Erhöhung der Kettenlänge führt zu einem interessanten Verlauf der Geschwindigkeitskurven. So steigt mit der Kettenlänge des „Treibstoffs“ auch die Maximalgeschwindigkeit des Beads stark an. Während die Kapsel bei PEG 200 maximal einen Wert von $\tilde{v}_{\max} = (1,48 \pm 0,09) \text{ cm s}^{-1}$ erreicht, steigert bei Verwendung von PEG 600 ihre Maximalgeschwindigkeit auf $\tilde{v}_{\max} = (3,43 \pm 0,04) \text{ cm s}^{-1}$, was einer Zunahme von 232 % entspricht. Bei dem Einsatz sehr hoher Kettenlängen (z. B. PEG 20000 und PEG 35000) erlebt dieser Trend jedoch eine Kehrtwende, da die Beads nach dem Eintropfen zwar sehr schnell auf ihre, im Vergleich gesehenen, geringen Maximalgeschwindigkeiten beschleunigen, diese Schwimmbewegung jedoch nach ca. 5-8 min abbricht. Als Konsequenz daraus ergeben sich sehr hohe Abklingraten von $k_R = (0,0039 \pm 0,0008) \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_R = (0,0019 \pm 0,0002) \text{ s}^{-1}$.

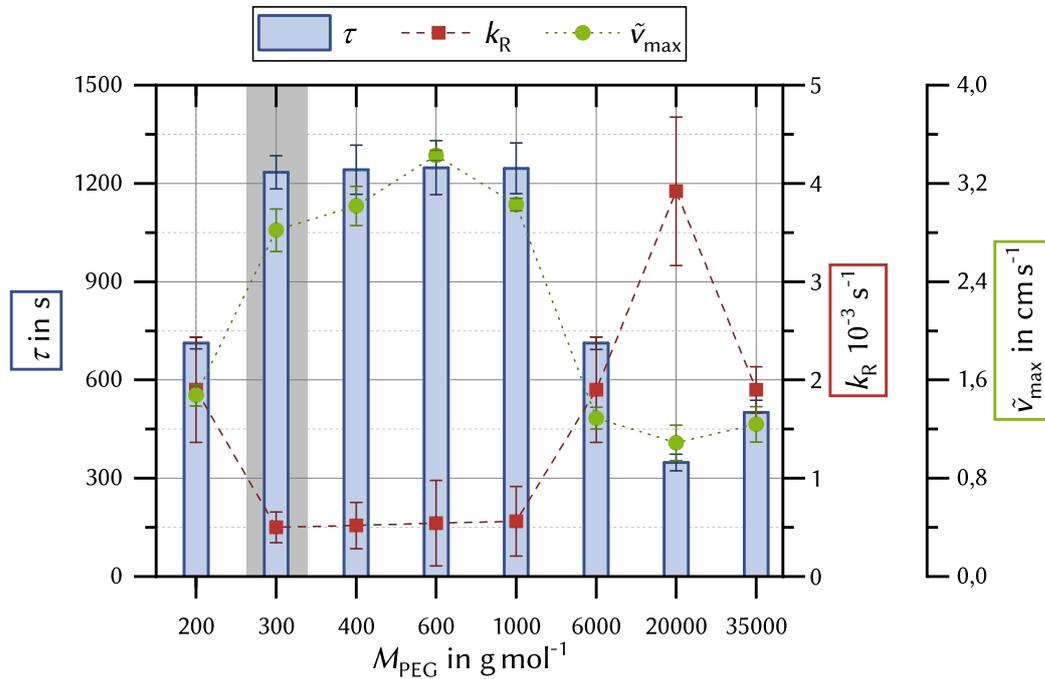


Abbildung 6.47.: Verlauf für die Schwimmdauer τ (blau), der Abklingrate k_R (rot) und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{max} (gruen) in Abhängigkeit der PEG-Kettenlänge bzw. molaren Masse in g mol^{-1} . Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.

Tabelle 6.8.: Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit der Kettenlänge bzw. der molaren Masse des PEGs (M_{PEG}).

M_{PEG} in mol L^{-1}	τ^N	k_R^N	\tilde{v}_{max}^N	q
200	0,40	0,59	0,17	0,39
300	0,98	1,00	0,74	0,91
400	0,99	0,99	0,82	0,94
600	1,00	0,99	1,00	0,99
1000	1,00	0,98	0,83	0,94
6000	0,40	0,59	0,09	0,36
20000	0,00	0,00	0,00	0,00
35000	0,17	0,59	0,06	0,28

Tabelle 6.8 listet die verschiedenen normierten Ergebnisse (Schwimmdauer τ^N , Abklingrate k_R^N und reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{max}^N) und den Qualitätsparameter q auf. Die besten Schwimmeigenschaften werden beim Einsatz von PEG mit einer molaren

Masse von $300 \text{ g mol}^{-1} \leq M_{\text{PEG}} \leq 1000 \text{ g mol}^{-1}$ erreicht. Sie haben im Vergleich zu den anderen die höchsten Werte für die Qualität mit $q = 0,91 - 1,00$. Die anderen Systeme unterscheiden sich allerdings direkt sehr deutlich. Sowohl kleine Molmassen (200 g mol^{-1}) als auch hohe Molmassen ($M_{\text{PEG}} \leq 6000 \text{ g mol}^{-1}$) liefern deutlich niedrigere Werte für $q = 0,00 - 0,39$, da sie in allen untersuchten Parametern schlechtere Ergebnisse liefern. Für einen schnellen und langlebigen Antrieb sollte daher PEG mit einer Molmasse M_{PEG} zwischen 300 g mol^{-1} und 1000 g mol^{-1} gewählt werden.

6.2.10. Volumen

Ein weiterer Parameter war die Größe des Mikroschwimmers. Dazu wurde die Korrelation zwischen Volumen des Mikroschwimmers und der Geschwindigkeit untersucht. Dazu wurden Mikroschwimmer des Referenzsystems mit unterschiedlichem Volumen ($V = 5 - 20 \mu\text{L}$) hergestellt. Die Verläufe der Geschwindigkeit sind in Abbildung 6.50 dargestellt und werden im weiteren Verlauf besprochen. Die jeweiligen Radien wurden ebenfalls vermessen.^G Die Auftragung der ermittelten Radien r sind gegen das Volumen V in Abbildung 6.48 aufgetragen.

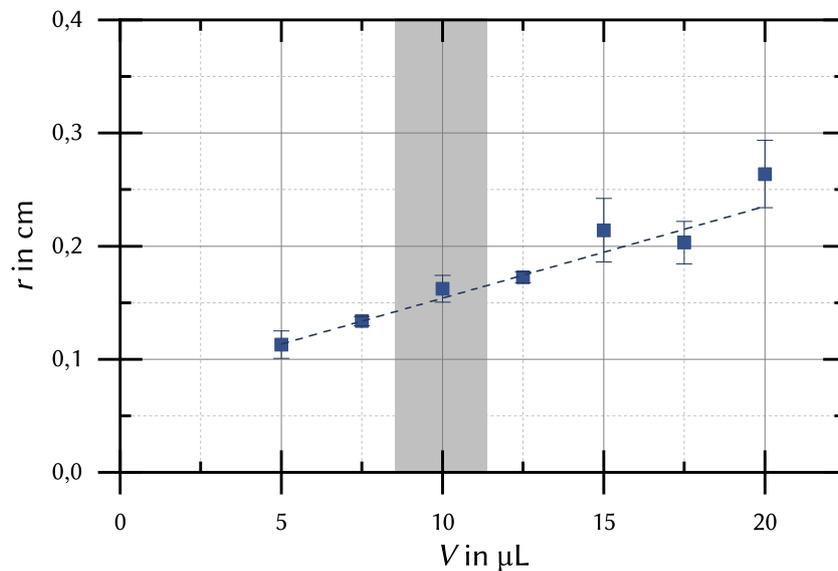


Abbildung 6.48.: Abhängigkeit des Radius r gegen das Volumen V . Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.

^GGrößenbestimmung mittels *ImageJ*.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass ein kleineres Volumen mit der Tracking-Methode nicht messbar war, so dass keine Aussagen unter einem Volumen von $5 \mu\text{L}$ gemacht werden können. Über $20 \mu\text{L}$ konnten ebenfalls keine Messungen gemacht werden, da sich bei einem zu großen Volumen der Mikroschwimmer aufteilt und nicht mehr als ein einzelner Mikroschwimmer mit definiertem Volumen vorliegt.

Aus Abbildung 6.49 zeigt sich erwartungsgemäß eine starke lineare Abhängigkeit des Radius vom Volumen. Deshalb kann die gemessene Maximalgeschwindigkeit sowohl auf den Radius r , als auch auf das Volumen V bezogen werden. Im Folgenden wird sich aber immer auf das Volumen bezogen.

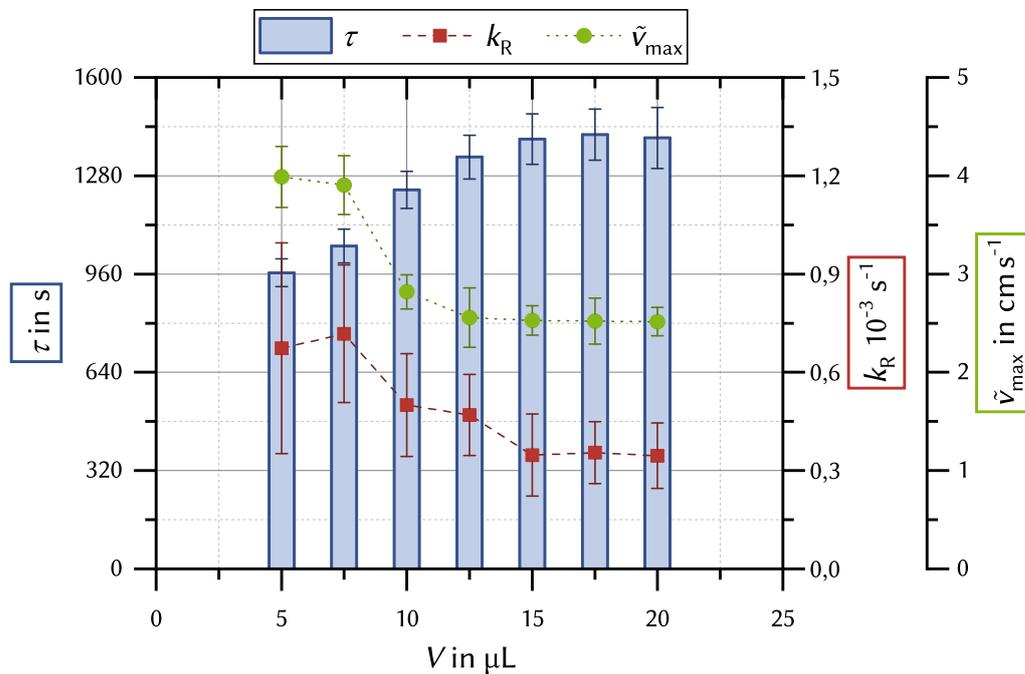


Abbildung 6.49.: Verlauf für die Schwimmdauer τ (blau), der Abklingrate k_R (rot) und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{max} (grün) in Abhängigkeit des Schwimmer-volumens in μL . Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.

Da bereits gezeigt werden konnte, dass die Menge der eingesetzten Antriebssubstanz ein wichtiger Faktor für den Schwimmvorgang ist (vgl. Abschnitt 6.2.8.3), wird dies einen Einfluss auf den Schwimmvorgang bei unterschiedlichem Volumen haben. Denn je größer der Schwimmer ist, desto mehr PEG steht ihm auch zur Verfügung. Jedoch muss bedacht werden, dass auch die Masse immer größer wird, wodurch der Schwimmvorgang langsamer werden kann (vgl. Abschnitt 6.1.9). Inwiefern dies einen Einfluss auf die Schwimm-

meigenschaften ausübt, soll im folgenden Kapitel untersucht werden. Die Ergebnisse der Schwimmdauer τ , der Abklingrate k_R und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} dieser Experimente sind in Abbildung 6.49 gezeigt und im Anhang in Tabelle A.4 gelistet.

Die Anfangsgeschwindigkeiten der 5 μL und der 7,5 μL Schwimmer sind mit $3,99 \text{ cm s}^{-1}$ bzw. $3,91 \text{ cm s}^{-1}$ etwa $1,1 \text{ cm s}^{-1}$ größer, als die der 10 μL Schwimmer. Diese sind das Referenzsystem und haben eine reduzierte Maximalgeschwindigkeit von $2,82 \text{ cm s}^{-1}$. Diese Schwimmer, die größer sind als 10 μL , liegen alle im Bereich von $2,5 \text{ cm s}^{-1}$ und sind damit langsamer. Sie verlieren jedoch weniger Geschwindigkeit in demselben Zeitraum wie die kleineren Schwimmer, dies wird an den geringeren Abklingraten k_r deutlich (etwa 50 % kleiner). So dass die großen Schwimmer sich insgesamt deutlich länger bewegen. Zwischen dem kleinsten Mikroschwimmer mit $V = 5 \mu\text{L}$ und dem größten Mikroschwimmer mit $V = 20 \mu\text{L}$ liegen etwa 440 s bei den ermittelten Schwimmdauern. Somit schwimmen die Mikroschwimmer bei 4-fachem Volumen zirka 1,5-mal so lange, wie die kleinsten Mikroschwimmer.

In Tabelle 6.9 werden verschiedene Ergebnisse wieder anhand des Qualitätsparameter q verglichen. Dazu werden die drei normierten Parameter (Schwimmdauer τ^N , Abklingrate k_R^N und reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N) normiert und daraus die Qualität q berechnet. Die besten Schwimmeigenschaften werden bei den größeren Mikroschwimmern gemessen. Die Systeme mit einem Volumen zwischen 15 μL und 20 μL haben im Vergleich zu den anderen die höchsten Werte für die Qualität mit $q = 0,66$, die sich nicht signifikant unterscheiden. Die zweitbesten Systeme sind 10 μL und 12,5 μL , es wird eine Qualität von $q = 0,46 - 0,51$ erreicht. Die schlechtesten Systeme sind die Mikroschwimmer mit den kleinen Volumina von 5 μL und 7,5 μL , sie weisen nur eine Qualität von unter 0,4 auf. Obwohl diese eine deutlich höhere Maximalgeschwindigkeit aufweisen, wird durch die sehr hohe Abklingrate eine sehr kurze Schwimmdauer τ erreicht.

Tabelle 6.9.: Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit des Volumens V .

V in μL	τ^N	k_R^N	\tilde{v}_{\max}^N	q
5,0	0,00	0,12	1,00	0,37
7,5	0,19	0,00	0,94	0,38
10,0	0,60	0,58	0,21	0,46
12,5	0,84	0,67	0,03	0,51
15,0	0,97	0,99	0,01	0,66
17,5	1,00	0,97	0,00	0,66
20,0	0,98	1,00	0,00	0,66

Um dies besser vergleichen zu können muss auf die Länge der jeweiligen Mikroschwimmer normiert werden. Denn erst dadurch kann wirklich verglichen werden, welche Größe der Mikroschwimmer am schnellsten ist. Deshalb wurde die Geschwindigkeit auf die jeweilige Mikroschwimmerlänge l_{MS} normiert, so dass durch die relative Geschwindigkeit $v_{l_{MS}}$ erhalten wird, diese liefert dann die Geschwindigkeit in Mikroschwimmerlängen pro Sekunde. Die Ergebnisse der Umrechnung der Geschwindigkeit v (Abbildung 6.50A) in die relative Geschwindigkeit $v_{l_{MS}}$ sind in Abbildung 6.50B graphisch dargestellt.

Aus Abbildung 6.51A und B wird deutlich, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Volumen V und der Geschwindigkeit gibt. Die kleineren Mikroschwimmer mit $5 \mu\text{L}$ und $7,5 \mu\text{L}$ zeigen deutlich höhere Anfangsgeschwindigkeiten als die größeren Schwimmer. Die Geschwindigkeit fällt jedoch stärker ab. Zu beobachten ist außerdem, dass diese kleinen Schwimmer eine deutlich kürzere Schwimmdauer aufweisen (vgl. Abbildung 6.49 und Tabelle A.4).

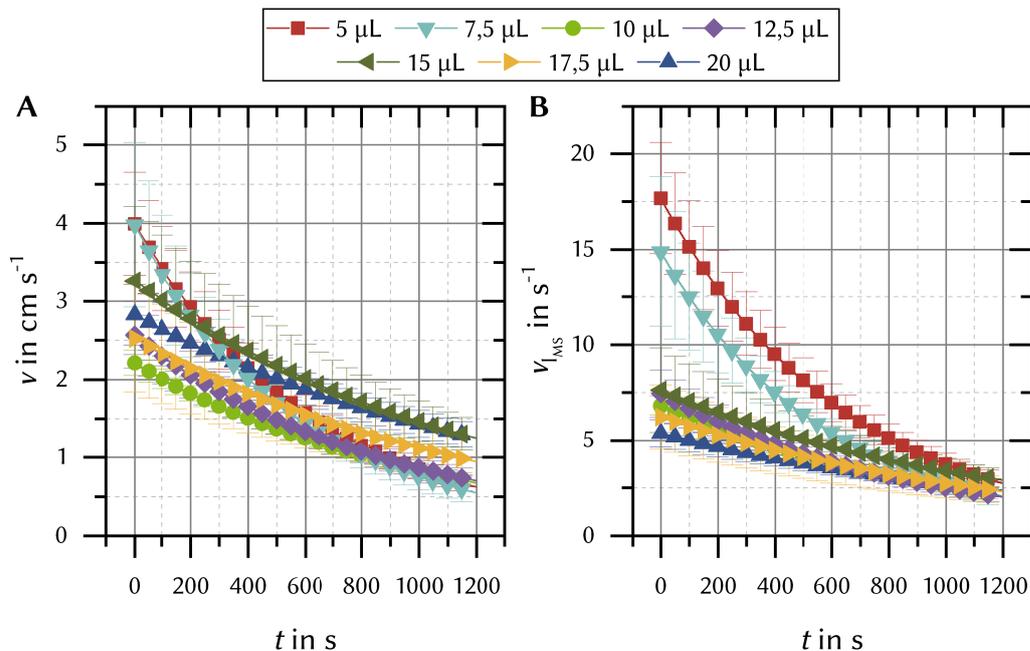


Abbildung 6.50.: Volumenabhängigkeit der zeitabhängigen Schwimgeschwindigkeiten. A: Auftragung der Geschwindigkeit v in cm s^{-1} von Mikroschwimmer mit unterschiedlichem Volumen gegen die Zeit t in s B: Auf die Schwimmerlänge l_{MS} normierte Geschwindigkeit in s^{-1} aufgetragen gegen die Zeit t in s.

Die relative Geschwindigkeit $v_{l_{MS}}$ unterscheidet sich deutlich von der direkt gemessenen

Geschwindigkeit v (Abbildung 6.50). Die Mikroschwimmer mit einem Volumen $V < 5 \mu\text{L}$ haben eine deutlich höhere relative Geschwindigkeit, als die größeren Mikroschwimmer. Ab einem Volumen von $10 \mu\text{L}$ unterscheiden sich diese nicht mehr so stark.

Im Vergleich bleiben die kleinen Schwimmer aber die schlechtesten, bezogen auf die Gesamtqualität, denn ihre Schwimmdauer τ ist erheblich kürzer, als die der anderen Mikroschwimmer. Wenn jedoch auf eine hohe maximale Geschwindigkeit Wert gelegt wird, sind die kleinen Schwimmer zu bevorzugen. Bei den größeren Schwimmern sollte ebenfalls auf die Randeffekte geachtet werden. Denn wenn die Schwimmer auf die Gefäßwand stoßen, verlieren sie deutlich an Geschwindigkeit, bevor sie umkehren und wieder Geschwindigkeit aufbauen. Weil im Allgemeinen die Geschwindigkeit und die Beschleunigung der Schwimmer bei großem Volumen geringer ist als bei Kleinem, werden bei einem Stoß an der Gefäßwand eines großen Mikroschwimmers wesentlich mehr Datenpunkte beeinflusst. Dies hatte zwar bei den vorgestellten Ergebnissen keinen messbaren Einfluss, sollte aber im Allgemeinen bedacht werden.

Da es sehr relevant für die Theorie ist, die exakte maximale Geschwindigkeit bei unterschiedlichem Volumen zu kennen, wurde diese ermittelt. Dies geschah durch Trackingaufnahmen bei voller Bildrate und Auflösung (vgl. Abschnitt 6.2.1). Da dies sehr aufwändig ist und viel Zeit in Anspruch nimmt, wurde dies ausschließlich für den Volumeneinfluss durchgeführt. Dabei entspricht die Maximalgeschwindigkeit auch direkt der Anfangsgeschwindigkeit, da der Mikroschwimmer während des Schwimmvorgangs an Geschwindigkeit verliert. Die Ergebnisse der maximalen Geschwindigkeit v_{\max} und der auf die Länge der Mikroschwimmer bezogenen, maximalen Geschwindigkeit $v_{\max, l_{\text{MS}}}$, sind in Abbildung 6.51 gegen das Mikroschwimmer Volumen V aufgetragen.

Der Verlauf beider Geschwindigkeiten aus Abbildung 6.51 zeigt einen ähnlichen Trend des exponentiellen Abfalls. Dieser ist bei $v_{\max, l_{\text{MS}}}$ ausgeprägter. Der Verlauf von v_{\max} ist durch $v_{\max} = 3,33 + 4,82 \cdot e^{\frac{-(V-5,03)}{2,47}}$ beschreibbar. Dadurch kann für jedes beliebige Volumen die maximale Geschwindigkeit mit einer Wahrscheinlichkeit von 97,75 % - zumindest im Bereiche von $5 \mu\text{L} \leq v \leq 20 \mu\text{L}$ - vorhergesagt werden. Bei $v_{\max, l_{\text{MS}}}$ liegt sie analog für $v_{\max, l_{\text{MS}}} = 12,98 + 59,58 \cdot e^{\frac{-(V-5,00)}{3,29}}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von 98,98 %.

Durch das unterschiedliche Volumen haben die Mikroschwimmer auch mehr PEG zur Verfügung. Der Einfluss des PEG-Anteils wurde bereits in Abschnitt 6.2.8.3 bestimmt. Dadurch ist es möglich die Schwimmdauer τ für die verschiedenen Volumina theoretisch zu berechnen und mit den gemessenen Ergebnissen zu vergleichen (Abbildung 6.52A).

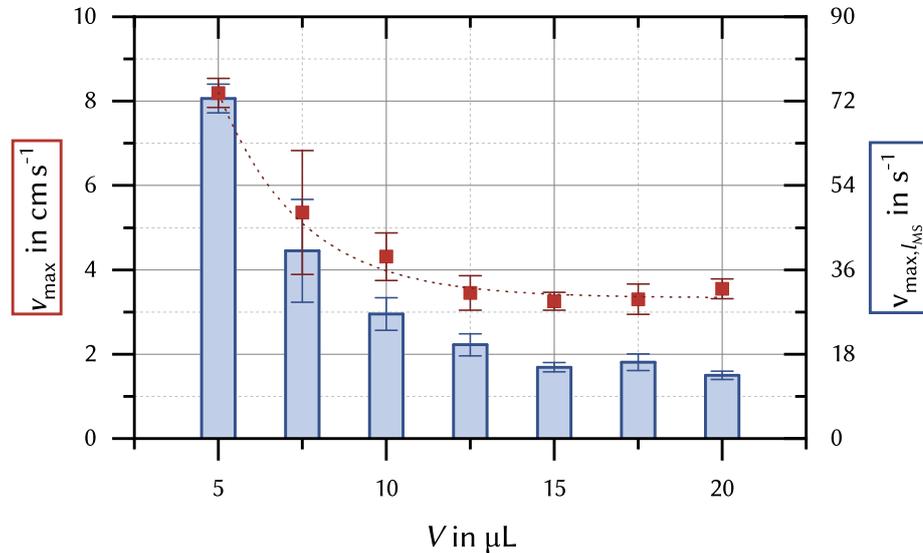


Abbildung 6.51.: Volumenabhängigkeit (V) der maximalen Geschwindigkeit v_{max} (rot) und der auf die Länge der Mikroschwimmer bezogenen, maximalen Geschwindigkeit $v_{\text{max},l_{\text{MS}}}$ (blau).

Aus Abbildung 6.52A wird deutlich, dass es eine Abweichung zum idealen, berechneten Verlauf gibt. Ab einem Volumen $V > 10 \mu\text{L}$ weichen die Ergebnisse zu kürzeren Schwimmdauern ab. Dies ist nur durch den Einfluss des größeren Volumens und der damit verbundenen höheren Masse erklärbar. Deshalb wurde in Abbildung 6.52B die Differenz der Schwimmdauern $\Delta\tau = \tau_{\text{ber}} - \tau_{\text{exp}}$ gegen das Volumen V aufgetragen. Im Bereich von 8 - 10 μL gibt es keine signifikante Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Schwimmdauern. Unterhalb dieses Bereichs scheint es zu einer Abweichung zu höheren Schwimmdauern zu kommen. Doch da die Mikroschwimmer mit $V = 5 \mu\text{L}$ die Einzigen sind, die gemessen wurden, kann für diesen Bereich keine Aussage getroffen werden. Bei 12,5 μL bis 20 μL zeigt die Abweichung $\Delta\tau$ einen linearen Trend. Dadurch lässt sich der Einfluss bei höheren Volumina durch mathematische Kombination der Funktionen beider Einflüsse mit $\tau = 1258,6 + 78,35 \cdot V$ präzise vorhersagen.

Das Volumen hat demnach einen merklichen Einfluss auf die Schwimmeigenschaft. Zwar zeigen Schwimmer mit einem hohen Volumen deutlich bessere Schwimmeigenschaften hinsichtlich der Dauer, jedoch sind sie signifikant langsamer als Mikroschwimmer mit einem kleinen Volumen. Deshalb wurde auch für die Arbeit das Referenzsystem mit 10 μL gewählt, da dies sehr gut trackbar ist und der Einfluss des Volumens vergleichsweise gering

ist.

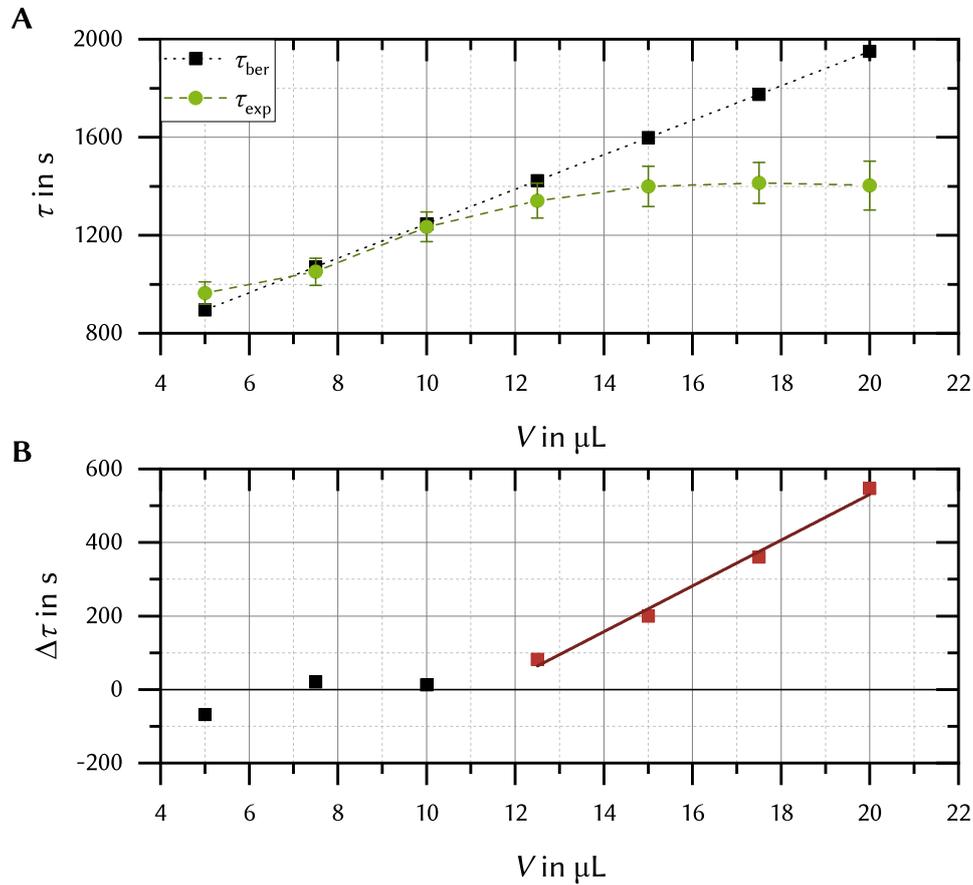


Abbildung 6.52.: Schwimmdauer τ gegen das Mikroschwimmervolumen V . **A:** Mit τ_{ber} der berechneten Schwimmdauer beschrieben durch den Zusammenhang $\tau = 544,11 + 140,62 \cdot w_{\text{PEG}}(V)$ durch den PEG-Anteil in Schwarz und den gemessenen Ergebnissen τ_{exp} in Grün. **B:** $\Delta\tau$ als Differenz der Schwimmdauern aus A und der linearen Regression $\Delta\tau = -714,49 + 62,27 \cdot V$.

6.2.11. Zwischenfazit

Als ein kurzes Zwischenfazit soll hier das „optimale System“ zusammengefasst werden mit einem Überblick über die besten Bedingungen bei jedem überprüften Einflussparameter. Diese sollen kurz tabellarisch dargestellt werden (Tabelle 6.10). Genauere Informationen sind in den einzelnen Abschnitten zu finden.

Tabelle 6.10.: Zusammenfassung der besten Bedingungen.

Parameter	Bedingung	Abschnitt
Formatierung	$\geq 29,95$ fps und 856x480 px	6.2.1
Antriebssubstanz	PEG	6.2.2
Haltbarkeit	$t < 34$ d	6.2.3
freie Vernetzerfläche	$A \geq 92,10$ cm ²	6.2.4
Salzkonzentration (NaCl)	$c_{\text{NaCl}} = 0$ mol L ⁻¹	6.2.5
Temperatur	$T = 20$ °C	6.2.6
Vernetzer	CuCl ₂	6.2.7
Alginatanteil	$w_{\text{Alginat}} = 0,50$ %	6.2.8.1
Vernetzerkonzentration	$c_{\text{Vernetzer}} = 0,068$ mol L ⁻¹	6.2.8.2
PEG-Anteil	$w_{\text{PEG}} = 20$ %	6.2.8.3
Kettenlänge/Molmasse	$M_{\text{PEG}} = 300 - 1000$ g mol ⁻¹	6.2.9
Mikroschwimmervolumen	$V = 15 - 20$ µL	6.2.10

Trotz teilweise besserer Bedingungen war das Referenzsystem:

- $A = 275$ cm²
- $T = 20$ °C
- $w_{\text{Alginat}} = 0,50$ %
- $c_{\text{Vernetzer}_{\text{CaCl}_2}} = 0,034$ g mol⁻¹
- $w_{\text{PEG}} = 5$ %
- $M_{\text{PEG}} = 300$ g mol⁻¹
- $V = 10$ µL

Die Mikroschwimmerlösung wurde nicht länger als 7 Tage verwendet. Alle Auswertungen wurden mit Aufnahmen mit 29,95 fps und 856x480 px durchgeführt. Auch wenn manche Bedingungen bessere Ergebnisse lieferten als das Referenzsystem, kann keine Aussage über die Kombination dieser Parameter gemacht werden. Das Referenzsystem liefert gute Ergebnisse hinsichtlich der wichtigsten Untersuchungsparameter (τ , k_R , \tilde{v}_{max}) und ist außerdem biologisch kompatibel. Im Gegensatz zum Vernetzer CuCl₂, dieser liefert zwar bessere Ergebnisse muss jedoch aufwändiger entsorgt werden und ist gewässergefährdend. Außerdem wurden erst manche der Bedingungen während des Experimentierens ausfindig gemacht.

6.3. Geleigenschaften

6.3.1. Rheologie

Mit Hilfe der rheologischen Messungen wurden die grundsätzlichen Alginatgeleigenschaften ermittelt. Hierzu wurde GDL in einem molaren Verhältnis von 2:1 zum CaCO_3 eingesetzt (vgl. Abschnitt 5.7.2.1). Die angefertigten Zeit-, Frequenz- und Deformationstests der Gele am Rheometer, dem Rheometrics Fluid Spectrometer (RFS II), mit 7 mmol Calciumcarbonat, werden im Folgenden besprochen. Durch die Wahl dieser Konzentrationen ließen sich Deformationstests aufzeichnen, bei denen die linear viskoelastischen Bereiche noch innerhalb des zuverlässigen Messbereiches lagen und reproduzierbare Ergebnisse erreicht werden konnten (vgl. Abschnitt 6.3.1.1).

Wichtig zu sagen ist, dass keines der im Anschluss dargestellten Resultate, im Detail verstanden werden kann. Denn sowohl das makrorheologische, als auch das mikrorheologische Verhalten von Polymer-Polymer-Systemen wird durch die viskoelastischen Eigenschaften beider Komponenten bestimmt und kann nicht ohne Weiteres einzeln betrachtet werden.^[133] Deshalb dienen die hier dargestellten Ergebnisse eher als Orientierung und Trendanalyse.

6.3.1.1. Amplitudentest

Amplitudentests (auch Deformationstests) werden zur Untersuchung des Charakters einer Messprobe sowie zur Bestimmung des linear viskoelastischen Bereiches herangezogen. Wenn das elastische Verhalten gegenüber dem Viskosen dominiert, zeigen die Proben eine Steifigkeit und weisen einen Gelcharakter auf. Durch die Amplitudentests mit den Alginatgelen, die unterschiedliche Konzentrationen von PEG 300 enthielten, wurde der linear viskoelastische Bereich bestimmt. Die Gelplatten hatten einen Durchmesser von 25 mm bei einem Volumen von 2 mL. Abbildung 6.53 zeigt die fünf verschiedenen Alginatgele im Vergleich.

Wie aus Abbildung 6.53 deutlich wird, weisen alle Proben einen Gelcharakter auf, da das elastische über dem viskosen Verhalten dominiert ($G' > G''$). Die Grenze des linear viskoelastisch (LVE) Bereiches ist in der Auftragung für alle gemittelten Amplitudentests eingetragen. Solange die Amplitude/Deformation γ unter dem Wert des LVE Bereichs, bleiben, verlaufen Speicher- und Verlustmodul auf einem konstanten Plateauwert. Das bedeutet, dass es sich um ein schwach vernetztes Polymer bzw. flexibles Gel mit niedriger Ruhe-Strukturstärke handelt.^[93]

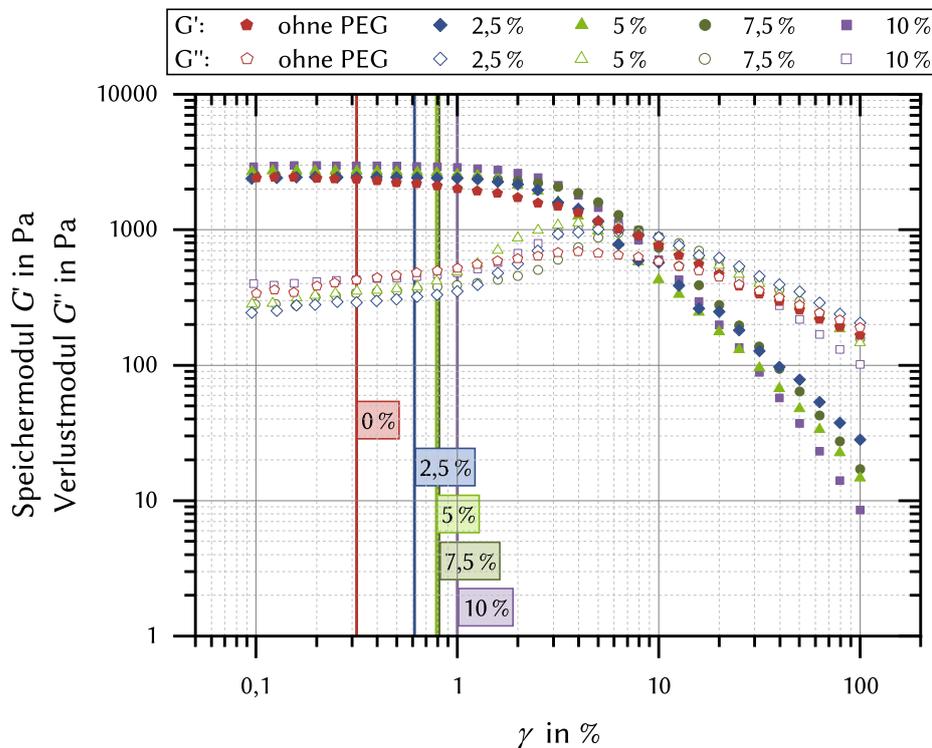


Abbildung 6.53.: Deformationstest von Alginatgelplatten mit unterschiedlichen PEG 300-Konzentrationen (0 %; 2,5 %; 5 %; 7,5 %; 10 %). Versuchsbedingungen: Frequenz: 5 rad s^{-1} ; Initialdeformation: 0,1%; Enddeformation: 100 %; Messungen pro Dekade: 10.

Den niedrigsten Grenzwert zeigt das reine Alginatgel mit etwa 0,3 %. Bei der Zugabe von PEG 300 steigt dieser Wert deutlich an. Schon bei einem PEG 300-Anteil von 2,5 % steigt der LVE-Bereich um etwa 190 % auf ca. 0,6 %. Den höchsten LVE-Bereich weist die Probe mit einem PEG 300-Anteil von 10 % mit etwa 1 % auf. Bei einer höheren Deformation wird der LVE-Bereich überschritten (Sinken des Speichermoduls) und das Gel kann irreversibel verändert oder vollständig zerstört werden.^[93] Daher müssen alle weiteren rheologischen Messungen im LVE-Bereich durchgeführt werden, damit die rheologischen Grundgesetze zur Auswertung herangezogen werden können.

Ein kürzerer LVE-Bereich zeigt an, dass bei der Probe ein stärker vernetztes, engmaschigeres Gelnetzwerk vorliegt.^[93] Es kann somit davon ausgegangen werden, dass durch die Zugabe von PEG 300 die entstehenden Netzwerke weniger stark und deutlich weitmaschiger vernetzt sind, als die des reinen Alginatgels. Je größer der PEG 300-Anteil, desto we-

niger stark und weitmaschiger vernetzt ist das Gel. Dies kann am steigenden LVE-Bereich mit steigendem PEG 300-Anteil abgelesen werden.

Dieses Verhalten ist sehr gut im Einklang mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.2.8.3. Denn dort konnte gezeigt werden, dass je größer der PEG-Anteil im Mikroschwimmer ist, desto länger schwimmt dieser. Die Geleigenschaften erklären dies gut, da durch die weitmaschigere Vernetzung des Gels, mehr PEG austreten kann und so für eine höhere Geschwindigkeit sorgt. Durch den größeren Anteil wird gleichzeitig der Schwimmvorgang länger erhalten (vgl. Abschnitt 6.2.8.3).

6.3.1.2. Frequenztests

Um das zeitabhängige Scherverhalten, die Gelstärke, sowie die Art der Vernetzung für die Alginatgele mit unterschiedlichem PEG 300-Anteil vergleichend untersuchen zu können, wurden Frequenztests durchgeführt. Frequenztests sind Oszillationstests, mit konstanter Amplitude und in Abhängigkeit von der Winkelfrequenz ω . Abbildung 6.54 zeigt die gemessenen Speicher- (G') und Verlustmoduln (G'') bei verschiedenen Winkelfrequenzen.

Auch diese Untersuchung zeigt erwartungsgemäß, dass die elastischen über den viskosen Eigenschaften überwiegen. Bei allen Proben steigt der Speichermodul (G') und sinkt der Verlustmodul (G'') mit steigender Frequenz ω . Dies spricht für eine temporäre Vernetzung der Gele aus Molekülen, die eine breite mittlere Molmassenverteilung besitzen.^[93] Das bedeutet, dass bei kleinen Frequenzen, d. h. bei sehr langsamen Beanspruchungen, Relaxationsvorgänge auftreten, wie: die Auflösung verstrickter Verschlaufungen oder die Öffnung ionischer Vernetzungspunkte. Auch nimmt der Sol-Charakter der Gele hin zu kleinen Frequenzen zu. Für höhere Frequenzen, also beim Kurzzeitverhalten, nimmt der Gelcharakter deutlich zu. Kleinere Frequenzen als $0,01 \text{ rad s}^{-1}$ konnten aufgrund von Austrocknung nicht gemessen werden.

Sämtliche Verläufe für G' von Proben mit PEG 300 liegen über dem Verlauf der Proben ohne PEG. Dies deutet darauf hin, dass durch PEG 300 die Struktur im Alginat-Gel gestärkt wird, zum Beispiel durch Wasserstoffbrückenbindungen. Eventuell ist auch schon PEG 300 in der Lage Verschlaufungen im Alginat zu steigern und somit die Strukturstärke zu erhöhen. Diese Phänomene sind zwar nur relativ schwach ausgeprägt, deuten jedoch auf ein flexibles Gel hin. Zwischen den Speichermoduln G' des reinen Alginatgels und desjenigen mit 2,5 % PEG 300 beträgt die Wertedifferenz bei einer Frequenz von 1 rad s^{-1} etwa 760 Pa. Bei den Verlustmoduln G'' beträgt die Differenz ca. 74 Pa.

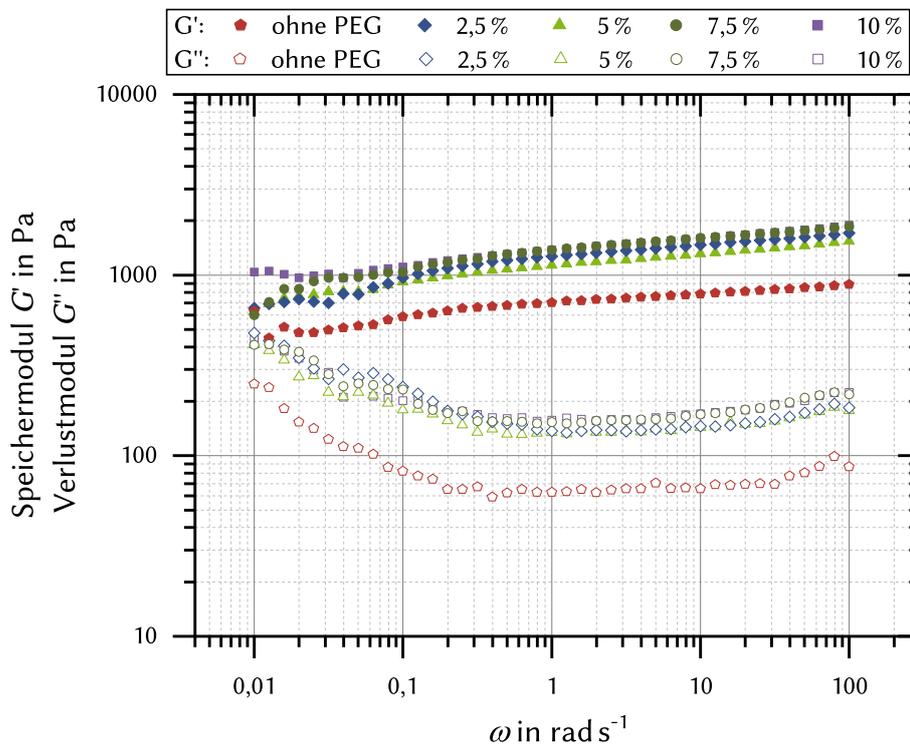


Abbildung 6.54.: Frequenztest von Alginatgelplatten mit unterschiedlichen PEG 300-Konzentrationen (0 %; 2,5 %; 5 %; 7,5 %; 10 %). Versuchsbedingungen: Deformation: 0,2%; Initiale Frequenz: 100 rad s^{-1} ; Finale Frequenz: $0,01 \text{ rad s}^{-1}$.

6.3.1.3. Zeittest

Die Bildung des Alginat-Netzwerks wurde mittels Zeittests untersucht. Diese erfolgten ebenfalls für die PEG-Konzentrationen 0 bis 10 %.

In Abbildung 6.55 sind die Zeittests für Gele ohne PEG und mit 5 % PEG dargestellt. Die übrigen Zeittests befinden sich im Anhang (c). Erkennbar ist bei beiden Messungen, dass das Netzwerk nach 16 h noch nicht komplett ausgebildet ist, obwohl das Gelieren bereits in den ersten Minuten stattgefunden hat. Sowohl Speicher- als auch Verlustmoduln steigen weiter an, welches für eine Verstärkung der Struktur spricht. Die Probe ist hierbei flüssig auf die Apparatur gegeben worden, demnach sollten die ersten Messwerte den Sol-Zustand widerspiegeln, in dem G'' über G' liegt. Mit der Zeit nimmt der Gel-Charakter zu und es sollte ein Gelpunkt sichtbar sein, bei dem $G' = G''$ ist. Dann folgt der Gelbereich in dem die elastischen Eigenschaften dominieren und der Speichermodul höher als der Verlustmodul

liegt. In den gezeigten Aufnahmen ist jedoch solch ein Verhalten nicht direkt beobachtbar. Am Anfang der Messung gehen die punktwolkenförmig verteilten Messpunkte direkt in die beiden Kurven für G' und G'' über. Die Gründe hierfür können mit der Frequenz und der Deformation zusammen hängen, indem sich immer wieder Gele ausbilden, jedoch durch die Scherung im Rheometer diese sofort wieder zerstört werden, solange bis das Netzwerk stabil genug ist und direkt als Gel vorliegt. Auch Verdunstung spielt eine Rolle, da die Hydrogele mit der Zeit Wasser verlieren, nimmt deshalb der elastische Charakter der Proben zu. Charakteristisch für die Messungen mit einem PEG-Anteil ist ein Hügel in der Kurve (in Abbildung 6.55B). Dieser ist in allen Messungen von Alginatgelen mit PEG unterschiedlich ausgeprägt zu beobachten. (vgl. Anhang Abbildung 6.55) Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Deformations- und Frequenztests erst etwa 24 h nach dem Ansatz gestartet, sodass das Netzwerk vollständig ausgebildet gewesen sein sollte.

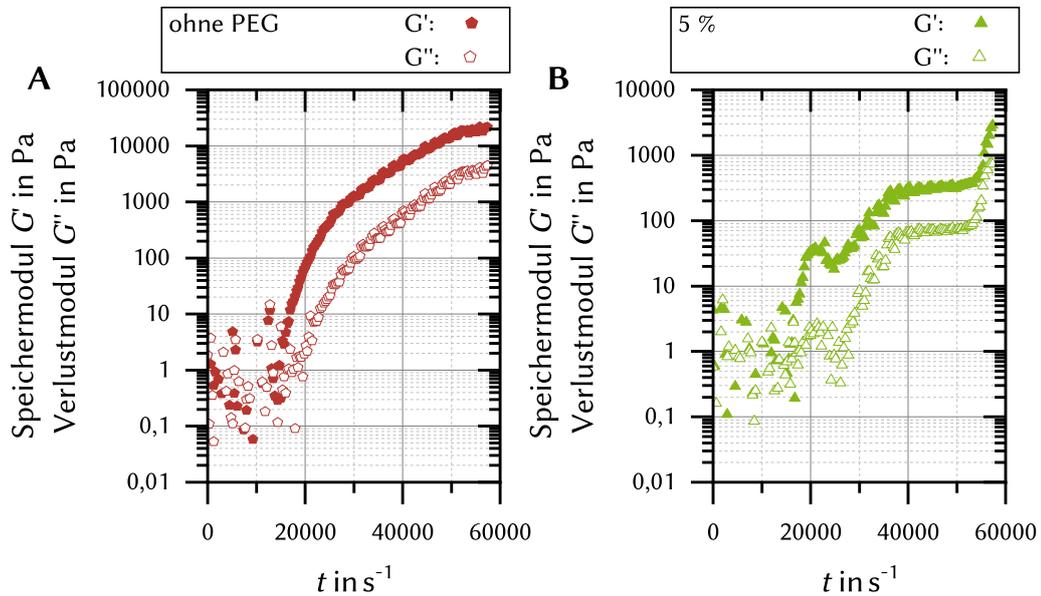


Abbildung 6.55.: Zeittest von Alginatgelplatten mit keinem (A) und 5 % PEG 300-Anteil (B). Versuchsbedingungen: Deformation: 0,2%; Frequenz: 5 rad s^{-1} ; Zeit: 16 h; Zeit pro Messung: 1 s.

6.3.2. Squeezing-Capsule-Untersuchungen

6.3.2.1. PEG-Konzentration

Zunächst wurden einzelne Alginat-PEG-Beads unter Variation der PEG-Konzentrationen in Bezug auf die mechanische Stabilität in Squeezing-Capsule-Experimenten untersucht. Dazu wurden die Gemische aus Alginat ($w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$) und PEG 300 verschiedener Konzentration zu Vollkugeln mit CaCl_2 -Lösung ($w_{\text{CaCl}_2} = 2\%$) geliert. Nach dem Entfernen der überschüssigen Flüssigkeit, wurden sie direkt gemessen. Mit diesen Beads wurden mit dem Tensiometer DCAT11 von Dataphysics, Squeezing-Capsule-Messungen durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden Kapseln mit einem durchschnittlichen Durchmesser d von etwa 5 mm hergestellt. Die Variation der PEG-Konzentration führte zu den folgenden ermittelten Kraft-Kompressionskurven, die gemeinsam in der Abbildung 6.56 dargestellt sind.

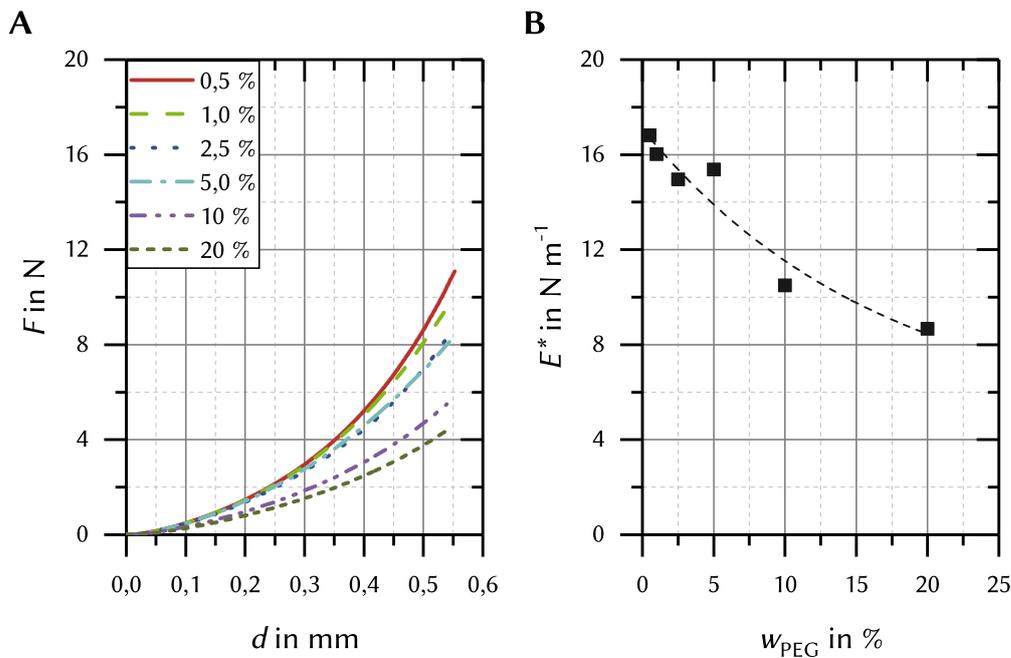


Abbildung 6.56.: Auftragungen der gemessenen Kraft-Kompressionskurven (A) und der reduzierte E-Moduln E^* (B) von PEG-Alginat-Beads mit unterschiedlichen PEG-Konzentrationen.

Wie aus Abbildung 6.56A ersichtlich wird, nimmt die Kraft, die für die Deformation der Kapseln nötig ist, mit steigender PEG-Konzentration deutlich ab. Auffällig erscheinen lediglich die Konzentrationen 2,5 % und 5 %. Diese folgen nur in dem Bereich maximaler

Deformation der zuvor beschriebenen Tendenz. Dies lässt darauf schließen, dass die Festigkeiten der Kapseln in dem Bereich zwischen 2,5 % und 5 % dicht beieinander liegen.

Die ermittelten reduzierten Elastizitätsmoduln für die Variation der PEG-Konzentrationen sind in Abbildung 6.56B dargestellt. Die ermittelten Werte für das reduzierte Elastizitätsmodul E^* nehmen mit steigender PEG-Konzentration ab, was auf eine Abnahme der Steifheit und einer Erhöhung der Elastizität der Kapsel schließen lässt.

6.3.2.2. PEG-Kettenlänge

Ebenfalls wurde der Einfluss der Kettenlänge auf die Festigkeit der Alginate-Kapseln untersucht. Dazu wurden ebenfalls Vollkapseln in CaCl_2 -Lösung ($w_{\text{CaCl}_2} = 2\%$) hergestellt, die aus einer Mischung aus Alginate und PEG verschiedener Kettenlänge bestanden. Die Variation der PEG-Konzentration führte zu den in Abbildung 6.57 ermittelten Kraft-Kompressionskurven, die gemeinsam aufgetragen wurden.

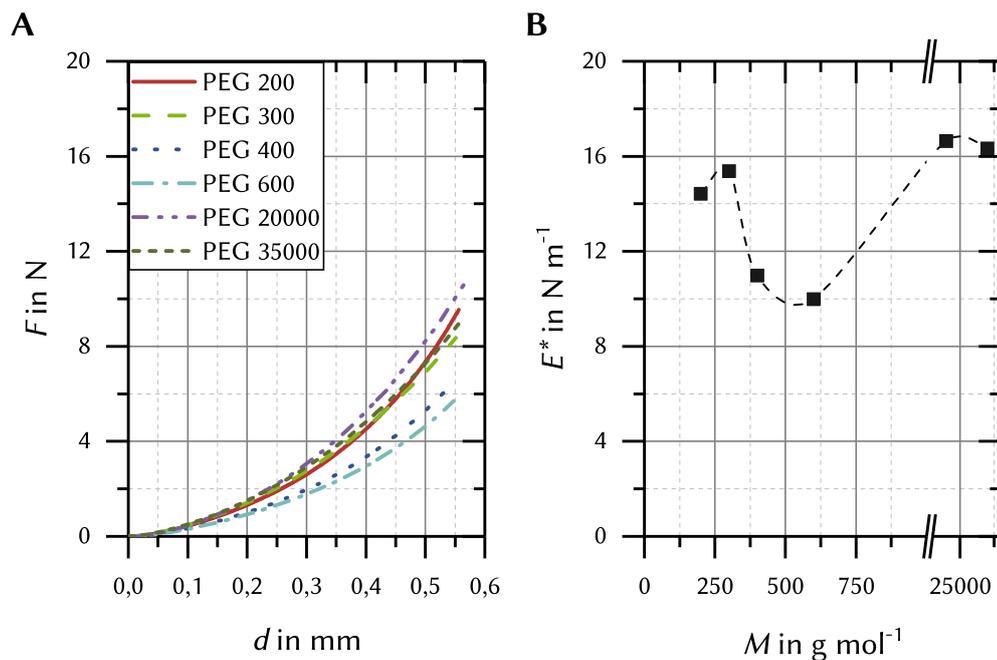


Abbildung 6.57.: Auftragungen der gemessenen Kraft-Kompressionskurven (A) und der reduzierte E-Moduln E^* (B) von PEG-Alginate-Beads mit unterschiedlichen PEG-Kettenlängen.

Die Kraft-Kompressionskurven nehmen im Verlauf von PEG 200 bis PEG 600 ab, wobei

zwischen PEG 300 und PEG 400 ein deutlicher Unterschied in der Stabilität ersichtlich ist. Auffällig ist die Anordnung der größeren Kettenlängen von PEG 20000 und PEG 35000, wobei PEG 20000 eine höhere Stabilität als PEG 35000 aufweist. Die Einordnung der PEG-Kettenlängen über 600 g mol^{-1} in einem Bereich größerer Krafteinwirkung erweist sich als logisch, da die hygroskopischen Fähigkeiten des Polyethylenglycols mit steigender Molekülmasse abnehmen. Die Einlagerung von Wasser nimmt deutlich ab und die Kapseln weisen eine erhöhte Stabilität auf. Die niedrigere Einordnung des PEG 35000 im Vergleich zu dem PEG 20000 könnte darauf schließen lassen, dass in diesem hohen Bereich die Eigenschaften nahe beieinander liegen.

Die ermittelten Werte für der reduzierte Elastizitätsmodul E^* nehmen von PEG 200 bis PEG 600 ab, dies lässt auf eine Reduzierung der Steifheit der Kapsel schließen. Der Wert für PEG 300 passt nicht in das Schema, wobei dies jedoch daran liegt, dass der Graph für PEG 300 in einem Deformationsbereich bis 0,4 mm oberhalb von dem für PEG 200 liegt. Erst ab einer Deformation von 0,4 mm schneiden sich die beiden Graphen. Dies ist auch bei PEG 35000 und PEG 20000 der Fall, wobei deren Graphen sich bereits ab einer Deformation von 0,2 mm schneiden. Dies hat zur Folge, dass das PEG 20000 einen stärkeren Anstieg aufweist als jener von PEG 35000.

6.3.2.3. Alginatekonzentration

Zudem wurde der Einfluss der Alginatekonzentration auf die Festigkeit der Alginatekapseln untersucht. Dazu wurden ebenfalls Vollkapseln in CaCl_2 -Lösung ($w_{\text{CaCl}_2} = 2 \%$) hergestellt, die aus einer Mischung von Alginate und PEG 300 bestanden. Die Variation der Alginatekonzentration führte zu den in Abbildung 6.58 ermittelten Kraft-Kompressionskurven, die gemeinsam aufgetragen wurden.

Die Kraft-Kompressionskurven der Alginate-Konzentrationen weisen keine eindeutige Tendenz auf, wobei die Alginatekapseln mit $w_{\text{Alginate}} = 2 \%$ eine deutliche Erhöhung der Kraft zeigen. Bei den Alginatebeads mit $w_{\text{Alginate}} = 1 \%$ und $w_{\text{Alginate}} = 2 \%$ liegen die Ergebnisse dicht beieinander.

Die berechneten Werte für den reduzierten Elastizitätsmodul E^* folgen keiner Tendenz. Es ist jedoch offensichtlich, dass die Alginatebeads mit $w_{\text{Alginate}} = 2 \%$ eine sehr große Stabilität aufweisen. Die Steifheit dieser Vollkapseln ist somit im Vergleich zu den bisherigen sehr hoch.

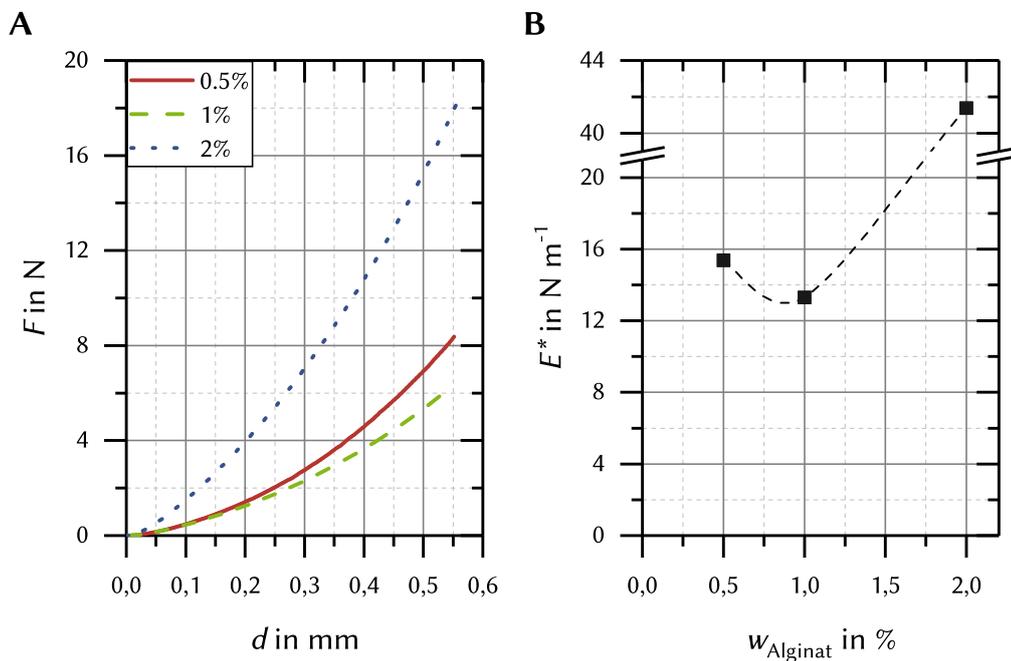


Abbildung 6.58.: Auftragungen der gemessenen Kraft-Kompressionskurven (A) und der reduzierte E-Modul E^* (B) von PEG-Alginat-Beads mit unterschiedlichen Alginat-Konzentration.

6.3.2.4. Vernetzerabhängigkeit

Zuletzt wurde der Einfluss der Vernetzer auf die Festigkeit der Alginatbeads untersucht. Dazu wurden ebenfalls Vollkapseln entsprechend des Referenzsystems, aber in verschiedenen Vernetzer-Lösungen mit gleicher Konzentration von $0,146 \text{ mol L}^{-1}$ hergestellt. Als Vernetzer dienten die folgenden Salze: CaCl_2 , BaCl_2 , CoCl_2 und CuCl_2 .^H Die Variation der Vernetzer führte zu den in Abbildung 6.59 ermittelten Kraft-Kompressionskurven.

Die Kraft-Kompressionskurven der gemessenen Vernetzer sind in Abbildung 6.59 gezeigt. Hierbei bilden die zweiwertigen Cobaltkationen die stärksten Kapseln aus, gefolgt von Calcium, Kupfer und Barium. Die Verläufe von Kupfer und Barium weisen einen Schnittpunkt auf. Bei Barium lässt sich zu Beginn ein stärkerer Anstieg als bei Kupfer erkennen, dies ändert sich jedoch ab einer Kompressionstiefe von etwa 0,25 mm.

^HSowohl Mangan als auch Nickel neigten zu einer verzögerten Polymerisation. Aufgrund dieser Eigenschaft war es nicht möglich, reproduzierbare Kapseln sphärischer Form herzustellen und die Stärke dieser unter vergleichbaren Bedingungen zu messen.

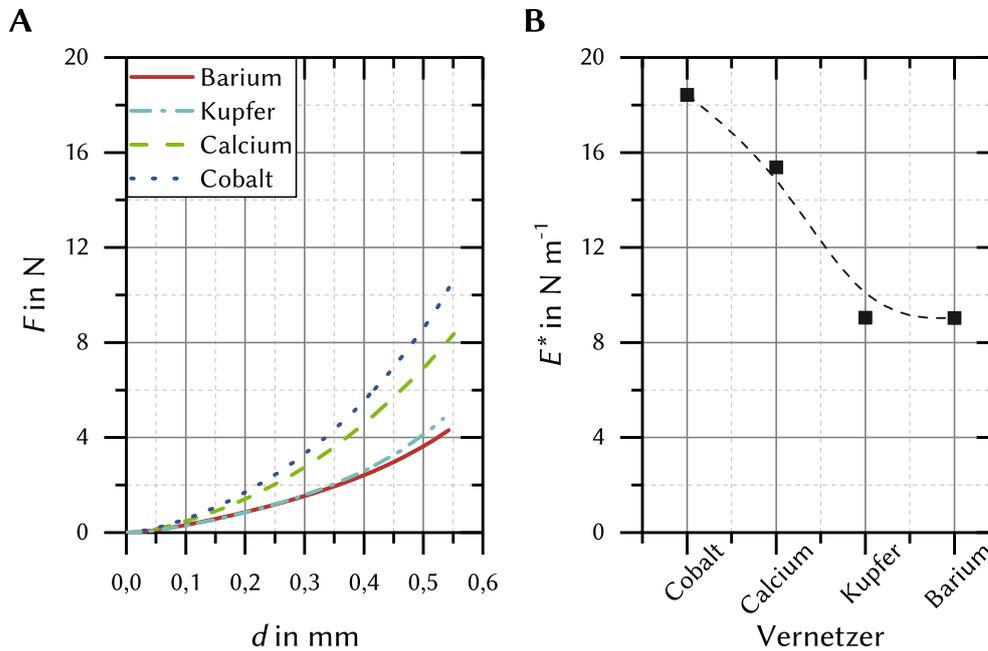


Abbildung 6.59.: Auftragungen der gemessenen Kraftkompressionskurven (A) und der reduzierte E-Moduln E^* (B) von PEG-Alginat-Beads mit unterschiedlichen Vernetzern.

Die berechneten Werte für das reduzierte Elastizitätsmodul E^* zeigen, dass die Mikrokapseln, die auf Cobalt als Vernetzer-Ion basieren, die größte Steifigkeit aufweisen, gefolgt von Calcium, Kupfer und Barium. Die Mikrokapseln, die auf Kupfer als Vernetzer basieren, weisen einen reduzierten Elastizitätsmodul von einem Wert auf, der etwa der Hälfte von dem von Cobalt entspricht. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen der Schwimmbewegung derart vernetzter Mikroschwimmer (vgl. Abschnitt 6.2.7) und den Literatur bekannten Geleigenschaften.^[130,131] Auch wenn dies nicht offensichtlich ist, denn durch die Sprödigkeit der starken Vernetzung kommt es zu folgender Reihenfolge: $\text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Durch die REM-Aufnahmen konnte zudem gezeigt werden, dass sich eine kristalline Schicht um die Beads bildet (vgl. Abschnitt 6.1.10), wodurch diese spröder werden können. Dazu muss erwähnt werden, dass sich die Mikroschwimmer normalerweise in wässrigem Medium befinden und die Kristallschicht dadurch gelöst wird. Die Ermittlung der Kraftkompressionskurven findet jedoch ohne Medium an Umgebungsluft statt. Somit findet eine Austrocknung und mögliche Kristallisation statt, welche die Beads spröder machen können.

6.4. Schwarmverhalten

Ein sehr wichtiges Interessengebiet ist, neben dem Verständnis der Mikroschwimmer und deren Beeinflussung, das Schwarmverhalten. Bei einer Vielzahl von selbstangetriebenen Partikeln kommt es zur Ausbildung einer kollektiven Bewegung, wenn sich viele dieser Partikel in räumlicher Nähe befinden.^[134] Dabei bewegen sich ein Teil oder alle Teilchen zeitweise in die gleiche Richtung. Darüber hinaus können räumliche, makroskopisch sichtbare Strukturen entstehen, wie Wirbel oder sich bewegende Cluster. Außerdem kann es auch zu spontanen Bildung und Trennung dieser Zusammenlagerungen kommen.

Da das Schwarmverhalten ein wichtiger Aspekt ist, wurden auch die in dieser Arbeit behandelten Mikroschwimmer genau hinsichtlich einer kollektiven Bewegung untersucht. Die Bachelorarbeit von LARS SCHUMANN, die unter meiner Aufsicht im Arbeitskreis von Prof. REHAGE durchgeführt wurde, behandelte dieses komplexe Thema ebenfalls.

Die Bewegung eines einzelnen Mikroschwimmers auf einer sonst freien Vernetzoberfläche ist unter bestimmten Bedingungen durch die Form des Gefäßes und die an der Wandung entstehenden Menisken beeinflusst (vgl. Abschnitt 6.1.2). Weist aber sonst kein systematisches Verhalten auf; dies wurde bereits in Abschnitt 6.1.7 und Abschnitt 6.2.4 beschrieben. Ein Kollektiv dieser Mikroschwimmer bewegt sich auf der Vernetzoberfläche ebenfalls hauptsächlich in kurvenförmigen Trajektorien statistisch verteilt auf der Oberfläche. Bei vielen Mikroschwimmern ist diese Bewegungsform, besonders in den ersten Minuten nach der Schwimmerzugabe, zu beobachten. Im Laufe der Zeit verlangsamt sich die Bewegung. Mit abnehmender Geschwindigkeit sind die Bewegungen der Mikroschwimmer vor allem durch Interaktionen miteinander geprägt. Die Bewegungsformen der Interaktionen sollen im Folgenden beschrieben und erklärt werden. Sowohl die Strukturen der Interaktion zwischen zwei Mikroschwimmern sollen betrachtet werden, als auch die kollektive Bewegung einer Vielzahl von Mikroschwimmern (auch „Schwarm“ oder „Kollektiv“). Zuletzt soll auf die Möglichkeit einer kollektiven Steuerung eingegangen werden.

6.4.1. Interaktion zwischen zwei Mikroschwimmern

Bei der Betrachtung der Interaktion von zwei Mikroschwimmern fallen besondere Interaktionsmuster auf. Eines dieser Muster tritt besonders häufig auf. Bei dieser Interaktion, der Umrundung eines Mikroschwimmers durch einen anderen, erfährt der umrundende Schwimmer eine Richtungsänderung verbunden mit einem deutlichen Geschwindigkeitszugewinn. Dieses Muster sind auffällig häufig zu sehen, dabei ist es unerheblich, ob sich auf der Oberfläche nur zwei Mikroschwimmer oder ein ganzer Schwarm befinden; die Interak-

tion zwischen Zweien erfolgt nach demselben Muster. Dadurch, dass die Interaktionspartner von gleicher Masse und Volumen sind, brauchen keine weiteren Effekte berücksichtigt werden, die von diesen Parametern abhängig sind. In Abbildung 6.60 (Bewegung A) und Abbildung 6.60 (Bewegung B und C) sind jeweils die Trajektorien zweier Mikroschwimmer aufgetragen. Es sind drei beispielhafte Interaktionsmuster gezeigt.

In Abbildung 6.60A ist zu erkennen, wie Schwimmer 2 (unterbrochene Linie) beim Treffen der beiden Schwimmer (bei etwa 180 s) an Geschwindigkeit verliert und einen weiten Bogen um Schwimmer 1 beschreibt. Schwimmer 1 verändert seine Bewegungsrichtung und bewegt sich mit höherer Geschwindigkeit in einer Bahn mit starken Richtungswechseln. Wobei es kurz scheint, als würde er Schwimmer 2 folgen.

In Abbildung 6.61B ist zu erkennen, wie Schwimmer 1 (durchgezogene Linie) nach dem Treffen der beiden Schwimmer (bei etwa 180 s) stark seine Richtung wechselt. Dadurch schwimmt er in die entgegengesetzte Richtung von Schwimmer 2.

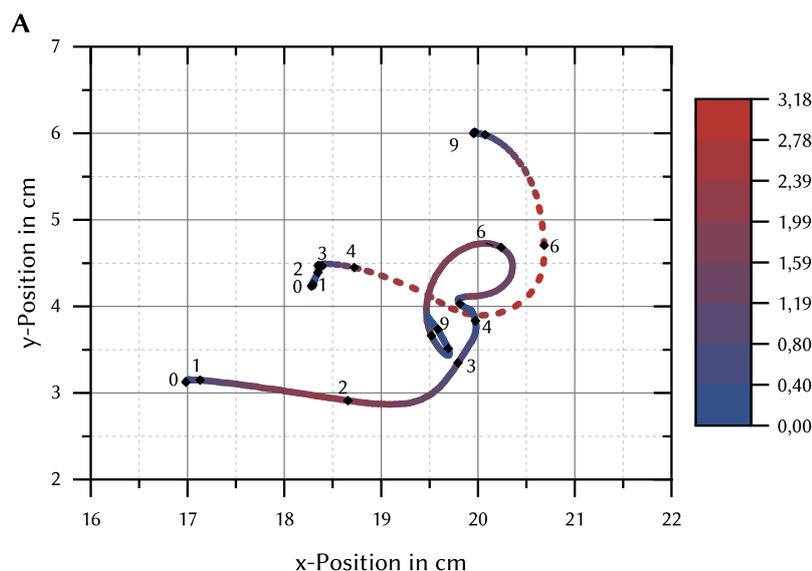


Abbildung 6.60.: Auftragungen der Trajektorie zweier Mikroschwimmer mit unterschiedlichen Bewegungsmustern; die Trajektorien sind entsprechend ihrer Geschwindigkeit v in cm s^{-1} von Blau nach Rot gefärbt; jeweils ein Schwimmer wurde zur besseren Unterscheidung mit einer unterbrochenen Linie dargestellt; die schwarzen Punkte markieren den zeitlichen Verlauf im Abstand von 30 s und sind teilweise beschriftet.

In Abbildung 6.61C ist zu erkennen, wie Schwimmer 1 (durchgezogene Linie) und auch

6. Ergebnisse und Diskussion

Schwimmer 2 (unterbrochene Linie) ab dem Zusammentreffen zunächst parallel schwimmen. Doch dann kommt es plötzlich zu einer Wechselwirkung, wodurch Schwimmer 2 enge Kreise schwimmt und Schwimmer 1 deutlich langsamer wird und sich wegbewegt.

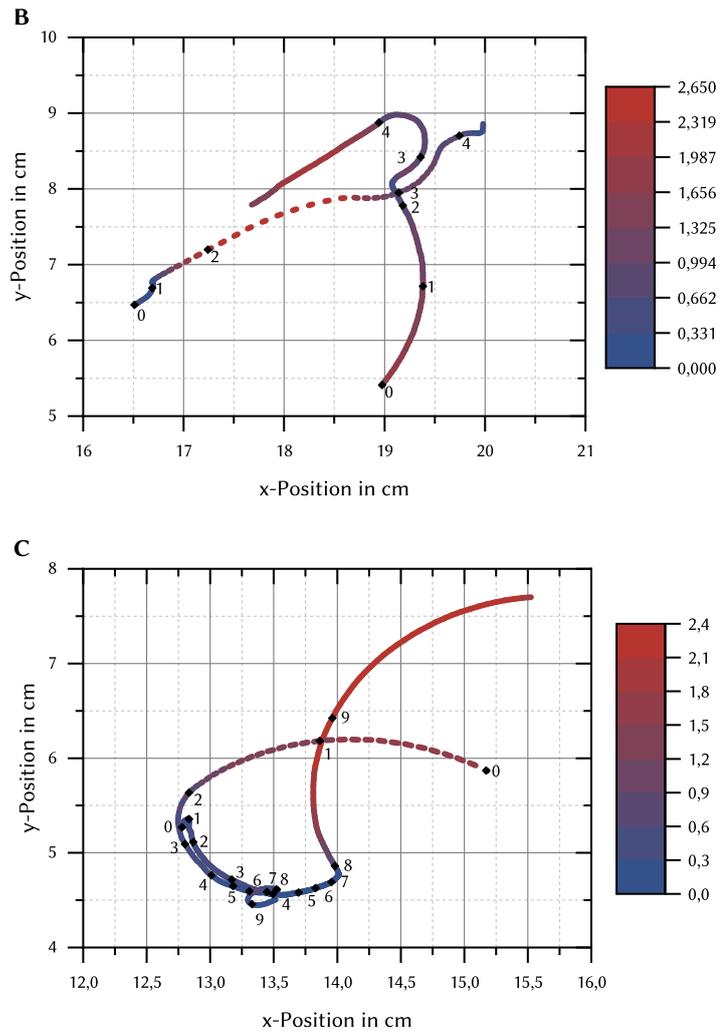


Abbildung 6.61.: Auftragungen der Trajektorien zweier Mikroschwimmer mit unterschiedlichen Bewegungsmustern; die Trajektorien sind entsprechend ihrer Geschwindigkeit v in cm s^{-1} von Blau nach Rot gefärbt; jeweils ein Schwimmer wurde zur besseren Unterscheidung mit einer unterbrochenen Linie dargestellt; die schwarzen Punkte markieren den zeitlichen Verlauf im Abstand von 30 s und sind teilweise beschriftet.

Diese, doch sehr unterschiedlichen Bewegungsmuster treten immer wieder auf. Was genau in diesem Moment passiert, konnte jedoch nicht hinreichend analysiert werden. Hilfreich wären PIV-Messungen, doch dafür waren die technischen Möglichkeiten nicht gegeben, da ein deutlich größerer Beobachtungsbereich nötig ist.

6.4.2. Steuerung der kollektiven Bewegung

6.4.2.1. Veränderung der Oberflächenspannung durch Additive

Um die Bewegungseigenschaften dieses Mikroschwimmersystems zu steuern, ist die grundsätzliche Idee, den Oberflächenspannungsgradienten gezielt zu verändern. Denn diese ist Grundlage für die Bewegung. Das kann einerseits durch die Zugabe eines Additivs in die Lösung, aus der die Mikroschwimmer hergestellt werden, erreicht werden und andererseits durch gezieltes Zusetzen von Additiven zur Vernetzerlösung, nachdem die Mikroschwimmer bereits gebildet worden sind.

Für die Zugabe eines Additivs zur Mikroschwimmerlösung wurden verschiedenste ionische und nicht-ionische Tenside untersucht, wie: Polyoxyethylen-(23)-laurylether (Brij35), Triton X-100, Tween 20, Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Natriumdodecylsulfat (SDS) ein anionisches Tensid. Alle wurden mit einer Konzentration von jeweils 0,04 mM zugesetzt.

Die Ergebnisse für alle Additive außer Brij35 lieferten ähnliche Ergebnisse. Die Bewegung war schnell, aber auch deutlich kürzer. Bei Brij35 hingegen bildeten sich kreisförmige Strukturen aus. Die Ursache dafür ist, dass der Anfangswert des Geschwindigkeitsverlaufs vom mit Brij35 versetzten System um $2,83 \text{ cm s}^{-1}$ geringer ist und sich durch die niedrigere Grundgeschwindigkeit schneller Aggregate bilden. Dies kann am molekularen Aufbau der Tenside liegen. Brij35 verfügt über 23 aufeinanderfolgende Ethergruppen, während der polare Teil der anderen Tenside entweder über eine andere Funktionalität, wie ein quartäres Amin oder über kürzere Etherketten aufgebaut wird. Die längere Kette von Ethereinheiten ermöglicht es Brij35 offenbar schneller als alle anderen Tenside die Vernetzeroberfläche vollständig zu besetzen und die Bewegung der Mikroschwimmer stärker zu verlangsamen. Außerdem kommt es zu einer Art hydrophobem Effekt durch die Spreitung des Brij35, welches sich an der Oberfläche des Mikroschwimmers anlagert. Die Oberflächenspannung wird außerdem auch deutlich verringert (vgl. Abschnitt 6.2.2 Abbildung 6.37). Diese Mikroschwimmer bewegen sich zunächst, wie die Beads ohne Brij35, auf der Oberfläche der Vernetzerlösung. Jedoch beginnen sie nach einiger Zeit zu agglomerieren und kreisförmige Strukturen auszubilden. Dieses Zusammenlagern dauert so lange

an, bis alle Mikroschwimmer Teil dieser Struktur sind. Dabei ist zu beobachten, dass bei langsamer Näherung des Gebildes und einer Vollkugel, dieser sogar in Richtung Agglomerat beschleunigt wird. Treffen diese beiden zusammen, findet eine Neuordnung statt, so dass ein möglichst kleiner Umfang der Kreisstruktur ausgebildet wird. Dieses Phänomen konnte bereits in der Masterarbeit von A. FROIN und der Bachelorarbeit von L. SCHUMANN beobachtet werden.^[107,135]

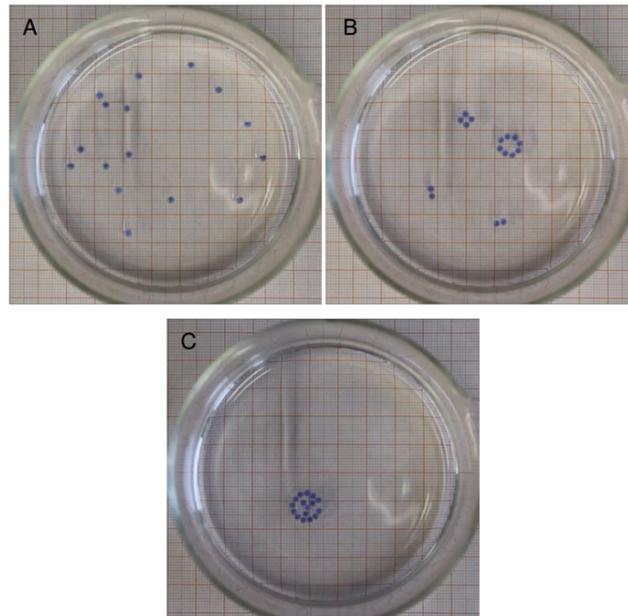


Abbildung 6.62.: Zusammenlagern von PEG 350/Brij35-Alginat-Beads; **A:** Während der Bewegung; **B:** Bildung erster zusammengelagerter Strukturen; **C:** Agglomerat aus allen Mikroschwimmern.^[107]

Erwähnt werden soll auch, dass die Zugabe von Additiven, wie Ethanol, auf die Oberfläche bei einer asymmetrischen Gefäßgeometrie, zu einer Verringerung der Geschwindigkeit und einer deutlichen Veränderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Richtung der ethanolfreien Fläche führt.

6.4.2.2. Veränderung der Oberflächenspannung durch Temperaturgradienten

Ein physikalischer Ansatz, die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit zu verändern, ist die Variation der Temperatur (vgl. Abschnitt 4.4.1). Auf diese Weise müssen keine weiteren Komponenten hinzugegeben werden, die das System durch Wechselwirkungen beeinflussen und verkomplizieren. Je geringer die Temperatur der Vernetzerlösung ist, desto höher

ist ihre Oberflächenspannung. Dadurch ist es möglich, Temperaturgradienten als Steuerungsmechanismus zu nutzen, was im Folgenden an einem Beispiel gezeigt werden soll (Abbildung 6.63).

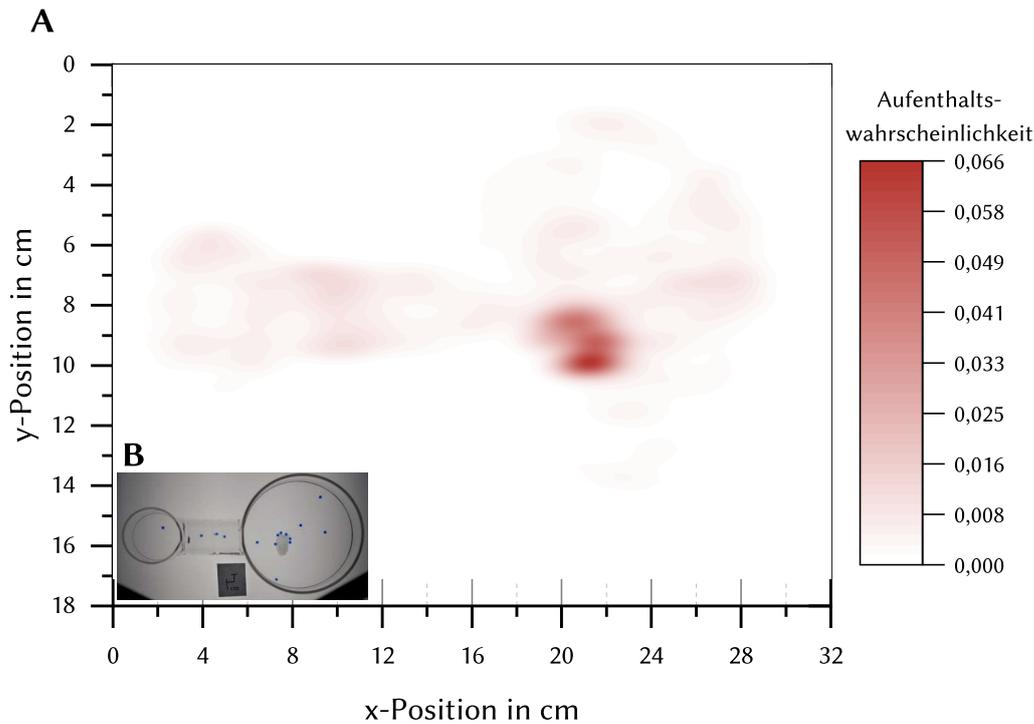


Abbildung 6.63.: A: Auftragung der Wahrscheinlichkeitsdichte des Aufenthaltsorts der Mikroschwimmer 30 s nach Zugabe eines Stückes gefrorener $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung über einen Zeitraum von 10 s. B: Fotografie der Schwimmeraggregation am Eis.

Durch die Zugabe von gefrorener Vernetzerlösung wurden die Mikroschwimmer sichtbar zu dem in der Vernetzerlösung auf Raumtemperatur schwimmenden Stück hingezogen und lagerten sich an den Außenkanten an. Die in Abbildung 6.63A aufgetragene Wahrscheinlichkeitsdichte zeigt, dass das Stück gefrorener Vernetzerlösung im Zentrum der Schwimmerbewegungen steht, während durch die übrigen Bereiche der Geometrie kaum Schwimmbewegungen erfolgen, beziehungsweise Schwimmer vorhanden sind. Da das Eis beim Schmelzen kalte Vernetzerlösung freisetzt und damit die Temperatur der umliegenden Vernetzerlösung verringert, steigt dort lokal die Oberflächenspannung und die Mikroschwimmer werden durch MARANGONI-Konvektion zum Eis hingezogen, wo sie teilweise auch haften bleiben, wie in Abbildung 6.63B dargestellt ist.

Dies ist ein komplizierter Mechanismus, da sich zu der eigenen Bewegung und Strömung die Konvektion durch den Wärmegradienten addiert. Auch in diesem Fall wären weitere Strömungsmessungen mit PIV nötig, um die verschiedenen Einflüsse einzeln zu erfassen und herauszurechnen. Doch auch hier ist ein größerer Beobachtungsbereich nötig.

Trotzdem konnte gezeigt werden, dass bereits mit einfachen Mitteln eine Steuerung möglich ist und das sogar, ohne die Zugabe weiterer Substanzen oder der Veränderung des Systems.

7. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die MARANGONI-Konvektion als sehr vielversprechender Antrieb für Mikroschwimmer weiterentwickelt werden. Der bedeutende Vorteil liegt darin, dass ausschließlich biokompatible Chemikalien verwendet wurden. Dies ist besonders im medizinischen Bereich beim Wirkstofftransport von Bedeutung. Durch die Untersuchungen hinsichtlich der Mechanismusaufklärung, konnte das Schwimmverhalten exakter beschrieben werden und es konnten neue Erkenntnisse in Bezug auf die Bewegungsrichtung und die Eigendrehung der Mikroschwimmer gewonnen werden. Es konnte gezeigt werden, dass es keine Eigenrotation gibt, sondern dass es lediglich unter definiertem äußeren Einfluss zu einer kurzen Drehung des Mikroschwimmers kommt. Besonders interessant ist es, dass die Bewegung keinem Muster folgt, obwohl unterschiedliche Geschwindigkeiten und Schwimmdauern bei verschiedenen Bedingungen gemessen werden können. Doch zeigten die Bewegungsanalyse und die Winkelanalyse, dass die Art der Bewegung in einem gewissen Rahmen unabhängig von den gewählten Parametern ist. Messungen der äußeren Strömung um einen Mikroschwimmer zeigten außerdem die erwartete MARANGONI-Konvektion. Der Einfluss der Ausströmrates und der Anteil von PEG im umgebenden Medium, deuten auf eine Korrelation mit der Schwimmdauer hin. Die Bestimmung der Größe und Größenverteilung zeigte, dass eine Verkleinerung des Systems sehr gut möglich ist und dieses weiterhin seine selbstangetriebenen Eigenschaften aufweist. Verteilung der Poren und die Untersuchungen mit einem Auslass lieferten besonders viele Informationen zum Antrieb und zeigten ebenfalls den Einfluss des Spreitungsvorgangs des PEG bei der Gelierung der Alginatmatrix.

Es wurden viele Einflussparameter aufgefunden gemacht und in Experimenten erfolgreich getestet, sowie die jeweilige optimale Bedingung festgestellt. Dazu war die essentielle Erkenntnis, welches Auswertungsverfahren, d. h. welcher Kameraeinstellung und Umwandlungsmethode für alle Untersuchungen genutzt werden kann, nötig. Es wurde viele Antriebssubstanzen getestet und es konnte gezeigt werden, dass sich einige Substanzen eignen. Besonders, wenn diese eine gute Wasserlöslichkeit haben und somit nicht auf der Oberfläche verbleiben. Weiterhin dürfen diese nicht die Alginatmatrix des Mikroschwimmers stark beschädigen oder schwächen. Der Einfluss der Erhöhung der Oberflächenspan-

nung durch Salzzugabe und der Veränderung der Temperatur, wurden ebenfalls erfolgreich überprüft. Es konnte gezeigt werden, dass das System zu komplex ist, um es auf diese Weise, wie es erwartet und gewünscht ist, zu beeinflussen. Da der Spreitungsvorgang und die Gelierung zeitgleich ablaufen, überlagern sich viele Prozesse, die durch die veränderten Parameter unterschiedlich beeinflusst werden. Daher ist die Summe dieser, nicht das Ergebnis, was den allgemeinen Erwartungen entspräche. Der Einfluss verschiedener Vernetzer wurde ebenfalls erfolgreich getestet, wie auch der Effekt der unterschiedlichen Konzentrationen, von Alginat, PEG und des Vernetzers. Durch die Wahl verschiedener Kettenlängen fiel die Korrelation zwischen Diffusion und der Größe der unterschiedlich langen PEG-Moleküle mit der Schwimmdauer auf. Besonders diese Ergebnisse, wie auch Messungen mit verschiedenen Volumina, lieferten viele Parameter für zukünftige theoretische Beschreibungen des Systems.

Durch die Ermittlung der Geleigenschaften mit zwei Methoden, konnte gezeigt werden, wie sich unterschiedliche Attribute, wie beispielsweise die Variation der Konzentrationen, von Alginat, PEG und des Vernetzers, auf die mechanischen Eigenschaften des Gels auswirken. Diese Ergebnisse korrelierten sehr gut mit den Resultaten aus den Trackingexperimenten. Zuletzt wurden erste Untersuchungen zum Schwarmverhalten und die Steuerung dieser durchgeführt. Diese verliefen ebenfalls erfolgreich und zeigten, dass es Wechselbeziehungen zwischen Mikroschwimmern gibt und sich diese in dem Geschwindigkeitsverlauf zeigen. Doch ist die Interaktion beliebig kompliziert und benötigt für genauere Ergebnisse weitere technische Optimierung. Allerdings konnten unterschiedliche Bewegungsmuster ausfindig gemacht werden, zunächst aber nur zwischen zwei miteinander interagierenden Mikroschwimmern. Das Schwarmverhalten wurde nicht durch das Verhalten einzelner Mikroschwimmer, sondern mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten analysiert. Durch die Zugabe von bestimmten Additiven in definierter Konzentration war es möglich eine Koagulation der Mikroschwimmer auszulösen. Außerdem ist es realisierbar den Schwarm großteilig zu steuern. Besonders gut geht dies durch die Änderung der Temperatur oder die Zugabe von Additiven im Medium. Diese Arbeit konnte eine geeignete Basis für die Entwicklung von Theorien hervorbringen, welche in Kooperation mit dem Lehrstuhl von Prof. KIERFELD entstehen sollen. Durch die Biokompatibilität, der gezielten Steuerung und die Belastbarkeit des Antriebs, bietet es außerdem ein großes Anwendungspotential für die Industrie.

Anhang

A. Weitere Daten

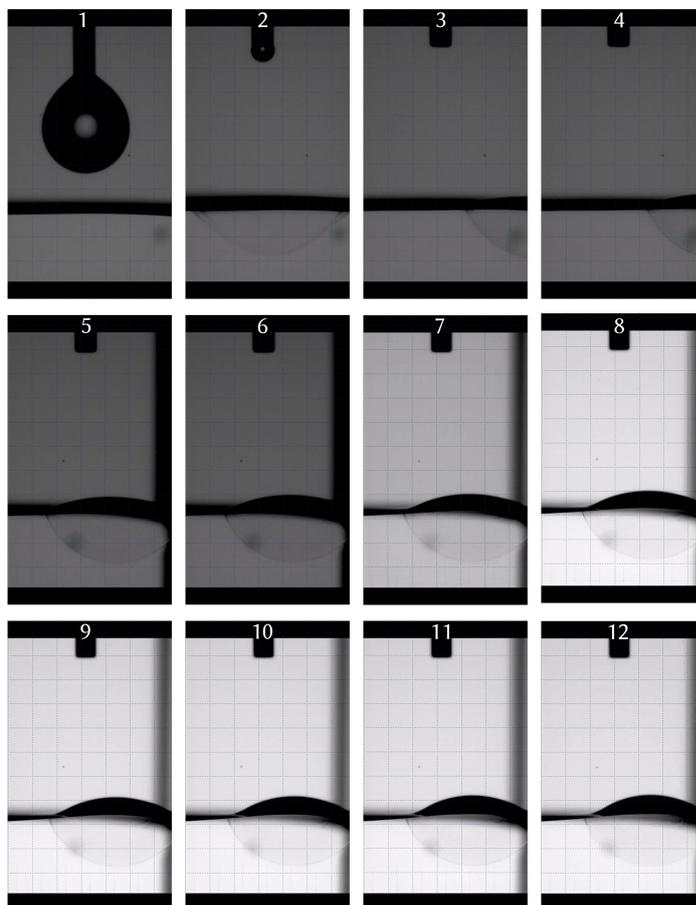


Abbildung A.1.: Seitenaufnahmen im Abstand von 10 s der Herstellung eines Mikroschwimmers mit der hochauflösenden Kamera des Pendant-Drop-Messgeräts, versehen mit einem Gitter mit einer Weite von 0,5 cm.

Tabelle A.1: Schwimmdauer τ , Abklingrate k_R und reduzierte Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} in Abhängigkeit des Vernetzers.

Vernetzer	τ in s	k_R in 10^{-4} s^{-1}	\tilde{v}_{\max} in cm s^{-1}
Cu^{2+}	1860 ± 418	$9,8 \pm 0,3$	$2,91 \pm 0,08$
Ba^{2+}	1337 ± 173	$8,7 \pm 0,6$	$2,87 \pm 0,07$
Ca^{2+}	1195 ± 123	$6,5 \pm 0,3$	$2,72 \pm 0,06$
Ce^{4+}	825 ± 198	$12,8 \pm 0,7$	$2,31 \pm 0,04$
Co^{2+}	199 ± 118		
Ni^{2+}	82 ± 42		
Mn^{2+}	55 ± 54		

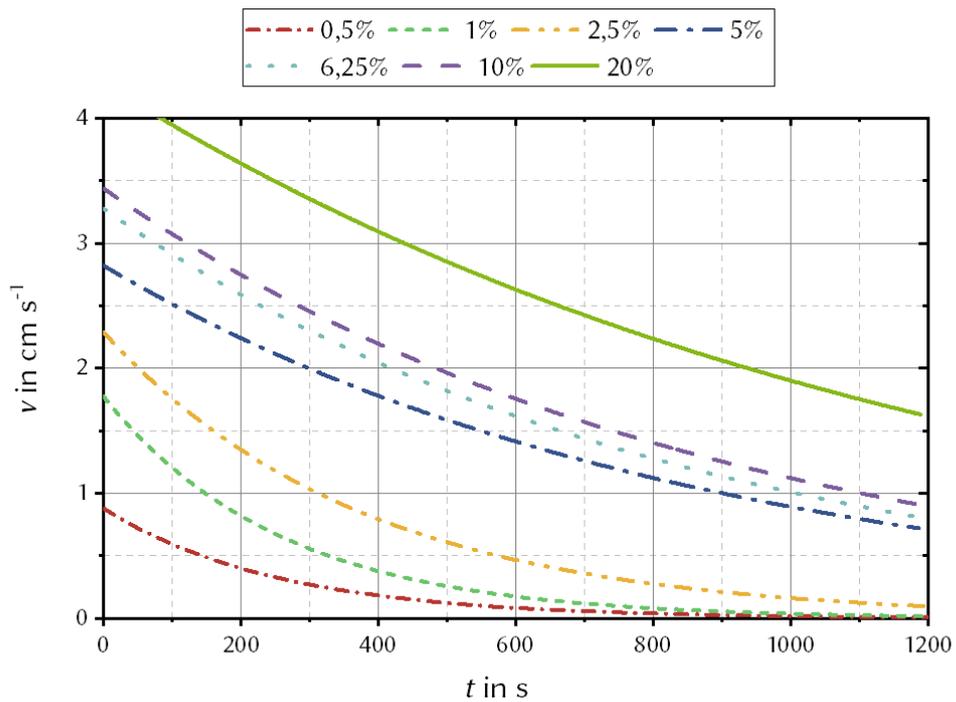


Abbildung A.2: Auftragung der Geschwindigkeit v gegen die Zeit t von Mikroschwimmern mit unterschiedlichem PEG-Anteil.

Tabelle A.2.: Konzentration c , Oberflächenspannung σ und Schwimmdauer τ in Abhängigkeit des NaCl-Anteils w_{NaCl} in %.

w_{NaCl} in %	c in mol L^{-1}	σ in mN m^{-1}	τ in s
0,0	0,000	$75,02 \pm 0,17$	1424 ± 18
0,5	0,085	$75,89 \pm 0,17$	1219 ± 12
1,0	0,171	$76,75 \pm 0,18$	807 ± 34
2,0	0,342	$78,49 \pm 0,18$	783 ± 39
5,0	0,856	$83,70 \pm 0,19$	840 ± 60

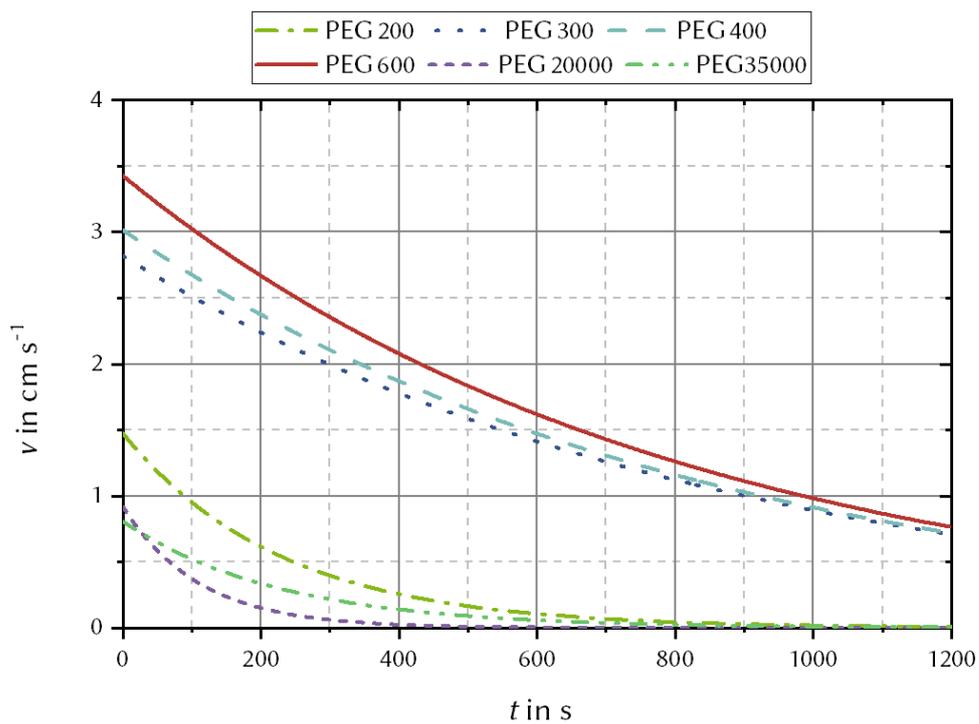


Abbildung A.3.: Auftragung der Geschwindigkeit v gegen die Zeit t von Mikroschwimmern mit unterschiedlicher PEG-Kettenlänge.

Tabelle A.3: Schwimmdauer τ , Abklingrate k_R und reduzierte Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} in Abhängigkeit des PEG-Anteils w_{PEG} in %.

w_{PEG} in %	τ in s	k_R in 10^{-4} s^{-1}	\tilde{v}_{\max} in cm s^{-1}
0,50	$485,0 \pm 253,7$	$11,70 \pm 1,12$	$1,01 \pm 0,06$
1,00	$684,3 \pm 94,8$	$16,80 \pm 1,66$	$1,77 \pm 0,10$
2,50	$841,0 \pm 57,7$	$11,50 \pm 0,70$	$2,29 \pm 0,08$
5,00	$1234,0 \pm 60,5$	$5,00 \pm 0,54$	$2,82 \pm 0,11$
6,25	$1480,0 \pm 34,6$	$5,11 \pm 0,68$	$3,27 \pm 0,14$
10,00	$1687,0 \pm 97,9$	$4,87 \pm 1,60$	$3,44 \pm 0,19$
20,00	$3370,0 \pm 85,6$	$3,52 \pm 0,96$	$4,28 \pm 0,24$

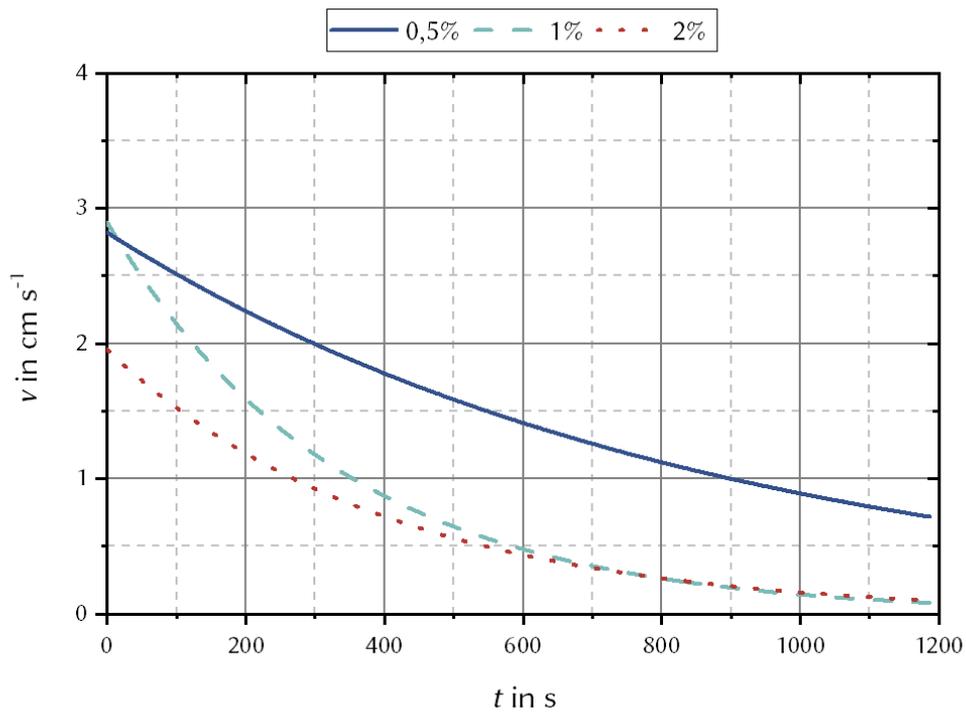


Abbildung A.4: Seitenaufnahmen im Abstand von 10 s der Herstellung eines Mikroschwimmers mit der hochauflösenden Kamera des Pendant-Drop-Messgeräts, versehen mit einem Gitter mit einer Weite von 0,5 cm.

Tabelle A.4.: Schwimmdauer τ , Abklingrate k_R und reduzierte Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} in Abhängigkeit des Schwimmervolumens V in μL .

V in μL	τ in s	k_R in 10^{-4} s^{-1}	\tilde{v}_{\max} in cm s^{-1}
5	$964,0 \pm 45,2$	$6,73 \pm 3,22$	$3,99 \pm 0,31$
7,5	$1051,0 \pm 55,2$	$7,18 \pm 2,10$	$9,91 \pm 0,29$
10	$1234,0 \pm 60,5$	$5,00 \pm 1,57$	$2,82 \pm 0,17$
12,5	$1341,0 \pm 71,3$	$4,70 \pm 1,24$	$2,56 \pm 0,30$
15	$1399,0 \pm 82,2$	$3,47 \pm 1,25$	$2,53 \pm 0,15$
17,5	$1414,0 \pm 83,2$	$3,55 \pm 0,95$	$2,52 \pm 0,23$
20	$1403 \pm 99,5$	$3,45 \pm 1,00$	$2,52 \pm 0,14$

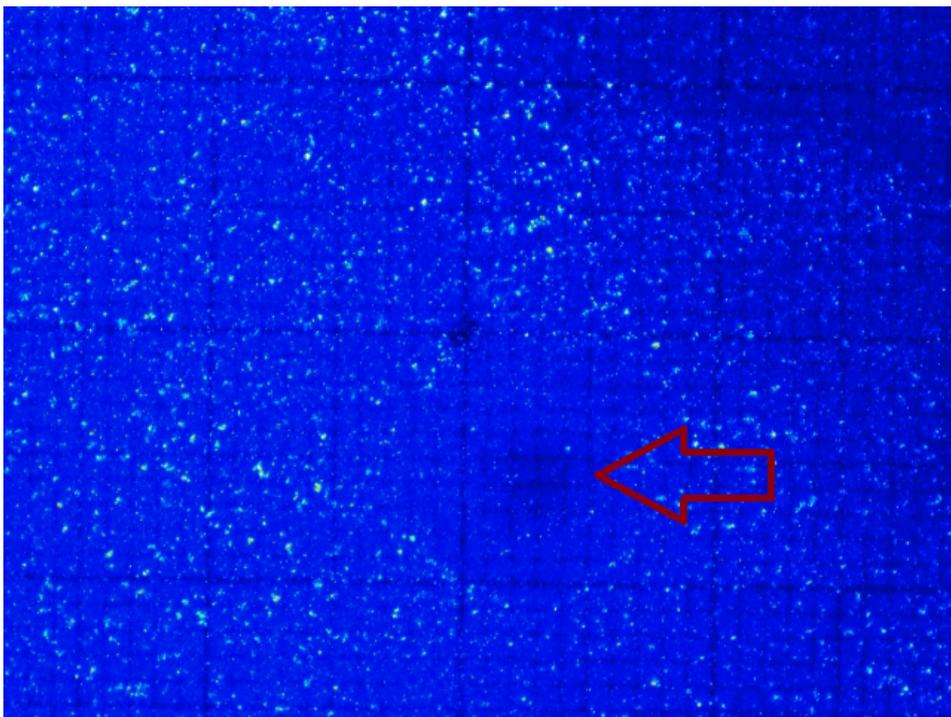


Abbildung A.5.: Original Videoaufnahmeausschnitt einer PIV-Messung direkt nach Zugabe des Mikroschwimmers.

Tabelle A.5.: Schwimmdauer τ , Abklingrate k_R und reduzierte Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} in Abhängigkeit der PEG-Kettenlänge bzw. der mittleren Molmasse M_{PEG} .

M_{PEG} in g mol^{-1}	τ in s	k_R in 10^{-4} s^{-1}	\tilde{v}_{\max} in cm s^{-1}
200	$712,0 \pm 17,5$	$19,00 \pm 5,35$	$1,48 \pm 0,09$
300	$1234,0 \pm 50,5$	$5,00 \pm 1,57$	$2,82 \pm 0,17$
400	$1242,0 \pm 75,2$	$5,19 \pm 2,35$	$3,02 \pm 0,16$
600	$1248,0 \pm 82,5$	$5,43 \pm 4,35$	$3,43 \pm 0,04$
1000	$1246,0 \pm 77,2$	$3,54 \pm 3,03$	$3,03 \pm 0,05$
6000	$712,0 \pm 19,4$	$5,35 \pm 1,29$	$1,29 \pm 0,09$
20000	$348,0 \pm 25,0$	$39,20 \pm 7,55$	$1,09 \pm 0,14$
35000	$501,0 \pm 37,0$	$19,00 \pm 2,35$	$1,24 \pm 0,14$

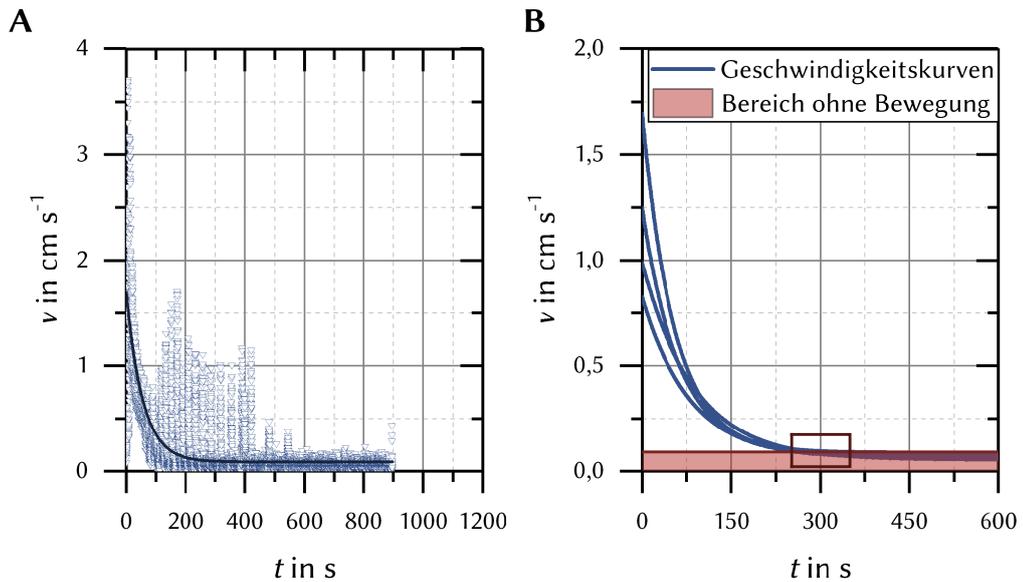


Abbildung A.6.: **A:** Geschwindigkeitsverlauf eines Mikroschwimmers mit $c_{\text{PEG}} = 0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ und entsprechender Fitfunktion $v = 0,0875 + 0,4151 \cdot e^{-\frac{c-74,4921}{55,0860}}$; **B:** Mehrere gefittete Messungen von $c_{\text{PEG}} = 0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ in blau und dem Bereich ohne Bewegung in rot.

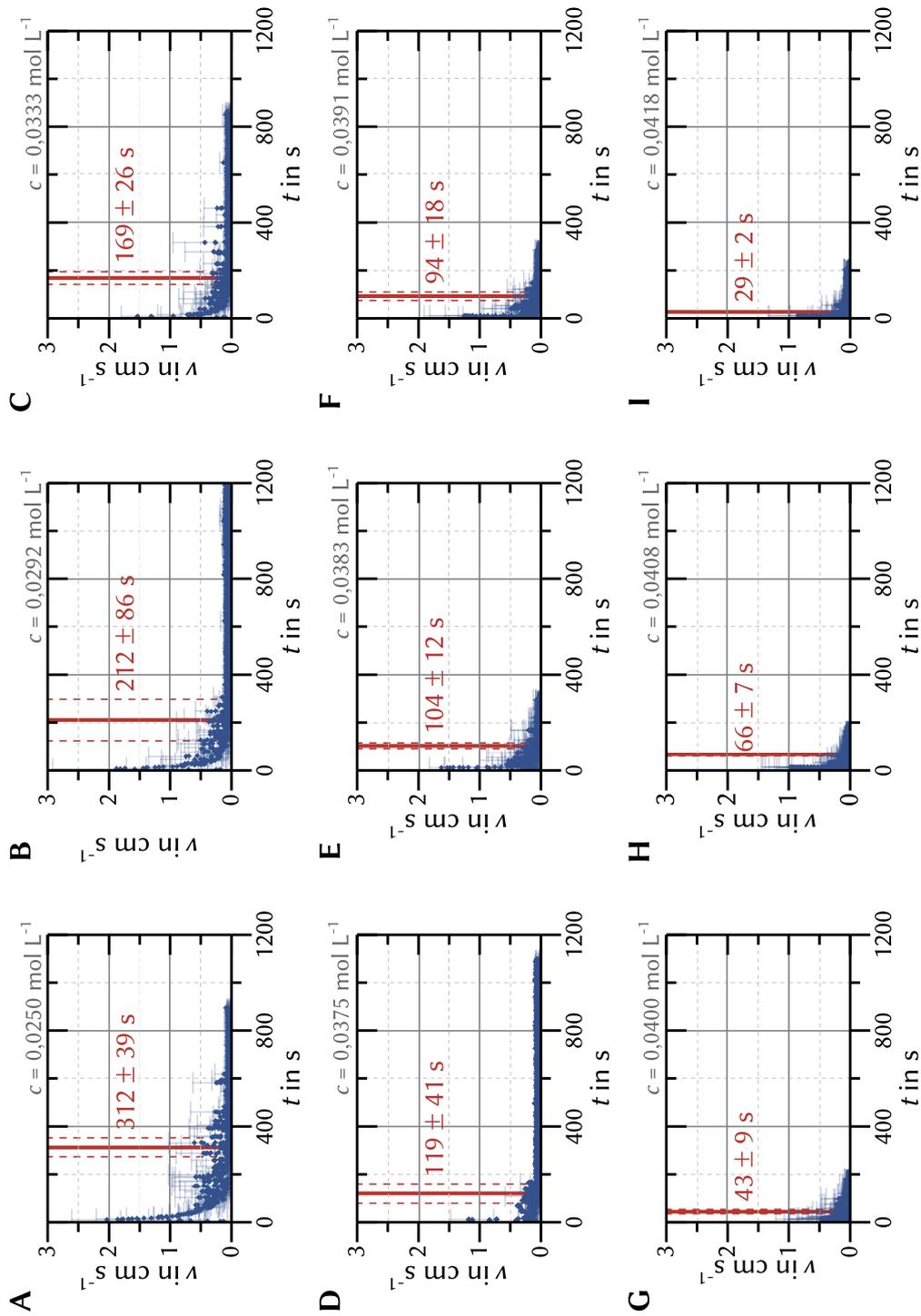


Abbildung A.7.: Vergleich der Schwimmdauer der PEG-Alginat-Mikroschwimmer in verschiedenen konzentrierten Gemischen aus PEG300 (0,0250 - 0,0418 mol L⁻¹) und Standard-Vernetzerlösung gegenüber reiner Vernetzerlösung.

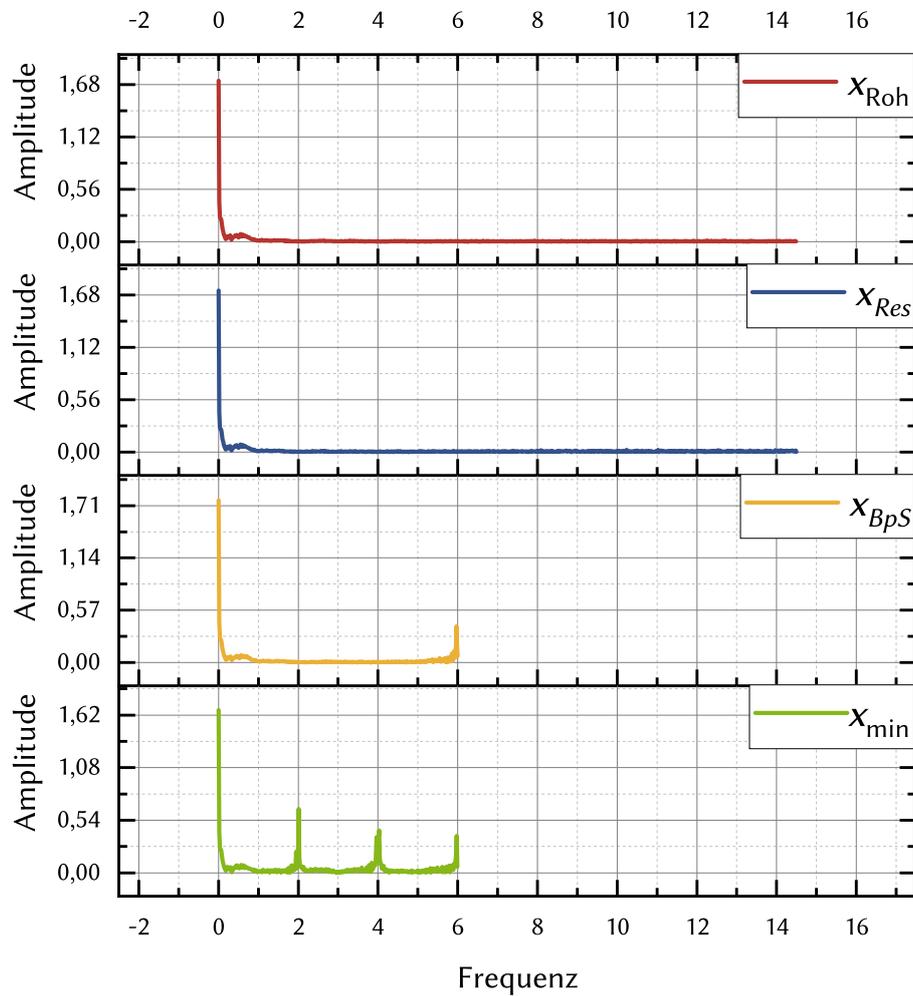


Abbildung A.8.: Vergleich zwischen getrackten, zeitabhängigen FOURIER-transformierten (durch OriginPro) Geschwindigkeiten v mit unterschiedlichen Bildraten und Auflösungen dargestellt. **Rot:** 30 Hz, 1640x832 px; entspricht der vollen Bildrate und Auflösung (x_{Roh}). **Blau:** 30 Hz, 856x4802 px (x_{Res}). **Gelb:** 12 Hz, 1640x832 px (x_{BpS}). **Grün:** 12 Hz, 856x4802 px (x_{min}).

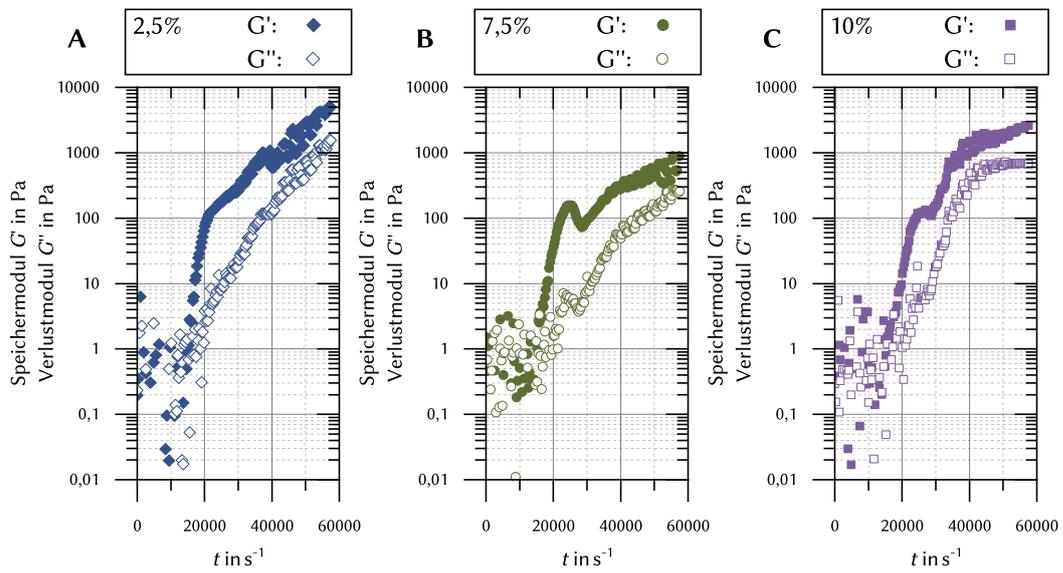


Abbildung A.9.: Zeittest von Alginategelplatten mit 2,5 % (A), 5 % (B) und 7,5 % PEG 300-Anteil (C).
Versuchsbedingungen: Deformation: 0,2%; Frequenz: 5 rad s^{-1} ; Zeit: 16 h; Zeit pro Messung: 1 s.

B. Verzeichnisse

B.1. Literaturverzeichnis

- [1] B. Hobein, B. Lutz, *Mikroverkapselung*, Bd. 49 von *Praxis-Schriftenreihe Abteilung Chemie*, Aulis Verl. Deubner, Köln, **1989**.
- [2] L.-Y. Chu, R. Xie, X.-J. Ju, W. Wang, *Smart Hydrogel Functional Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg and s.l., **2013**.
- [3] M. Tsirigotis-Maniecka, L. Szyk-Warszyńska, A. Michna, P. Warszyński, K. A. Wilk, *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**.
- [4] R. P. Seekell, Y. Peng, A. Lock, J. N. Kheir, B. Polizzotti, *Langmuir* **2018**.
- [5] R. Ravanfar, T. A. Comunian, R. Dando, A. Abbaspourrad, *Food Chemistry* **2018**, 241, 460–467.
- [6] T. M. S. Chang, *Artificial Cells*, Bannerstone House, Springfield, Illinois, **1972**.
- [7] T. M. S. Chang, *Artificial Cells: Biotechnology, Nanomedicine, Regenerative Medicine, Blood Substitutes, Bioencapsulation, And Cell/Stem Cell Therapy, Vol 1 ... Artificial Cells and Nanomedicine, Band 1*, 1. Aufl., Wspc, Hackensack, N. J., **2007**.
- [8] E. Tsuchida, *Artificial red cells: Materials, performances, and clinical study as blood substitutes*, J. Wiley, Chichester and New York, **1995**.
- [9] A. S. Hoffman, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2002**, 54(1), 3–12.
- [10] J. Kost, R. Langer, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, 46(1), 125–148.
- [11] O. S. Kwon, J. Bae, J. Jang, *Current Organic Chemistry* **2013**, 17(1), 3–13.
- [12] J. Sun, H. Tan, *Materials* **2013**, 6(4), 1285–1309.
- [13] E. M. Shchukina, D. G. Shchukin, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, 17(5), 281–289.
- [14] T. S. Shim, S.-H. Kim, S.-M. Yang, *Particle & Particle Systems Characterization* **2013**, 30(1), 9–45.
- [15] A. R. Longstreet, D. T. McQuade, *Accounts of chemical research* **2013**, 46(2), 327–338.

- [16] A. P. Johnston, G. K. Such, S. L. Ng, F. Caruso **2011**, *16*(3), 171–181.
- [17] J. Mirtič, T. Rijavec, Š. Zupančič, A. Zvonar Pobirk, A. Lapanje, J. Kristl, *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2018**, *121*, 178–187.
- [18] I. Koleva, H. Rehage, *Soft Matter* **2012**, *8*(13), 3681.
- [19] M. Vilfan, N. Osterman, A. Vilfan, *Soft Matter* **2018**, *14*(17), 3415–3422.
- [20] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone, J. Bibette, *Nature* **2005**, *437*(7060), 862–865.
- [21] Z. Ghalanbor, S.-A. Marashi, B. Ranjbar, *Medical Hypotheses* **2005**, *65*(1), 198–199.
- [22] R. Lipowsky, Y. Chai, S. Klumpp, S. Liepelt, M. J. I. Müller, *Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications* **2006**, *372*(1), 34–51.
- [23] W. F. Paxton, S. Sundararajan, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*(33), 5420–5429.
- [24] M. Schliwa, *Molecular motors*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [25] S. J. Ebbens, J. R. Howse, *Soft Matter* **2010**, *6*(4), 726.
- [26] W. C. K. Poon, *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"* **2013**.
- [27] A. Najafi, R. Golestanian, *Journal of Physics-Condensed Matter* **2005**, *17*(14), 1203–1208.
- [28] E. M. Purcell, *American Journal of Physics* **1977**, *45*(1), 3–11.
- [29] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*(1-2), 72–191.
- [30] A. Sen, M. Ibele, Y. Hong, D. Velegol, *Faraday discussions* **2009**, *143*, 15–27; discussion 81–93.
- [31] A. Ghosh, P. Fischer, *Nano Letters* **2009**, *9*(6), 2243–2245.
- [32] P. Tierno, R. Golestanian, I. Pagonabarraga, F. Sagués, *Physical Review Letters* **2008**, *101*(21), 451.

- [33] P. Tierno, R. Golestanian, I. Pagonabarraga, F. Sagués, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112(51), 16525–16528.
- [34] P. Tierno, O. Güell, F. Sagués, R. Golestanian, I. Pagonabarraga, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2010**, 81(1 Pt 1), 011402.
- [35] B. Qian, D. Montiel, A. Bregulla, F. Cichos, H. Yang, *Chemical Science* **2013**, 4(4), 1420.
- [36] R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, G. M. Whitesides, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41(4), 652–654.
- [37] S. Fournier-Bidoz, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2005**, (4), 441–443.
- [38] J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, R. Golestanian, *Physical Review Letters* **2007**, 99(4), 1863.
- [39] J. G. Gibbs, Y.-P. Zhao, *Applied Physics Letters* **2009**, 94(16), 163104.
- [40] E. Bormashenko, Y. Bormashenko, R. Grynyov, H. Aharoni, G. Whyman, B. P. Binks, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119(18), 9910–9915.
- [41] Z. Izri, M. N. van der Linden, S. Michelin, O. Dauchot, *Physical Review Letters* **2014**, 113(24).
- [42] R. Sharma, S. T. Chang, O. D. Velev, *Langmuir* **2012**, 28(26), 10128–10135.
- [43] C. Luo, H. Li, X. Liu, *J. Micromech. Microeng.* **2008**, 18(6), 067002.
- [44] E. Lauga, A. M. J. Davis, *Journal of Fluid Mechanics* **2012**, 705, 120–133.
- [45] Y. Cai, B.-m. Zhang Newby, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130(19), 6076–6077.
- [46] N. J. Suematsu, T. Sasaki, S. Nakata, H. Kitahata, *Langmuir* **2014**, 30(27), 8101–8108.
- [47] S. Günther, K. Kruse, *EPL (Europhysics Letters)* **2008**, 84(6), 68002.
- [48] A. Fick, *Annalen der Physik und Chemie* **1855**, 170(1), 59–86.
- [49] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Oxford science publications, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **2008**.

- [50] E. A. Guggenheim, *The Journal of Chemical Physics* **1945**, 13(7), 253–261.
- [51] R. Eötvös, *Annalen der Physik* **1886**, 263.
- [52] <https://www.comsol.com/multiphysics/marangoni-effect>, *Comsol*, (02.07.2015).
- [53] S. Nakata, Y. Doi, H. Kitahata, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109(5), 1798–1802.
- [54] H. Schildknecht, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1976**, 15(4), 214–222.
- [55] C. M. Lang, Dissertation, Universität Bayreuth, **28.10.2014**.
- [56] G. Billard, C. Bruyant, *CR Soc. Biol* **1905**, 59, 102.
- [57] O. Betz, *Journal of Experimental Biology* **2002**, 205(8), 1097–1113.
- [58] K. E. Linsenmair, R. Jander, *Naturwissenschaften* **1963**, 50, 231.
- [59] N. M. Andersen, *Videnskabelige Meddelelser fra Dansk Naturhistorisk Forening* **1976**, 139, 337–396.
- [60] J. W. Bush, D. L. Hu, *Annual Review of Fluid Mechanics* **2006**, 38(1), 339–369.
- [61] H. Schade, E. Kunz, F. Kameier, C. O. Paschereit, *Strömungslehre*, De Gruyter Studium, 4. Aufl., De Gruyter, Berlin/Boston, **2013**.
- [62] O. Reynolds, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1883**, 174(0), 935–982.
- [63] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1906**, 324(2), 371–381.
- [64] C. Dai, B. Wang, H. Zhao, B. Li, *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2005**, 42(3-4), 253–258.
- [65] C. Dai, B. Wang, H. Zhao, B. Li, J. Wang, *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2006**, 47(2), 205–210.
- [66] O. Smidsrød, G. Skjåk-Braek, *Trends in Biotechnology* **1990**, 8, 71–78.
- [67] A. Martinsen, I. Storrø, G. Skjåk-Braek, *Biotechnology and bioengineering* **1992**, 39(2), 186–194.

- [68] E. Murano, *Journal of Applied Ichthyology* **1998**, 14(3-4), 245–249.
- [69] A. K. Anal, H. Singh, *Trends in Food Science & Technology* **2007**, 18(5), 240–251.
- [70] D. J. MacHugh (Hrsg.:), *Production and utilization of products from commercial seaweeds*, Bd. 288 von *FAO fisheries technical paper*, Rome, **1987**.
- [71] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer-Lehrbuch, 6. Aufl., Springer, Berlin and Heidelberg, **2008**.
- [72] F. Lütke-Twenhöven, *Unterricht Biologie* **1997**, 21(225), 40–44.
- [73] C. Dai, B. Wang, H. Zhao, *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2005**, 41(2-3), 117–120.
- [74] H.-H. Kohler, J. Thumbs, *Chemie Ingenieur Technik* **1995**, 67(4), 489–492.
- [75] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie ; mit 579, zum Teil farbigen Abb. und 88 Tabellen*, Springer, Berlin, **2002**.
- [76] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, [nachdr.] Aufl., Acad. Press, Boston, **2008**.
- [77] R. K. Iler, *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, [nachdr.] Aufl., Wiley, New York, NY, **ca. 2004**.
- [78] H. Thiele, *Histolyse und Histogenese: Gewebe und ionotrope Gele; Prinzip einer Strukturbildung*, Akademische Verlagsgesellschaft, **1967**.
- [79] C. Sterling, *Biochimica et Biophysica Acta* **1957**, 26(1), 186–197.
- [80] W. T. Higdon, *The Journal of Physical Chemistry* **1958**, 62(10), 1277–1281.
- [81] W. Rehder, B. Philipp, H. Lang, *Das Papier* **1965**, 19(9), 502.
- [82] T. Heinze, D. Klemm, F. Loth, B. Philipp, *Acta Polymerica* **1990**, 41(5), 259–269.
- [83] O. Gåserød, A. Sannes, G. Skjåk-Braek, *Biomaterials* **1999**, 20(8), 773–783.
- [84] N. Platzer, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1989**, 27(1), 41–42.
- [85] B. Philipp, W. Dawydoff, K.-J. Linow, *Zeitschrift für Chemie* **1982**, 22(1), 1–13.

- [86] B. Philipp, H. Dautzenberg, K.-J. Linow, J. Kötz, W. Dawydoff, *Progress in Polymer Science* **1989**, 14(1), 91–172.
- [87] P. Sriamornsak, J. Nunthanid, *Journal of Microencapsulation* **1999**, 16(3), 303–313.
- [88] W. Burchard, H.-U. ter Meer (Hrsg.:), *Thermoreversible Gelierung: Carrageenan; Agarose; Alginate und Pektin: Polysaccharide*, Springer Berlin Heidelberg, **1985**.
- [89] L. E. Ochs **1971**.
- [90] G. Skjåk-Bræk, H. Grasdalen, O. Smidsrød, *Carbohydrate Polymers* **1989**, 10(1), 31–54.
- [91] H. Thiele, G. Anderson, *Kolloidzeitschrift* **1955**, 142(1), 5–25.
- [92] A. Blandino, M. Macías, D. Cantero, *Journal of bioscience and bioengineering* **1999**, 88(6), 686–689.
- [93] T. Mezger, *Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, Coatings-Compendien, 2. Aufl., Vincentz Network, Hannover, **2006**.
- [94] A. J. Malkin, A. I. Isayev, *Rheology: Concepts, methods, & applications*, ChemTec Publ, Toronto, **2006**.
- [95] J. Gaydos, „The Laplace equation of capillarity“ in *Drops and bubbles in interfacial research, Bd. 6 von Studies in Interface Science* (Hrsg.: D. Möbius, R. Miller), Elsevier, Amsterdam and New York, **2010**, S. 1–59.
- [96] F. Risso, M. Carin, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2004**, 69(6 Pt 1), 061601.
- [97] M. Carin, D. Barthès-Biesel, F. Edwards-Lévy, C. Postel, D. C. Andrei, *Biotechnology and bioengineering* **2003**, 82(2), 207–212.
- [98] M. Rachik, D. Barthes-Biesel, M. Carin, F. Edwards-Levy, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 301(1), 217–226.
- [99] M. W. Keller, N. R. Sottos, *Experimental Mechanics* **2006**, 46(6), 725–733.
- [100] A. Fery, R. Weinkamer, *Polymer* **2007**, 48(25), 7221–7235.
- [101] K. S. Cole, *Journal of Cellular and Comparative Physiology* **1932**, 1(1), 1–9.

- [102] E. Parzen, *The Annals of Mathematical Statistics* **1962**, 33(3), 1065–1076.
- [103] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, Physics textbook, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [104] H. Hertz, *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **1882**, 92, 156–171.
- [105] N. J. Cira, A. Benusiglio, M. Prakash, *Nature* **2015**.
- [106] M. Wloka, Dissertation, TU Dortmund, **2006**.
- [107] A. Froin, Masterarbeit, TU-Dortmund, **28.04.2014**.
- [108] O. Wiener, *Annalen der Physik* **1893**, 285(5), 105–149.
- [109] K. Dunkhorst, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2004**.
- [110] H. Lee, R. M. Venable, A. D. Mackerell, R. W. Pastor, *Biophysical Journal* **2008**, 95(4), 1590–1599.
- [111] K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Progress in Polymer Science* **2012**, 37(1), 106–126.
- [112] P. Grathwohl, *Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*, Bd. 1 von *Topics in environmental fluid mechanics*, Kluwer, Boston, Mass., **1998**.
- [113] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [114] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, 3. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2009**.
- [115] W. Nitsche, A. Brunn, *Strömungsmesstechnik*, VDI-Buch, 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [116] T. v. Kármán, *Aerodynamics*, McGraw-Hill paperbacks : science, mathematics and engineering, McGraw-Hill, New York, **1963**.
- [117] T. von Kármán, *Aerodynamics: Selected topics in the light of their historical development*, unabridged republ Aufl., Dover Publ, Mineola, N.Y., **2004**.
- [118] M. M. Hanczyc, M. Hanczyc, *Life* **2014**, 4(4), 1038–1049.
- [119] R. Golestanian, T. B. Liverpool, A. Ajdari, *New J. Phys.* **2007**, 9(5), 126.

- [120] R. Golestanian, T. B. Liverpool, A. Ajdari, *Physical Review Letters* **2005**, 94(22), 220801.
- [121] R. Metzler, J. Klafter, *Physics Reports* **2000**, 339(1), 1–77.
- [122] A. Upadhyaya, J.-P. Rieu, J. A. Glazier, Y. Sawada, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2001**, 293(3-4), 549–558.
- [123] J.-P. Bouchaud, A. Georges, *Physics Reports* **1990**, 195(4-5), 127–293.
- [124] G. Jander, K. F. Jahr, G. Schulze, J. Simon, *Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationen mit chemischen und physikalischen Indikationen*, 16. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2003**.
- [125] S. Leese, Masterarbeit, TU-Dortmund, **05.01.2016**.
- [126] A. Mulero, I. Cachadiña, E. L. Sanjuán, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2015**, 44(3), 033104.
- [127] GESTIS-Stoffdatenbank, *Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherer* **2018**.
- [128] M. A. LeRoux, F. Guilak, L. A. Setton, *Journal of Biomedical Materials Research* **1999**, 47(1), 46–53.
- [129] J. L. Drury, R. G. Dennis, D. J. Mooney, *Biomaterials* **2004**, 25(16), 3187–3199.
- [130] S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapalidis, G. E. Romanos, F. K. Katsaros, *Carbohydrate Research* **2010**, 345(4), 469–473.
- [131] C. K. Kuo, P. X. Ma, *Biomaterials* **2001**, 22(6), 511–521.
- [132] J. Klein, J. Stock, K.-D. Vorlop, *European journal of applied microbiology and biotechnology* **1983**, 18(2), 86–91.
- [133] H. W. Kammer, M. Socher, *Acta Polymerica* **1982**, 33(11), 658–661.
- [134] M. Arora, C.-D. Ohl, K. A. Mørch, *Physical Review Letters* **2004**, 92(17), 174501.
- [135] L. Schumann, Bachelorarbeit, TU-Dortmund, **2016**.

B.2. Abbildungsverzeichnis

4.1.	Schematische Darstellung der beiden Kapselsysteme; A: Beads (Matrixkapseln, Vollkapseln); B: Kapseln (Hohlkapseln).	7
4.2.	Modell der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit; A: Interaktionen innerhalb der Flüssigkeit. B: Interaktionen an der Oberfläche.	15
4.3.	Schematische Darstellung der Entstehung von Weintränen als Beispiel für die MARANGONI-Konvektion. ^A	17
4.4.	Links: Schematische Darstellung des Spreitungsvorgangs des Kreuzflüglers <i>Staphylinidae comma</i> . ^B Oben: Der Käfer ist auf der Oberfläche und wird von dieser getragen. Mitte: Der Käfer krümmt seinen Körper um eine geringe Menge seines Drüsensekretes auf die Wasseroberfläche abzugeben. Unten: Die Oberflächenspannung des Wassers wurde durch das Sekret verringert, so dass der Käfer von den oberflächenaktiven Substanzen vorangetrieben wird. Rechts: Substanzauswahl der Sekrete nach SCHILDKNECHT <i>et al.</i> ^[54]	18
4.5.	A: Darstellung mehrerer Trajektorien für einfache Zufallsbewegungen; die gestrichelten Kreise haben den Radius von $\sqrt{\langle r^2(t) \rangle}$ für definierte t . B: Die mittlere quadratische Verschiebung in Abhängigkeit der Zeit t	21
4.6.	Prinzip der Einzelpartikelverfolgung. Die grünen Rechtecke repräsentieren einzelne Bilder in der Zeitserie mit den zu verfolgenden Partikeln in Blau . Im letzten Bild sind die rekonstruierten Trajektorien $\vec{r}_i(t)$ als rote Linien gezeigt.	22
4.7.	Strukturformeln der A: Lineare Verknüpfung der M-Einheiten; B: Zick-Zack-Struktur der verknüpften G-Einheiten; C: Chemische Struktur der mit Calcium quervernetzten G-Einheiten mit violett -hervorgehobenen Koordinationsstellen.	24
4.8.	Darstellung der 5 morphologischen Stufen der ionotropen Gelbildung.	26
4.9.	Schematische Darstellung eines Zwei-Platten-Modells nach Newton zur Erklärung grundlegender scherrheologischer Größen.	28
5.1.	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Herstellung von Mikroschwimmern.	33

5.2.	Schematische Darstellung der Bewegungsänderung eines Mikroschwimmers mit dem dazugehörigen Winkel ω . In Rot sind die getrackten Punkte, welche mit Geraden verbunden sind, in Schwarz der zurückgelegte Weg und in Grün der gesuchte Winkel.	37
5.3.	Beispiel einer Berechnung eines Drehwinkels ω . In Rot sind drei getrackte Punkte zu sehen, in Grau sind die Hilfspunkte H_1 und H_2 und in Blau der benötigte Punkt zur Berechnung des Winkels.	38
5.4.	Schematische Darstellung des Trackings zwei Mikroschwimmer (S_1 in Blau und S_2 in Rot) mit gegenseitiger Annäherung und dem Beobachtungsbereich des jeweiligen Mikroschwimmers der beim Tracking genutzt wird (gekennzeichnet durch gestrichelte Linie und heller eingefärbter Fläche); die Mikroschwimmer zum späteren Zeitpunkt t_2 sind heller dargestellt. . .	40
5.5.	Vereinfachter Aufbau der PIV-Apparatur mit Messgefäß.	42
5.6.	Skizzierter Aufbau des Kontaktwinkel- und Tropfenkonturmessgerät OCA 20 der Firma <i>Dataphysics</i> , auch Pendant-Drop-Tensiometers.	44
5.7.	Schematische Darstellung eines Tropfen mit den eingezeichneten Krümmungsradien der Oberfläche R_1 und R_2 und der Steigung Θ	45
5.8.	Schematische und vereinfachte Darstellung der Vertikalplattenmethode nach WILHELMY.	46
5.9.	Kontaktwinkelmessgerät und Tensiometer DCAT11 der Firma <i>Dataphysics</i>	47
5.10.	Schematische Darstellung der Herstellung einer Alginat-Vollkapsel.	48
5.11.	Vereinfachte Darstellung des Kompressionsvorgangs mit gekennzeichneten Parametern für die Berechnung nach Gleichung 5.3.	49
5.12.	A: Resultierende Kraftkompressionskurve durch Umrechnung der gemessenen Gewichts-Kompressionskurve. B: Die durch diese Operationen erhaltene Kraftkompressionskurve mit Fit-Funktion in Rot	50
5.13.	Schematische Darstellung der Herstellung von homogenen Alginat Gelen.	51
5.14.	Schematischer Platte-Platte-Aufbau eines Gelplattenrheometers.	52
6.1.	Schematische Darstellung eines Mikroschwimmers.	53
6.2.	Position eines PEG 300-Mikroschwimmers während der Bewegung auf der CaCl_2 -Lösung, es sind einzelne Messpunkte mit Zeitangaben, wie auch die Startpunkte hervorgehoben. A: Farbliche Darstellung des zeitlichen Verlaufs von grün nach rot (84 s); B: Farbliche Darstellung des Geschwindigkeitsverlaufs von blau ($1,6 \text{ cm s}^{-1}$) nach gelb ($3,6 \text{ cm s}^{-1}$).	54
6.3.	Zeitlicher Verlauf der Geschwindigkeit v eines PEG 300-Alginat-Mikroschwimmers.	55

6.4.	Gemessene Oberflächenspannung σ aufgetragen gegen die Zeit t von: Alginatlösung mit $w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$ (\blacktriangle); PEG 300-Lösung mit $w_{\text{PEG 300}} = 5\%$ (\bullet); PEG 300-Alginatlösung mit $w_{\text{Alginat}} = 0,5\%$ und $w_{\text{PEG 300}} = 5\%$ (\blacksquare).	56
6.5.	Gemessene mittlere Oberflächenspannungsdifferenz $\Delta\sigma$ gegen die Zeit t von 10 μL 5 Gew.-% PEG 300-Lösung in 25 mL Vernetzer-Lösung ($w_{\text{CaCl}_2} = 0,5\%$).	57
6.6.	A: Gemessene Oberflächenspannung σ gegen die Zeit t von PEG-Alginat (∇) und PEG-Alginat-Lösung mit Anilinblau (Δ), B: Struktur von Anilinblau, C: Geschwindigkeit von PEG-Alginat-Mikroschwimmer ohne Farbstoff (∇ , manuell getrackt) und mit Anilinblau (Δ).	58
6.7.	Konzentrationsverlauf von PEG (rot) zwischen Zweiphasensystem (Mikroschwimmer und Vernetzerlösung. An 1: flüssigkeitsseitiger Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff. Ab 2: Gleichgewichtskonzentration	60
6.8.	Kinetikvergleich des zeitlichen Geschwindigkeitsverlaufs (blau) eines Mikroschwimmers, zwischen Kinetik 1. Ordnung (grün) mit der Auftragung gegen $\ln(v)$, 2. Ordnung (rot) gegen v^{-1} und 3. Ordnung (hellblau) mit v^{-2} ; die ersten 400 s sind grau unterlegt.	63
6.9.	Verschiedene Beispiele der Änderung der Bewegungsrichtung von Mikroschwimmern (Grün: Hinweg; Rot: Rückweg).	65
6.10.	A: Mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bestreute Vernetzerlösungsoberfläche. B: Direkt nach der Zugabe eines Tropfens PEG-Alginatlösung. C: 4 s nach dem Auftropfen. ^[107]	66
6.11.	PIV-Aufnahmen der Schwimmbewegung eines PEG-Alginat-Mikroschwimmers mit Geschwindigkeitsvektorpfeilen und jeweils der eingezeichnete Mikroschwimmer und dessen folgender Bewegungspfeil in grau. A: Eintropfen. B: Bewegung.	67
6.12.	PIV-Aufnahmen der Schwimmbewegung eines PEG-Alginat-Mikroschwimmers mit Pfeilen für die Gesamtströmung; Blau: austretendes PEG, Grün: resultierende Strömung um den Mikroschwimmer aus Diffusion und Umströmung, Rot: KÁRMÁNSche Wirbelstraße.	69
6.13.	Bilderserie eines der Videos mit der Methode der Oberflächenanfärbung; der rote Pfeil kennzeichnet den Mikroschwimmer.	70

6.14. Selbstangetriebene Tröpfchen aus Ölsäureanhydrid und Nitrobenzol. Eine mikroskopische Aufnahme zeigt das Muster in einem kugelförmigen Tröpfchen, das sich durch konvektive Strömung bewegt (links), sowie diese Aufnahme mit der Richtung der Tröpfchenbewegung und Strömungsstrukturen überlagert (rechts). ^[118]	72
6.15. Mikroskopische Aufnahmen der PEG Alginat-Mikroschwimmer. A: Seitenaufnahme eines Mikroschwimmers nach etwa 170 s, B: Aufsicht eines Mikroschwimmers im Mikroskop versetzt mit Tracer-Partikeln ohne Farbstoff nach 60 s und C: Aufsicht eines Mikroschwimmers im Mikroskop versetzt mit Tracer-Partikeln ohne Farbstoff nach 120 s mit eingestochener Oberfläche.	72
6.16. Gewicht der Marixkapseln bei A: unterschiedlichen Trocknungsverfahren; \blacktriangledown : Gefriertrocknung, \blacktriangle : Trockenschrank (70 °C) und B: unterschiedlichen Gefäßdurchmessern \blacktriangleleft : $d_{\text{Schale}} = 240 \text{ mm}$, \blacktriangleright : $d_{\text{Schale}} = 140 \text{ mm}$	74
6.17. Gemittelter Geschwindigkeitsverlauf v in Abhängigkeit der Zeit t im Vergleich von einem (grün) $k_1 = (7,67 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und von zehn Mikroschwimmern $k_{10} = (8,27 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (schwarz).	75
6.18. Auftragung der gemittelten Ausströmrates \dot{m} (blau) und gemittelte Geschwindigkeit v (grau) von 10 Mikroschwimmern gegen die Zeit.	76
6.19. Auftragung der PEG 300-Konzentration $c_{\text{PEG 300}}$ in der Vernetzerlösung im Vergleich zwischen 1 Mikroschwimmer (blau) und 5 Mikroschwimmer (rot).	78
6.20. Vergleich der Schwimmdauer der PEG-Alginat-Mikroschwimmer in verschieden konzentrierten Gemischen aus PEG 300 (0,0250 - 0,0418 mol L ⁻¹) und Standard-Vernetzerlösung gegenüber reiner Vernetzerlösung.	80
6.21. A: Auftragung der Schwimmdauer τ und Oberflächenspannung σ gegen die Konzentration c . B: Auftragung der Abklingrate k_R und C: Auftragung der Oberflächenspannung σ gegen die Schwimmdauer τ . Die jeweiligen linearen Regression befinden sich oben rechts.	82
6.22. Auftragung der PEG 300-Konzentration innerhalb eines Mikroschwimmers c_{innen} und außerhalb eines Mikroschwimmers $c_{\text{außen}}$ gegen die Schwimmdauer τ	84
6.23. Auftragung verschiedener Trajektorien des Referenzsystems mit farblicher Hervorhebung des Drehwinkels an der jeweiligen Position (Blau: -, negatives Ergebnis, im Uhrzeigersinn ; Rot: +, positives Ergebnis, gegen den Uhrzeigersinn).	85

6.24. Häufigkeit des Drehwinkels ω des Referenzsystems bei unterschiedlichen Messungen.	86
6.25. Beispiel der Ergebnisse einer mittlere quadratische Verschiebung aufgetragen gegen die Zeit t in Rot; dazu ist zum Vergleich die normale Diffusion mit $\alpha = 1$ eingezeichnet.	88
6.26. Zeitliche (A) und räumliche (B) Korrelationen der Geschwindigkeiten.	89
6.27. Verschiedene Ansichten getrockneter Mikroschwimmer. A : Aufsicht; B : Seitenansicht; C : Aufsicht mit kreisförmigem Bereich aus ausgetretenem PEG.	90
6.28. A : Auftragung der relativen Häufigkeit h_{100} auf der Basis von jeweils 100 Mikroschwimmern gegen deren Größe; B : Boxplot der Größenunterschiede der Durchmesser des unterschiedlichen Sorten Mikroschwimmer (d_{Standard} , $d_{\text{gesprüht}}$, $d_{\text{h,getrocknet}}$, $d_{\text{v,getrocknet}}$).	93
6.29. REM-Aufnahmen unterschiedlicher Mikrobeads in 5000-facher (a) und 15000-facher (b) Vergrößerung. 1 a/b : Alginatebead ohne Additive, 2 a/b : Alginatebead mit PEG 300 ($w_{\text{PEG 300}} = 5\%$), 3 a/b : Alginatebead mit PEG 35000 ($w_{\text{PEG 35000}} = 5\%$).	95
6.30. REM-Aufnahmen unterschiedlicher Mikrobeads in 10000-facher Vergrößerung. A : Alginatebead ohne Additive und vernetzt mit CaCl_2 , B : Alginatebead angefärbt mit Anilinblau, C : Alginatebead mit CuCl_2 vernetzt.	96
6.31. REM-Aufnahmen unterschiedlicher Oberflächenstellen an einem Mikroschwimmer in 5000-facher bis 15000-facher Vergrößerung. 1 a/b : Oberflächenaufnahmen innerhalb der Vernetzerlösung 2 a/b : Randaufnahmen an der Grenzfläche zwischen Mikroschwimmer und Vernetzerlösung.	97
6.32. A : Auftragung der getrackten Trajektorien eines Mikroschwimmers mit einem Auslass. Blau : innen; Rot : außen. B : Bild aus der Videoaufnahme des Trackings des modifizierten Mikroschwimmers.	99
6.33. Vergleich zwischen getrackten, zeitabhängigen Geschwindigkeiten v mit unterschiedlichen Bildraten und Auflösungen dargestellt. Rot : 30 Hz, 1640x832 px; entspricht der vollen Bildrate und Auflösung (x_{roh}). Blau : 30 Hz, 856x4802 px (x_{Res}). Gelb : 12 Hz, 1640x832 px (x_{Bps}). Grün : 12 Hz, 856x4802 px (x_{min}).	101

6.34. Verlauf von Importdauer t_{Import} (hellblau) und der Trackingdauer t_{Import} (blau), sowie der relativen Abweichung f (gelb) und dem Variationskoeffizienten VZ (rot) als Funktion der Datenraten C in $\text{kBit},\text{s}^{-1}$. Der graue Bereich entspricht den optimalen und gewählten Bedingungen für alle weiteren Messungen.	102
6.35. Bildhafte Darstellung der Umwandlungsproblematik von 30 fps zu 12 fps.	104
6.36. Auftragung der Maximalgeschwindigkeit v_{max} (rot) der ersten 100 s und Schwimmdauer τ (blau) verschiedener Antriebssubstanzen (Aceton, Ethanol, THF, 1-Pentanol) mit einer Konzentration 8,33 mmol bzw. $w = 5\%$	106
6.37. Vergleich zwischen Oberflächenspannungsmessungen mit der Wilhelmy-Waage des Eintropfvorgangs der Alginatlösungen mit Additive; die Konzentration beträgt $w_{\text{Additiv}} = 5\%$ (<i>N,N</i> -Dimethylformamid, iso-Propanol, Ethanol, PEG 300, PEG 300-Brij35(0,04 mM)) auf bidestilliertes Wasser (A) bzw. CaCl_2 (B); mit der Oberflächenspannung σ in mN m^{-1} gegen die Zeit t in s	108
6.38. Abklingrate k_R in s^{-1} in Abhängigkeit der Zeit t in d (blau); Grün: konstanter Bereich; Gelb: Verlustbereich durch biologischen Abbau. Kritischer Punkt $t_{\text{krit}} = 34,69$ d (Rot).	110
6.39. Verlauf der Schwimmdauer τ in Abhängigkeit der freien Vernetzerfläche A	111
6.40. Auftragungen der Positionen von Mikroschwimmern bei $A = 275 \text{ cm}^2$ (A-D) und 1440 cm^2 (E) zum Vergleich der Bewegungsmuster.	113
6.41. Auftragung der Schwimmdauer τ und der Oberflächenspannung σ gegen die Konzentration c des zugegebenen NaCl s; die restlichen Bedingungen entsprechen dem Referenzsystem.	115
6.42. Messungen der Schwimmdauer τ in Abhängigkeit der Temperatur T . Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.	116
6.43. Verlauf für die Schwimmdauer τ (blau), der Abklingrate k_R (rot) und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{max} (grün) in Abhängigkeit des Vernetzers.	118
6.44. Verlauf der Schwimmdauer τ (blau) und der Abklingrate k_R (rot) in Abhängigkeit der Alginatkonzentration c in mol L^{-1} bzw. w_{Alginat} in % (grün). Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.	120
6.45. Verlauf der Schwimmdauer τ (blau) und der Oberflächenspannung σ (rot) in Abhängigkeit der Vernetzerkonzentration c in mol L^{-1} bzw. w_{CaCl_2} in % (grün). Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.	121

6.46. Verlauf für die Schwimmdauer τ (blau), der Abklingrate k_R (rot) und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} (grün) in Abhängigkeit der PEG-Konzentration $w_{\text{PEG } 300}$ in %. Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.	123
6.47. Verlauf für die Schwimmdauer τ (blau), der Abklingrate k_R (rot) und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} (gruen) in Abhängigkeit der PEG-Kettenlänge bzw. molaren Masse in g mol^{-1} . Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.	125
6.48. Abhängigkeit des Radius r gegen das Volumen V . Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.	126
6.49. Verlauf für die Schwimmdauer τ (blau), der Abklingrate k_R (rot) und der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} (grün) in Abhängigkeit des Schwimervolumens in μL . Der graue Bereich entspricht dem Referenzsystem.	127
6.50. Volumenabhängigkeit der zeitabhängigen Schwimmgeschwindigkeiten. A: Auftragung der Geschwindigkeit v in cm s^{-1} von Mikroschwimmer mit unterschiedlichem Volumen gegen die Zeit t in s B: Auf die Schwimmerlänge $v_{l_{\text{MS}}}$ normierte Geschwindigkeit in s^{-1} aufgetragen gegen die Zeit t in s.	129
6.51. Volumenabhängigkeit (V) der maximalen Geschwindigkeit v_{\max} (rot) und der auf die Länge der Mikroschwimmer bezogenen, maximalen Geschwindigkeit $v_{\max, l_{\text{MS}}}$ (blau).	131
6.52. Schwimmdauer τ gegen das Mikroschwimervolumen V . A: Mit τ_{ber} der berechneten Schwimmdauer beschrieben durch den Zusammenhang $\tau = 544,11 + 140,62 \cdot w_{\text{PEG}}(V)$ durch den PEG-Anteil in Schwarz und den gemessenen Ergebnissen τ_{exp} in Grün. B: $\Delta\tau$ als Differenz der Schwimmdauern aus A und der linearen Regression $\Delta\tau = -714,49 + 62,27 \cdot V$	132
6.53. Deformationstest von Alginatgelplatten mit unterschiedlichen PEG 300-Konzentrationen (0 %; 2,5 %; 5 %; 7,5 %; 10 %). Versuchsbedingungen: Frequenz: 5 rad s^{-1} ; Initialdeformation: 0,1%; Enddeformation: 100 %; Messungen pro Dekade: 10.	135
6.54. Frequenztest von Alginatgelplatten mit unterschiedlichen PEG 300-Konzentrationen (0 %; 2,5 %; 5 %; 7,5 %; 10 %). Versuchsbedingungen: Deformation: 0,2%; Initiale Frequenz: 100 rad s^{-1} ; Finale Frequenz: $0,01 \text{ rad s}^{-1}$	137
6.55. Zeittest von Alginatgelplatten mit keinem (A) und 5 % PEG 300-Anteil (B). Versuchsbedingungen: Deformation: 0,2%; Frequenz: 5 rad s^{-1} ; Zeit: 16 h; Zeit pro Messung: 1 s.	138

6.56. Auftragungen der gemessenen Kraft-Kompressionskurven (A) und der reduzierte E-Moduln E^* (B) von PEG-Alginat-Beads mit unterschiedlichen PEG-Konzentrationen.	139
6.57. Auftragungen der gemessenen Kraft-Kompressionskurven (A) und der reduzierte E-Moduln E^* (B) von PEG-Alginat-Beads mit unterschiedlichen PEG-Kettenlängen.	140
6.58. Auftragungen der gemessenen Kraft-Kompressionskurven (A) und der reduzierte E-Moduln E^* (B) von PEG-Alginat-Beads mit unterschiedlichen Alginat-Konzentration.	142
6.59. Auftragungen der gemessenen Kraftkompressionskurven (A) und der reduzierte E-Moduln E^* (B) von PEG-Alginat-Beads mit unterschiedlichen Vernetzern.	143
6.60. Auftragungen der Trajektorie zweier Mikroschwimmer mit unterschiedlichen Bewegungsmustern; die Trajektorien sind entsprechend ihrer Geschwindigkeit v in cm s^{-1} von Blau nach Rot gefärbt; jeweils ein Schwimmer wurde zur besseren Unterscheidung mit einer unterbrochenen Linie dargestellt; die schwarzen Punkte markieren den zeitlichen Verlauf im Abstand von 30 s und sind teilweise beschriftet.	145
6.61. Auftragungen der Trajektorien zweier Mikroschwimmer mit unterschiedlichen Bewegungsmustern; die Trajektorien sind entsprechend ihrer Geschwindigkeit v in cm s^{-1} von Blau nach Rot gefärbt; jeweils ein Schwimmer wurde zur besseren Unterscheidung mit einer unterbrochenen Linie dargestellt; die schwarzen Punkte markieren den zeitlichen Verlauf im Abstand von 30 s und sind teilweise beschriftet.	146
6.62. Zusammenlagern von PEG 350/Brij35-Alginat-Beads; A : Während der Bewegung; B : Bildung erster zusammengelagerter Strukturen; C : Agglomerat aus allen Mikroschwimmern. ^[107]	148
6.63. A : Auftragung der Wahrscheinlichkeitsdichte des Aufenthaltsorts der Mikroschwimmer 30 s nach Zugabe eines Stückes gefrorener $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung über einen Zeitraum von 10 s. B : Fotografie der Schwimmeraggregation am Eis.	149
A.1. Seitenaufnahmen im Abstand von 10 s der Herstellung eines Mikroschwimmers mit der hochauflösenden Kamera des Pendant-Drop-Messgeräts, versehen mit einem Gitter mit einer Weite von 0,5 cm.	153

A.2. Auftragung der Geschwindigkeit v gegen die Zeit t von Mikroschwimmern mit unterschiedlichem PEG-Anteil.	154
A.3. Auftragung der Geschwindigkeit v gegen die Zeit t von Mikroschwimmern mit unterschiedlicher PEG-Kettenlänge.	155
A.4. Seitenaufnahmen im Abstand von 10 s der Herstellung eines Mikroschwimmers mit der hochauflösenden Kamera des Pendant-Drop-Messgeräts, versehen mit einem Gitter mit einer Weite von 0,5 cm.	156
A.5. Original Videoaufnahmeausschnitt einer PIV-Messung direkt nach Zugabe des Mikroschwimmers.	157
A.6. A: Geschwindigkeitsverlauf eines Mikroschwimmers mit $c_{\text{PEG}} = 0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ und entsprechender Fitfunktion $v = 0,0875 + 0,4151 \cdot e^{-\frac{c-74,4921}{55,0860}}$; B: Mehrere gefittete Messungen von $c_{\text{PEG}} = 0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ in blau und dem Bereichen ohne Bewegung in rot	158
A.7. Vergleich der Schwimmdauer der PEG-Alginat-Mikroschwimmer in verschieden konzentrierten Gemischen aus PEG300 ($0,0250 - 0,0418 \text{ mol L}^{-1}$) und Standard-Vernetzerlösung gegenüber reiner Vernetzerlösung.	159
A.8. Vergleich zwischen getrackten, zeitabhängigen FOURIER-transformierten (durch OriginPro) Geschwindigkeiten v mit unterschiedlichen Bildraten und Auflösungen dargestellt. Rot: 30 Hz, 1640x832 px; entspricht der vollen Bildrate und Auflösung (x_{roh}). Blau: 30 Hz, 856x4802 px (x_{Res}). Gelb: 12 Hz, 1640x832 px (x_{BpS}). Grün: 12 Hz, 856x4802 px (x_{min}).	160
A.9. Zeittest von Alginatgelplatten mit 2,5 % (A), 5 % (B) und 7,5 % PEG 300-Anteil (C). Versuchsbedingungen: Deformation: 0,2%; Frequenz: 5 rad s^{-1} ; Zeit: 16 h; Zeit pro Messung: 1 s.	161

B.3. Tabellenverzeichnis

5.1. Eingesetzte, potenzielle Antriebssubstanzen in Alginatebeads.	34
6.1. Diffusionskoeffizienten D für PEG mit einer mittleren Molmasse \bar{M} von 200 g mol^{-1} bis 600 g mol^{-1} [109] und der nach STOKES-EINSTEIN berechnet hydrodynamische Radius R_h	61
6.2. Konzentration c und Schwimmdauer τ der Mikroschwimmer.	81
6.3. Übersicht über alle Formatierungs- und Trackingparameter, sowie daraus folgende Größen.	103
6.4. Eingesetzte, potenzielle Antriebssubstanzen in Alginatebeads.	105
6.5. Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit des Vernetzers.	119
6.6. Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit des Alginateanteils.	120
6.7. Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit in Abhängigkeit der PEG-Konzentration $w_{\text{PEG}300}$ in %.	124
6.8. Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit der Kettenlänge bzw. der molaren Masse des PEGs (M_{PEG}).	125
6.9. Ergebnisse für die Schwimmdauer τ^N , der Abklingrate k_R^N , der reduzierten Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max}^N und daraus folgend die Qualität q in Abhängigkeit des Volumens V	128
6.10. Zusammenfassung der besten Bedingungen.	133
A.1. Schwimmdauer τ , Abklingrate k_R und reduzierte Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} in Abhängigkeit des Vernetzers.	154
A.2. Konzentration c , Oberflächenspannung σ und Schwimmdauer τ in Abhängigkeit des NaCl-Anteils w_{NaCl} in %.	155
A.3. Schwimmdauer τ , Abklingrate k_R und reduzierte Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} in Abhängigkeit des PEG-Anteils w_{PEG} in %.	156
A.4. Schwimmdauer τ , Abklingrate k_R und reduzierte Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} in Abhängigkeit des Schwimmervolumens V in μL	157

A.5. Schwimmdauer τ , Abklingrate k_R und reduzierte Maximalgeschwindigkeit \tilde{v}_{\max} in Abhängigkeit der PEG-Kettenlänge bzw. der mittleren Molmasse M_{PEG} 158

B.4. Abkürzungsverzeichnis

ATP Adenosintriphosphat

AVI *Audio Video Interleave*

DLS dynamische Lichtstreuung

GDL D-(+)-Glucono-1,5-lacton, auch Gluco- δ -lacton

LVE linear viskoelastisch

MSD *Mean Square Displacement*

MOV *QuickTime Movie*

PIV *Particle Image Velocimetry*

PEG Polyethylenglycol

PPG Polypropylenglycol

RAM *Random-Access Memory*

REM Rasterelektronenmikroskopie

SDS Sodiumdodecylsulfat

Variable	Erläuterung
a	Wärmeleitung
A	Fläche
c	Konzentration
C	Datenrate
χ	Auflösung
d	Abstand/Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
δ	Konstriktivität
δ	Verlustfaktor bei Scherprozessen
E	Energie
E	Dehnmodul
E	YOUNG-Modul
η	Viskosität
f	relative Abweichung
F	Kraft
F_{\perp}	senkrecht wirkende Kraft
G^*	komplexer Schermodul
$\gamma,$	Amplitude
$\gamma,$	Deformation
$\dot{\gamma}$	Scherrate
h	Membrandicke
H	Verschiebung
J	Teilchenstromdichte
k	Konstante
k_R	Abklingrate
K	Kompressionsmodul
κ	Wärmeleitzahl
L	Länge
L	Löslichkeit
λ	freie Weglänge
\dot{m}	Ausströmrate
M	Molekulargewicht

B.5. Variablenverzeichnis

Variable	Erläuterung
Ma	MARANGONI-Zahl
μ	dynamische Viskosität
ν	kinematische Viskosität
ν	dreidimensionale Querkontraktionszahl
ν	Poissonzahl
ω	Drehwinkel
ω	Kreisfrequenz
p	Druck
Pr	PRANDTL-Zahl
ψ	Biegesteifigkeit
q	Qualitätsfaktor
r	Radius
\vec{r}	Trajektorie
R	ideale Gaskonstante
Re	RAYLEIGH-Zahl
s	Auslenkung
σ	Oberflächenspannung
σ	<i>Mean Square Displacement</i>
t	Zeit
T	Temperatur
τ	Schubspannung
τ	Schwimmdauer
τ	Tortuosität
Θ	Kontaktwinkel
v	Geschwindigkeit
\tilde{v}	reduzierte Geschwindigkeit
V	Volumen
VK	Varianzkoeffizient
w	Gewichtsprozent
W	Arbeit