

Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde

Technische Universität München

Trennkräfte zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen

Bernhard Weigl

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

(Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Antonio Delgado

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert,
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Helmar Schubert,
Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

Die Dissertation wurde am 04.11.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 02.02.2004 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1999 bis Mai 2003 an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München am Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde angefertigt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer gilt als Inhaber und Leiter des Lehrstuhls für Maschinen- und Apparatekunde mein besonderer Dank. Er hat mir die Möglichkeit eingeräumt, diese Doktorarbeit an seinem Institut durchzuführen. Auch den Zweitprüfern, Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Peukert und Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmar Schubert, sowie dem Prüfungsvorsitzenden, Herrn Prof. Dr.-Ing. Antonio Delgado, danke ich für die Übernahme des jeweiligen Amtes.

Sehr herzlich danken möchte ich Herrn Dr.-Ing. Gerhard Hauser. Er hat mich gerade zu Beginn meiner Promotionsarbeit sehr stark unterstützt. Neben fachlichen Diskussionen griff er mir bei der Ausarbeitung der Forschungsanträge stark unter die Arme. Seine angenehme und ruhige Art die Dinge anzugehen, besonders aber die gemeinsame Reise nach Japan wird mir ewig in Erinnerung bleiben.

Ebenso möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhles danken. Das hervorragende Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft der Kollegen hat die Zeit bis zur Promotion am Lehrstuhl beginnend mit der Semester-, HiWi- und Diplomarbeit unter der Betreuung von Frau PD Dr.-Ing. habil. Annette Schwill-Miedaner zu einem unvergesslichen Teil meines Lebens werden lassen. Während dieser Zeit konnte ich die Methoden des wissenschaftlichen Arbeitens erlernen und vertiefen.

Der lehrstuhleigenen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Peter Rauscher gilt neben den allmontaglichen angeregten Diskussionen über das vergangene Bundesligawochenende ein großer Dank für die Anfertigung der für meine Promotion dringend nötigen Sonderbauteile. Dies ermöglichte ein angenehmes und effektives Arbeiten am Institut.

Herrn Volker Kehlenbeck als Bürokollegen, Frau PD Dr.-Ing. habil. Annette Schwill-Miedaner und den Herren Gerhard Niedereiter und Martin Götzinger möchte ich meinen Dank aussprechen. Sie haben meine Veröffentlichungen, Berichte und die Dissertation sehr aufmerksam gelesen. Ihre Anregungen zur Ergänzung und Korrektur habe ich stets gerne entgegengenommen.

Wesentlich zum Gelingen der Promotion haben die vielen studentischen Mitarbeiter im Rahmen ihrer Tätigkeit als Hilfswissenschaftler, Semester- und Bachelorarbeiter beigetragen. Allen voran gilt mein Dank den Diplomanden Eva Königer, Silvia Henke, Ellen Kivitz, Svenja Stell, Andrea Kalb, Michaela Wolf, Marcus Hertel, Michael Röck, Martin Bohlender und Michael Steimer. Sie haben hervorragende Arbeit geleistet.

Besonders unterstützt hat mich schon seit meiner Studienzeit mein Freund und Kollege Gerhard Niederreiter. Die angeregten fachlichen Diskussionen, Reisen und Feiern werde ich in Zukunft sehr vermissen. Dafür vielen herzlichen Dank, Gerhard !!!

Meinen Eltern Edith und Günter Weigl möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich danken. Durch Ihre moralische und finanzielle Unterstützung war mir der Weg des Studiums und der Promotion erst ermöglicht worden.

Meiner Frau Anja möchte ich ebenfalls recht herzlich danken.

Diese Arbeit möchte ich meiner lieben Tochter Katharina widmen. Du hast mir stets den Rückhalt gegeben, meinen Weg zu vollenden. Die gemeinsamen Stunden mit Dir haben den Alltagsstress vergessen lassen. Leider war ich zeitlich nicht immer so verfügbar, wie Du es Dir gewünscht hättest. Für Dein Verständnis vielen herzlichen Dank, Katharina !!!



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Formelzeichen und Abkürzungen	V
1 Einleitung	1
1.1 Vorwort	1
1.2 Problemstellung	1
2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand	3
2.1 Allgemeines zur Theorie der Haftkräfte	3
2.2 Grundlagen der Haftung ideal glatter, starrer Partikel	6
2.2.1 Theorie der van der Waals Kraft	6
2.2.1.1 Mikroskopische Theorie nach Hamaker	6
2.2.1.2 Makroskopische Theorie nach Lifshitz	8
2.2.1.3 Oberflächen- und Grenzflächenenergie	10
2.2.2 Berechnung der elektrostatischen Kraft	16
2.2.2.1 Grundlagen der Elektronenaustrittsarbeit	16
2.2.2.2 Elektrostatische Haftung durch Oberflächenadsorption	17
2.2.3 Kombination der van der Waals und elektrostatischen Kraft über die DLVO-Theorie	23
2.2.4 Berechnungsgrundlagen zur Kapillarkraft	24
2.3 Haftung nicht ideal glatter, starrer Modellkörper	28
2.3.1 Definition der Oberflächenrauheit	28
2.3.2 Berechnung der van der Waals Kraft zwischen einer rauhen Kugel und einer glatten Oberfläche	29
2.3.3 Ermittlung der van der Waals Kraft zwischen glatter Kugel und rauer Oberfläche	31
2.3.3.1 Haftkraftmodell nach Rumpf	31
2.3.3.2 Modifiziertes Rumpf Modell nach Rabinovich	32
2.3.4 Berechnung der Haftkräfte zwischen Partikeln und rauhen Oberflächen mit dem Rabinovich Modell	33
2.3.5 Berechnung der elektrostatischen Haftkraft zwischen rauher Kugel und glatter Oberfläche	34

2.4	Mechanismen der Haftkraftverstärkung bei der Partikelhaftung.....	34
2.4.1	Haftkraftverstärkung durch elastische und plastische Verformung.....	35
2.4.2	Bestimmung der Haftkräfte mit dem Johnson-Kendall-Roberts Modell.....	36
2.4.3	Derjaguin-Muller-Toporov Modell	36
2.5	Darstellung der Adhäsion lebender Zellen	37
2.6	Beschreibung der Methoden zur Trennkraftbestimmung.....	37
2.6.1	Aufbau und Funktionsweise des AFM	37
2.6.1.1	Funktionsprinzip eines AFM.....	37
2.6.1.2	Bestimmung der Federkonstanten der AFM Cantilever	39
2.6.1.3	Fixieren von Partikeln am Cantilever.....	42
2.6.2	Messung der Trennkraft mit der Ultrazentrifuge	46
2.6.3	Theorie zur Trennung von Partikeln bei der Strömungsablösung.....	47
3	Material und Methoden	52
3.1	Zusammenstellung der untersuchten Oberflächen und Partikeln.....	52
3.1.1	Beschreibung der Testoberflächen.....	52
3.1.1.1	Charakterisierung des kaltgewalzten Edelstahls.....	52
3.1.1.2	Oberflächengestalt des Emails	53
3.1.1.3	Beschreibung der PTFE-Oberfläche	54
3.1.2	Erläuterungen zu den Testpartikeln.....	54
3.1.2.1	Charakterisierung der untersuchten Glaskugeln	54
3.1.2.2	Hefezellen als Testpartikeln	55
3.2	Beschreibung der experimentellen Trennkraftmessung	57
3.2.1	Erläuterungen zu den AFM Messungen	57
3.2.1.1	Beschreibung der eingesetzten AFM Komponenten.....	57
3.2.1.2	Ermittlung der Federkonstanten für die Cantilever.....	59
3.2.1.3	Ankleben eines Testpartikels an den Cantilever	61
3.2.1.4	Gestaltung der Funktionalisierung des Cantilevers.....	62
3.2.1.5	Ermittlung der Kraft-Weg-Kurven mit dem AFM.....	63
3.2.2	Trennkraftbestimmung mit der Ultrazentrifuge	63
3.2.3	Beschreibung der Trennkraftmessung im Strömungskanal.....	66
3.3	Darstellung der Auswertung mit der automatischen Bildanalyse.....	70
3.4	Beschreibung der Kontaktwinkelmessung auf Oberflächen zur Ermittlung der Hamaker Konstante.....	72
3.5	Bestimmung des Zeta-Potentials.....	73

3.6	Beschreibung der statistischen Auswertung der Ergebnisse durch lineare Regression.....	75
4	Ergebnisse und Diskussion.....	77
4.1	Kontaktwinkelmessung und Hamaker Konstanten	77
4.1.1	Gemessene Oberflächenenergien.....	77
4.1.2	Ermittlung der Hamaker Konstanten aus der Oberflächenenergie	78
4.2	Messung der R_a - und rms-Rauheit der Testoberflächen	80
4.3	Bestimmung des Zeta-Potentials über PCD Messung	81
4.3.1	Funktioneller Zusammenhang zwischen PCD- und Zeta-Potential.....	81
4.3.2	Zeta-Potential der Glaskugeln, Hefezellen und Testoberflächen.....	82
4.3.3	Zeta-Potential in Abhängigkeit der Konzentration der Partikel- bzw. Hefesuspension.....	84
4.3.4	Zeta-Potential in Abhängigkeit der Standzeit der Hefesuspension.....	85
4.4	Berechnung der Haftkräfte	85
4.4.1	Haftung ideal glatter, starrer Partikeln	85
4.4.2	Haftkräfte nicht ideal glatter, starrer Körper.....	86
4.4.3	Haftkraftverstärkung bei der Partikelhaftung	87
4.5	Bestimmung der Trennkräfte normal zur Oberfläche mit dem Atomic Force Microscope	89
4.5.1	Federkonstanten der AFM Cantilever.....	89
4.5.1.1	Errechnung der Federkonstante aus den Maßen.....	89
4.5.1.2	Bestimmung der Federkonstante des Cantilevers über die Methode der angehängten Masse	89
4.5.1.3	Messung der Federkonstante über thermisch induzierte Fluktuation	91
4.5.1.4	Vergleich der Möglichkeiten zur Bestimmung der Federkonstante	91
4.5.2	Trennkraftmessung verschiedener Haftsyste me am AFM.....	92
4.5.2.1	Vergleich von AFM Messungen an einem Punkt mit denen einer Matrix über die Oberfläche	93
4.5.2.2	Vergleich der AFM Messungen in Luft und in Wasser als das Haftsyste m umgebende Medium	97
4.5.2.3	Zusammenhang zwischen Oberflächentopographie und Trennkraft.....	99

4.5.2.4	Zusammenhang zwischen Werkstoff, Partikelgröße und Trennkraft.....	100
4.6	Ermittlung der Trennkräfte normal und tangential zur Oberfläche mit der Ultrazentrifuge	101
4.6.1	Auswertungsprinzip am Beispiel Hefe-Stahl orig. elpol.-Wasser	101
4.6.2	Trennkräfte mit der Ultrazentrifuge normal zur Oberfläche.....	104
4.6.3	Trennkraftmessung mit der Ultrazentrifuge tangential zur Oberfläche.....	112
4.6.4	Vergleich der Trennkräfte normal und tangential zur Oberfläche aus Messungen mit der Ultrazentrifuge.....	114
4.7	Bestimmung der Trennkräfte tangential zur Oberfläche mit dem Strömungskanal.....	114
4.8	Gegenüberstellung der über das AFM, der Ultrazentrifuge und dem Strömungskanal ermittelten Trennkräfte und Vergleich mit den theoretisch berechneten Haftkräften	120
5	Zusammenfassung	125
6	Literaturverzeichnis.....	127
7	Anhang	137
7.1	Konstruktionszeichnungen für die Zentrifugenadapter	137
7.2	Konstruktionszeichnungen für den Bau des Strömungskanals	140
7.3	Makro Code für die Auswertung an der Bildanalyse.....	143
	Bildverzeichnis.....	i
	Tabellenverzeichnis.....	vii
	Lebenslauf.....	viii

Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinisches Alphabet

a	Abstand zwischen Partikel und Oberfläche	[m]
A	Fläche	[m ²]
a_{vdW}/V^2	Druck durch intermolekulare Kräfte	[Pa]
a_0	Anpassungsparameter für den Partikelabstand	[m]
A_0	Kontaktfläche beim unverformten, ideal glatten System	[m ²]
A_{Kanal}	Querschnittsfläche des Kanals	[m ²]
A_{oi}	Fläche der Rauheit oberhalb der Bezugslinie	[m ²]
$A_{\text{plastisch}}$	Kontaktfläche nach plastischer Verformung	[m ²]
A_{ui}	Fläche der Rauheit unterhalb der Bezugslinie	[m ²]
b_{vdW}	Eigenvolumen der Atome bzw. Moleküle	[m ³]
b_{C}	Breite der Basis der Blattfeder	[m]
c	Abstand zwischen den Gipfeln der Rauheit	[m]
C	Interaktionskonstante der Polarisierbarkeit	[J]
d	Partikeldurchmesser	[m]
d_1	Durchmesser der Kugel 1	[m]
d_2	Durchmesser der Kugel 2	[m]
d_{50}	Mittlerer Partikeldurchmesser	[m]
D	Federkonstante des Cantilevers	[N/m]
D_{aus}	Durchmesser am Austritt der Zustromdüse	[m]
$D_{\text{dreieckig}}$	Federkonstante einer dreieckigen Blattfeder	[N/m]
D_{ein}	Durchmesser am Eintritt der Zustromdüse	[m]
DG_{Kanal}	Gleichwertiger Durchmesser des Kanals	[m]
D_{Kanal}	Durchmesser des Kanals	[m]
D_{Masse}	Federkonstante bestimmt durch die Methode der angehängten Massen	[N/m]
d_r	Durchmesser einer halbkugelförmigen Rauheit	[m]
D_{Rauschen}	Federkonstante bestimmt durch die Methode der thermisch induzierten Fluktuation	[N/m]
$D_{\text{rechteckig}}$	Federkonstante einer rechteckigen Blattfeder	[N/m]
e	Elementarladung	[C]

E	Elastizitätsmodul	[N/m ²]
E _{Ebene}	Elastizitätsmodul der ebene Platte	[N/m ²]
E _{Elektrostatik}	Elektrostatische Abstoßungsenergie	[J]
E _{Kugel}	Elastizitätsmodul der Kugel	[N/m ²]
F _{AFM}	Haftkraft bestimmt mit dem Atomic Force Microscope	[N]
F _{Auftrieb}	Auftriebskraft des Partikels	[N]
F _{ausßen}	Haftkraftverstärkung durch äußeren Krafteinfluß	[N]
F _{DMT}	Haftkraft nach dem Derjaguin-Muller-Toporov Modell	[N]
F _{el,L}	Elektrostatische Kraft eines Leiters	[N]
F _{el,N}	Elektrostatische Kraft eines Isolators	[N]
F _G	Gewichtskraft	[N]
F _{ges}	Gesamthafkraft	[N]
F _{Gleichgewicht}	Gleichgewichtskraft	[N]
F _H	Haftkraft	[N]
F _{ideal}	Haftkraft des unverformten, ideal glatten Systems	[N]
F _{JKR}	Haftkraft nach dem Johnson-Kendall-Roberts Modell	[N]
F _{Kanal}	Hydrodynamische Kraft auf ein Partikel im Kanal	[N]
F _{Kap}	Kapillarkraft	[N]
F _{Kap,max}	Maximal übertragbare Kapillarkraft	[N]
F _{l,v}	Kraft hervorgerufen durch Oberflächenspannung der Flüssigkeit	[N]
F _{Lifshitz}	Haftkraft nach Lifshitz	[N]
F _p	Kapillardruck der Flüssigkeitssäule	[N]
F _{plastisch}	Haftkraft nach plastischer Verformung des Partikels	[N]
F _{vdW}	van der Waals Kraft	[N]
F _{Zentrifuge}	Zentrifugalkraft	[N]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
H	Hamaker Konstante	[J]
H ₁₁	Hamaker Konstante zwischen Stoff 1 und Stoff 1	[J]
H ₁₂	Hamaker Konstante zwischen Stoff 1 und Stoff 2	[J]
H ₁₃	Hamaker Konstante zwischen Stoff 1 und Stoff 3	[J]
H ₁₃₁	Hamaker Konstante zwischen Stoff 1 und Stoff 1 umgeben von Fluid 3	[J]

H_{132}	Hamaker Konstante zwischen Stoff 1 und Stoff 2 umgeben von Fluid 3	[J]
H_{22}	Hamaker Konstante zwischen Stoff 2 und Stoff 2	[J]
H_{23}	Hamaker Konstante zwischen Stoff 2 und Stoff 3	[J]
H_{33}	Hamaker Konstante zwischen Stoff 3 und Stoff 3	[J]
HH	Hertz'sche Härte	[-]
h_i	Abstand von der ausgemittelten Bezugslinie der Bezugsstrecke I	[m]
k_1	Proportionalitätskonstante im Rabinovich Modell	[-]
k	Boltzmann Konstante	[J/K]
k_P	Proportionalitätskonstante im modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich	[-]
L, L_3	Länge der Meßstrecke zwischen Position 1 und 2 im Kanal	[m]
L_1, L_2	Kontrollmeßstrecken zur Differenzdruckmessung	[m]
L_D	Gesamtlänge der Zustromdüse	[m]
l	Länge der Meßstrecke für die Rauheitsmessung	[m]
l_C	Länge der Blattfeder	[m]
M_i	Masse der Kugel i	[kg]
m_P	Masse der Partikels	[kg]
n	Konzentration der Ionensorte	[-]
n_{nachher}	Anzahl der Partikel pro Fläche nach dem Trennkraftversuch	[-]
n_{vorher}	Anzahl der Partikel pro Fläche vor dem Trennkraftversuch	[-]
n_Z	Drehzahl der Zentrifuge	[1/min]
P	Fluiddruck	[Pa]
p	Druck	[Pa]
p_1	Druck an der Position 1 des Kanals	[Pa]
p_2	Druck an der Position 2 des Kanals	[Pa]
p_{Kap}	Kapillardruck	[Pa]
p_{sat}	Sättigungsdruck	[Pa]
Q_3	Massen-Summenverteilung	[-]
q_1	Anzahl der Atome bzw. Moleküle pro Volumeneinheit	[-]
R	Allgemeine Gaskonstante	[J/kgK]
r	Radius der Rauheit	[m]
RÜ	Rückstand	[-]

r_1	Krümmung 1 des Flüssigkeitsmeniskus einer Kapillare	[m]
r_2	Krümmung 2 des Flüssigkeitsmeniskus einer Kapillare	[m]
r_3	Horizontale Projektion des Radius r der Rauheit	[m]
R_a	Mittenrauhwert	[m]
$r_{\text{Düse}}$	Radius der Zustromdüse	[m]
Re	Reynoldszahl	[-]
Re_{krit}	Kritische Reynoldszahl	[-]
R_q	root mean square average	[m]
r_z	Abstand Rotorachse der Zentrifuge zum Partikel	[m]
T	Absolute Temperatur	[K]
t	Dicke der Blattfeder	[m]
U_K	Kontaktpotential	[V]
U_{Kanal}	Umfang des Kanalquerschnitts	[m]
V	Gesamtvolumen des Fluides	[m ³]
V_{Kap}	Volumen der Kapillarflüssigkeit	[m ³]
V_m	Molares Volumen der Flüssigkeit	[m ³ /mol]
v_m	Mittlere Geschwindigkeit der Strömung im Kanal	[m/s]
V_P	Volumen des Partikles	[m ³]
w	Breite des Schenkels der Blattfeder	[m]
W_{11}	Adhäsionsarbeit zwischen Stoff 1 und 1	[J]
W_{12}	Adhäsionsarbeit zwischen Stoff 1 und 2	[J]
$W(a)$	Interaktionsenergie pro Flächeneinheit als Funktion von a	[J]
$W_{l,s}$	Adhäsionsarbeit zwischen Feststoff und Fluid	[J]
$W_{l,v}^d$	Adhäsionsarbeit zwischen Fluid und Vakuum	[J]
$W_{s,v}^d$	Adhäsionsarbeit zwischen Feststoff und Vakuum	[J]
x	Radius der Kapillare	[m]
x_D	Laufvariable zur Berechnung der Zustromdüse	[m]
y	Abstand zwischen ebener Platte und Oberfläche der Rauheit	[m]
z	Weg der Feder vom Partikelkontakt bis zum Abreißen	[m]
z_i	Wertigkeit der Ionen	[-]
\hat{z}^2	Mittlere quadratische Auslenkung des Cantilevers durch thermisch induzierte Fluktuation	[m ²]

Griechisches Alphabet

α	Winkel zwischen r und der Normale auf die Oberfläche	[°]
γ_{11}	Oberflächenenergie zwischen Stoff 1 und Stoff 1	[N/m]
γ^d	Disperser Anteil der Oberflächenenergie	[N/m]
$\gamma_{l,v}^d$	Disperser Anteil der Oberflächenenergie (liquid-vacuum)	[N/m]
$\gamma_{s,v}^d$	Disperser Anteil der Oberflächenenergie (solid-vacuum)	[N/m]
γ_l	Oberflächenspannung	[N/m]
$\gamma_{l,g}$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit (liquid-gas)	[N/m]
$\gamma_{l,s}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper (liquid-solid)	[N/m]
$\gamma_{l,v}$	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Vakuum (liquid-vacuum)	[N/m]
γ^p	Polarer Anteil der Oberflächenenergie	[N/m]
γ_s	Oberflächenenergie	[N/m]
$\gamma_{s,g}$	Oberflächenenergie des Festkörpers (solid-gas)	[N/m]
$\gamma_{s,v}$	Oberflächenenergie des Festkörpers (solid-vacuum)	[N/m]
Δp	Druckdifferenz zwischen Position 1 und 2	[Pa]
$\Delta \rho$	Dichtedifferenz	[kg/m ³]
ρ_{Glas}	Dichte der Glaskugeln	[kg/m ³]
ρ_{Hefe}	Dichte der Hefe	[kg/m ³]
ρ_{Luft}	Dichte der Luft	[kg/m ³]
ρ_{Wasser}	Dichte von Wasser	[kg/m ³]
δ	Dicke der diffusen Schicht	[m]
δ_0	Abstand zweier Oberflächen in Kontakt bei dichtester Kugelpackung	[m]
δ_{max}	Maximale Höhe der Kapillare	[m]
δ_s	Dicke der laminaren Unterschicht	[m]
ε	Dielektrizitätskonstante	[-]
$\varepsilon(i\xi)$	Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante	[-]
ε_0	Elektrische Feldkonstante	[C ² /Jm]
$\varepsilon_1(i\xi)$	Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des Stoffes 1	[-]

$\varepsilon_2(i\xi)$	Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des Stoffes 2	[-]
$\varepsilon_3(i\xi)$	Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des Stoffes 3	[-]
η	Dynamische Viskosität	[Pas]
θ	Winkel zwischen Flüssigkeit und Feststoff (Kontaktwinkel)	[°]
κ	Debye-Hückel-Parameter	[1/m]
λ_R	Rohrreibungszahl	[-]
ν	Poissonzahl	[-]
ν_0	Eigenresonanzfrequenz	[Hz]
ν_i	Resonanzfrequenz der Blattfeder bei angehängter Kugel i	[Hz]
ν_P	Kinematische Viskosität	[m ² /s]
ρ_{Fluid}	Dichte des Fluides	[kg/m ³]
ρ_P	Dichte des Partikels	[kg/m ³]
ζ	Zeta-Potential	[V]
τ_w	Wandschubspannung	[N/m ²]
Φ	Halber Zentriwinkel der Kapillare	[°]
Φ_G	Wechselwirkungsparameter nach Good	[°]
φ_1	Flächenladungsdichte des Stoffes 1	[1/m ²]
φ_2	Flächenladungsdichte des Stoffes 2	[1/m ²]
φ_{max}	Maximale Flächenladungsdichte	[1/m ²]
ψ_0	Nernst-Potential	[V]
ψ_s	Stern-Potential	[V]
ψ_i	Potential der inneren Helmholtzschicht	[V]
ω_Z	Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge	[1/s]
$\hbar \varpi$	Lifshitz Konstante	[J]
$\hbar \varpi_{11}$	Lifshitz Konstante zwischen Stoff 1 und Stoff 1	[J]
$\hbar \varpi_{12}$	Lifshitz Konstante zwischen Stoff 1 und Stoff 2	[J]
$\hbar \varpi_{132}$	Lifshitz Konstante zwischen Stoff 1 und Stoff 2 umgeben von Fluid 3	[J]
$\hbar \varpi_{22}$	Lifshitz Konstante zwischen Stoff 2 und Stoff 2	[J]
$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_w$	Geschwindigkeitsgradient der Strömung an der Wand	[m/s]

Abkürzungen

AFM	<u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope
ConA	<u>C</u> oncanavalin <u>A</u>
DLVO	<u>D</u> erjaguin, <u>L</u> andau, <u>V</u> erwey, <u>O</u> verbeek
DMT	<u>D</u> erjaguin- <u>M</u> uller- <u>T</u> oporov
EDC	1-[3-(<u>D</u> imethylamino)propyl]-3- <u>e</u> thyl <u>c</u> arbodiimid Methiodid
G	Glucan
JKR	<u>J</u> ohnson- <u>K</u> endall- <u>R</u> oberts
M	Mannan
MAK	Lehrstuhl für <u>M</u> aschinen- und <u>A</u> pparate <u>k</u> unde
NHS	<u>N</u> - <u>H</u> ydro <u>s</u> uccinimid
P	Phosphat
PCD	<u>P</u> article <u>C</u> harge <u>D</u> etector
PTFE	<u>P</u> oly <u>t</u> etra <u>f</u> luoro <u>e</u> thylen
REM	<u>R</u> astere <u>e</u> lektronen <u>m</u> ikroskop
rms	<u>r</u> oot <u>m</u> ean <u>s</u> quare average
S	Schwefel

1 Einleitung

1.1 Vorwort

Eine offizielle Statistik aus dem Jahre 1998 [111] zeigt die zusätzlich entstandenen Kosten für die Lebensmittelindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika von mehr als 30 Mrd. \$ durch Rückrufaktionen, Schadensersatzzahlungen und Umsatzeinbußen nach Infektionen von Lebensmitteln auf. Etwa ein Viertel dieser Kosten ist ursächlich auf mangelnde Hygiene und Reinigung der Anlagen zurückzuführen. Die Anzahl der nicht erfaßten Fälle wird auf etwa die gleiche Größenordnung geschätzt [111]. Unerwünschte Rückstände auf den Werkstoffoberflächen industrieller Anlagen, wie Feststoffpartikeln oder Mikroorganismen, führen zu den angeführten Problemen und den damit verbundenen Kosten. Für Europa liegen derzeit keine vergleichbaren Statistiken vor. Die Gesamtkosten durch vermeidbare Schäden aus mangelnder Reinigung werden aber ähnliche Größenordnungen erreichen. Durch das höhere Qualitätsbewusstsein des Verbrauchers sind nach Produktionspausen und bei Produktwechsel erhöhte Anforderungen an die Reinigung zu stellen, um Kontaminationen durch Rückstände zu vermeiden. Diese Forderung wird durch die zunehmende allergologische Empfindlichkeit der Bevölkerung beispielsweise bei der Produktion von nußhaltigen Lebensmitteln unterstützt.

Der folgende Ausspruch [15] stammt vom US-Amerikaner Bruce Barton (1886 - 1967). Der Ausspruch wurde vom Journalisten und Bestsellerautoren zwar im Zusammenhang mit seiner Forschung zur Steigerung und Optimierung des persönlichen Erfolges getätigt, beschreibt jedoch das Grundproblem der vorliegenden Arbeit sehr zutreffend.

„Wenn ich bedenke, welch riesige
Konsequenzen kleine Dinge haben ...,
bin ich versucht zu glauben ...,
daß es gar keine kleinen Dinge gibt.“
(Bruce Barton) [15]

1.2 Problemstellung

Obwohl die Reinigung in der Menschheitsgeschichte einen uralten Prozeß darstellt [3], sind die Zusammenhänge zwischen Produkt, Partikel sowie Mikroorganismus und zu reinigender Oberfläche wenig erforscht.

Im allgemeinen sollen Produkte im Lebensmittel-, Biotechnologie- und Pharmabereich eine hohe Produktqualität besonders die Produktsicherheit aufweisen. Dies kann neben geeigneter Auswahl der Rohstoffe und

Verarbeitungsverfahren durch Optimierung der Anlagenreinigbarkeit (hygienic design) sowie Reinigung der produktberührten Bauteile und Oberflächen geschehen. Die Reduzierung von Schmutz und Schadstoffpartikeln ist Basis zum Erreichen der gewünschten Ziele. Diese Partikeln oder Mikroorganismen von mit bloßem Auge nicht mehr sichtbarem Durchmesser von z.T. viel kleiner als 10 μm , können die von Barton [15] beschriebenen großen Auswirkungen hervorrufen. Die „optische Kleinheit“ darf also nicht über die möglicherweise immensen negativen Folgen derartiger Reste in Produktionsanlagen hinwegtäuschen. Es wäre demnach wünschenswert, die Anlagerung von Einzelzellen oder Einzelpartikeln zu verhindern, um eine mikrobiologische Kontamination zu vermeiden. Damit wird die Bildung von Biofilmen und Schmutzbelägen schon im Moment des ersten Partikelkontaktes mit geeigneten Mitteln unterdrückt [64]. Dieses Ziel ist bis heute nur bedingt erreicht worden. Deshalb kommt der Optimierung der Reinigbarkeit von Oberflächen entscheidende Bedeutung zu. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die zum Ablösen von Mikroorganismen und Partikeln nötigen Kräfte in Verbindung mit den verwendeten Oberflächenmaterialien, -rauheiten und Umgebungsmedien bestimmt werden. Somit könnte das Haftsystem Mikroorganismus bzw. Partikel und Oberfläche mit dem Ziel der Reduktion der Trennkraft optimiert werden. Es wird im Rahmen dieser Arbeit die „Modellverschmutzung“ Hefezelle oder Partikel auf einer Oberfläche als Mittelwert der gemessenen Trennkräfte charakterisiert. Es sind folgende Fragestellungen zu erörtern:

- 1) Wie kann die Haftkraft zwischen Mikroorganismus, Partikel und Oberfläche berechnet werden?
- 2) Ist die experimentelle Bestimmung der Trennkräfte mit dem Atomic Force Microscope (AFM), der Ultrazentrifuge und dem Strömungskanal machbar, reproduzierbar und vergleichbar?
- 3) Wie groß ist das Verhältnis aus Normal- und Tangentialkraft?
- 4) Sind die Berechnungen von idealen, theoretischen Systemen mit den realen, rauhen, inhomogenen Haftpartnern in Einklang zu bringen?
- 5) Kann eine optimale Oberflächenrauheit (Mikrorauheit) herausgearbeitet werden, die ein Anlagern von Mikroorganismen und Partikeln auf Oberflächen verhindert, reduziert oder zumindest einen besseren Reinigungserfolg nach erfolgter Anhaftung ermöglicht?

Zur Klärung dieser Fragen wurden die Meßmethoden zur Bestimmung der Trennkräfte auf den Anwendungsfall adaptiert sowie optimiert. Des weiteren sollen die Einflußfaktoren auf die Haftung ermittelt und untersucht werden. Spezielle Beachtung während der Versuche wurde dem Verhältnis von normal und tangential zur Oberfläche wirkenden Trennkräften gewidmet. Hiermit sollen Grundlagen geschaffen werden, die Reinigung von Oberflächen zu verbessern und die Produktqualität besonders jedoch die Produktsicherheit in Lebensmittelanlagen zu erhöhen.

2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Allgemeines zur Theorie der Haftkräfte

In der Natur kann grundsätzlich zwischen vier verschiedenen Arten von Kräften unterschieden werden. Die sogenannten „starken“ und „schwachen“ Kräfte wirken zwischen Protonen, Neutronen, Elektronen und anderen Partikeln in einem sehr geringen Abstand von kleiner 10^{-5} nm. Die beiden anderen Kräfte sind von weitaus größerer Reichweite. Es sind die aus dem täglichen Leben bekannten elektromagnetischen Kräfte und die Gewichtskraft [43].

Haftkräfte, die zu den interatomaren und intermolekularen Kräften gehören, spielen in verschiedenen Prozessen wie Agglomeration, Zerkleinerung, Feststofftransport, Abscheidung und bei der Reinigung eine entscheidende Rolle. Bild 2.1 zeigt ein Beispiel für die Größe der Haftkräfte zwischen Materialien. Die beiden aneinander haftenden Glaskugeln mit einem Durchmesser von etwa $20\ \mu\text{m}$ in der Mitte des Bildes stellen ein stabiles System in dieser Mikrowelt dar. In der Makrowelt könnte ein derartiges System nicht stabil existieren, da die Gewichtskraft des rechten Partikels über den Hebelarm zu einem „Umkippen“ führen würde.

Bei Partikeln mit einem Durchmesser größer als $100\ \mu\text{m}$ dominiert bei einer großen Dichtedifferenz zwischen Partikel und umgebendem Fluid die Gewichtskraft [91]. Reduziert sich der Durchmesser der Partikeln, nimmt der Einfluß der Gewichtskraft in der dritten Potenz des Partikeldurchmessers ab. Die Anziehungskräfte zwischen den Stoffen nehmen bei geringen Abständen in der ersten bis zweiten Potenz des Partikeldurchmessers zu. So hat beispielsweise ein Partikel mit $1\ \mu\text{m}$ Durchmesser eine um 10^6 höhere Anziehungskraft als die Gewichtskraft des Partikels [92]. Dadurch ist es möglich, ein Haftsystem wie in Bild 2.1 im langzeitstabilen Zustand zu halten. Welche Kraftanteile nun die Haftkraft beeinflussen, wird im Folgenden beschrieben.

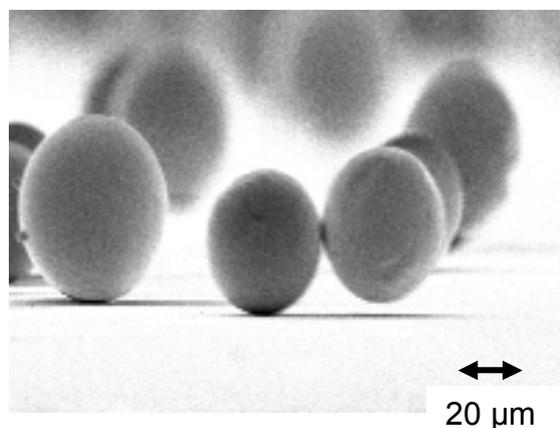


Bild 2.1 Dimension der Haftkräfte zwischen zwei Glaskugeln

Die Haftkräfte zwischen Feststoffen in gasförmiger Umgebung können nach SCHUBERT [102] in Bindemechanismen mit und ohne Materialbrücke eingeteilt werden. Handelt es sich um in Flüssigkeiten suspendierte Stoffe, sind teilweise andere Wechselwirkungen zu berücksichtigen [48, 102]. Zu den Bindemechanismen mit Materialbrücke zählen Sintervorgänge, das Erhärten von kristallisch gelösten Stoffen im Kontaktbereich, Flüssigkeitsbrücken und Kapillarflüssigkeit. Ohne Materialbrücke kommen van der Waals, elektrostatische Kräfte und formschlüssige Verbindungen (v.a. bei faserförmigen Stoffen) in Betracht. Die Zusammenstellung dieser Einteilung ist Bild 2.2 zu entnehmen [102].

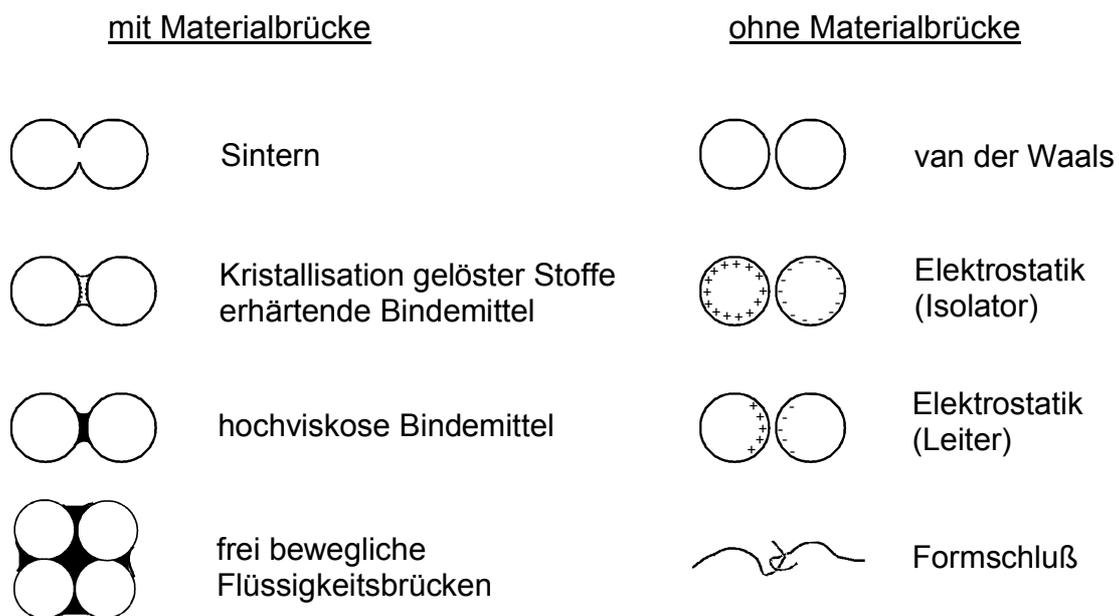


Bild 2.2 Bindemechanismen zwischen Stoffen mit und ohne Materialbrücke in gasförmiger Umgebung [102]

Die Haftkräfte können nach KRUPP [53] auch in Bezug auf ihre Reichweite in drei Klassen eingeteilt werden. Zur Klasse I gehören die sogenannten „Long Range Forces“, wie die van der Waals Kräfte und die elektrostatischen Kräfte. Diese Kräfte wirken nicht nur im Kontaktbereich zweier Materialien sondern haben durch ihre Stärke und Reichweite auch entscheidenden Einfluß auf die Gesamthaftkraft außerhalb des wirklichen Kontaktbereiches. In der Klasse II werden die „Short Range Forces“, zu denen verschiedene chemische Bindungskräfte und Wasserstoffbrückenbindungen gehören, zusammengefasst. Die Klasse III beinhaltet Kräfte in Folge von Reaktionen zwischen den Grenzflächen. Dies sind Sintervorgänge, Kondensation und Diffusion. Die Klassen I und III, beschreiben die Anhaftung. Mit diesen Klassen kann die Adhäsionskinetik und die daraus resultierende Adhäsionsfläche als Funktion der Zeit vorher bestimmt werden. Klasse II hingegen kann erst zum Tragen kommen, wenn sich bereits eine Adhäsionsfläche aufgrund der Kräfte aus Klasse I und III ausgebildet hat [53]. Im Rahmen dieser Arbeit wird speziell auf die Kräfte der Klasse I eingegangen.

Grundsätzlich können verschiedenste Haftsyste­me in Betracht kommen. Bild 2.3 zeigt drei Sonderfälle: das Platte-Platte-Modell (a), das Kugel-Kugel-Modell (b) und das Kugel-Platte-Modell (c). Letzteres beschreibt das Haftsyste­m Mikroorganismus bzw. Partikel auf einer Oberfläche am besten. Deshalb wird im Folgenden ausschließlich auf Basis dieser Vorstellung gearbeitet.

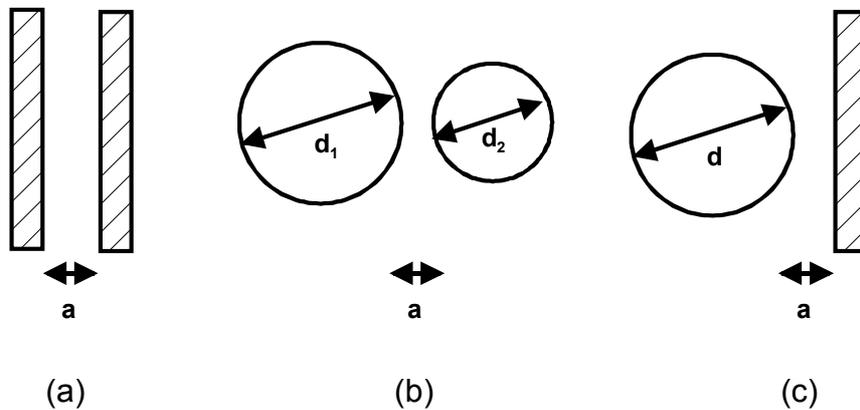


Bild 2.3 Vergleich der unterschiedlichen Haftkraftsysteme:
(a) Platte-Platte, (b) Kugel-Kugel, (c) Kugel-Platte

Prinzipiell läuft die Anhaftung von Partikeln an Oberflächen (Adhäsionskinetik) in Anlehnung an [53] immer nach dem gleichen Schema ab:

- 1) Annäherung des Partikels an die Oberfläche durch z.B. „Long Range Forces“.
- 2) Erster Kontakt von Partikel und Oberfläche im atomaren Bereich.
- 3) Kräfte zwischen den Haftpartnern bringen das Partikel v.a. bei rauen Oberflächen in eine Lage, die mehr Kontaktpunkte aufweist und somit stabiler ist.
- 4) Durch intermolekulare Kräfte im Kontaktbereich steigt die Kontaktfläche. Dies geschieht solange, bis die Haftkräfte und die Widerstandskräfte gegen die Deformation in einem Gleichgewicht sind. Durch elastische und / oder inelastische Verformung des Partikels und der Oberfläche bildet sich eine Kontaktfläche definierter Größe aus.

Zur Berechnung der Haftkräfte müssen stark vereinfachte Modelle herangezogen werden, da das Energiespektrum der Oberflächen meist unbekannt ist und diese Vorgänge in starkem Maße von Oberflächenverunreinigungen sowie durch Adsorption von Fremdstoffen beeinflusst werden [43, 100].

Aus der Literatur ist ersichtlich, daß bei einem Haftsyste­m Kugel-Platte, das dem System Mikroorganismus bzw. Partikel – Testoberfläche entspricht, hauptsächlich die intermolekularen Kräfte (van der Waals Kraft, elektrostatische Kraft und Kapillarkraft) Berücksichtigung finden müssen. Weitere Kräfte, speziell die Auftriebs- und Gewichtskraft, sind zu vernachlässigen [43, 53, 68]. Um über die Haftkräfte realer,

verformbarer Partikel und Oberflächen eine Aussage treffen zu können, werden zuerst die Prinzipien der Haftkräfte am idealen System erläutert.

2.2 Grundlagen der Haftung ideal glatter, starrer Partikel

2.2.1 Theorie der van der Waals Kraft

Wenn Atome bzw. Moleküle aufeinander wirken, sind immer van der Waals Haftkräfte vorhanden [58]. Die intermolekulare Anziehung von Atomen bzw. Molekülen wird durch intramolekulare Vorgänge bewirkt. Ein Atom kann als ein Aufenthaltswahrscheinlichkeitsraum des Atomkerns und der Elektronen gesehen werden. Nur wenn der Schwerpunkt des Atomkerns exakt mit dem Schwerpunkt der Elektronenhülle übereinstimmen würde, wäre das Atom neutral. In der Quantentheorie sind jedoch exakte Orte nicht definiert (Heisenberg'sche Unschärferelation). Ein Atom ist deshalb nur im Gedankenexperiment neutral. Real handelt es sich um einen fluktuierenden Dipol [43]. Durch die Ausbildung dieses zeitlich veränderlichen Dipols kommt es bei genügend kleinem Abstand zu einer Anziehung zweier benachbarter Teilchen. Ist die van der Waals Kraft groß genug, haften die Partikeln. Die Größe der van der Waals Haftkraft wird durch die Materialien der Haftpartner, den Partikeldurchmesser, den Abstand Partikel-Oberfläche und das Zwischenmedium bestimmt. Zur Berechnung der van der Waals Kraft gibt es zwei grundlegende theoretische Ansätze: die mikroskopische Theorie nach Hamaker und die makroskopische Theorie nach Lifshitz [102, 120, 121].

2.2.1.1 Mikroskopische Theorie nach Hamaker

Nach der mikroskopischen Theorie von Hamaker [30] werden die Wechselwirkungen der einzelnen Atome und Moleküle betrachtet und über alle in den Haftpartnern enthaltenen Teilchen summiert. Dabei wird angenommen, daß die Wechselwirkungen additiv sind und sich gegenseitig nicht beeinflussen.

Die Größe der van der Waals Kraft F_{vdW} für die Modellkombination Kugel-Platte berechnet sich nach Gleichung (2.1):

$$F_{\text{vdW}} = \frac{H \cdot d}{12 \cdot a^2} \quad (2.1)$$

wobei H die Hamaker Konstante, a der „Adhäsionsabstand“ und d der Kugeldurchmesser ist. Sie ist gültig für $a \ll d$ [6, 47, 121]. Im Falle der Haftung, also des Berührens von Partikel und Oberfläche, würde sich der Abstand a dem Wert null annähern und die berechenbare Haftkraft würde gegen den Wert unendlich laufen. Die Partikeln sind demnach rechnerisch nicht mehr von der Oberfläche abzutrennen. Dies widerspricht den Beobachtungen. Deshalb wurde ein Grenzwert für a eingeführt, der als Anpassungsparameter gewertet werden kann. Dieser liegt im Bereich von einer Atomgröße und wurde von ISRAELACHVILI [43] und KRUPP [53]

abgeschätzt. In dieser Arbeit wird mit einem Anpassungsparameter a_0 von 4 Å bzw. 0,4 nm gerechnet [53, 68].

Die Hamaker Konstante H_{11} zwischen zwei gleichartigen Stoffen, wird durch molekulare Eigenschaften der beteiligten Haftpartner, wie der Anzahl ihrer Atome bzw. Moleküle pro Volumeneinheit q_1 und deren frequenzabhängiger Polarisierbarkeit, die durch die Interaktionskonstante C beschrieben wird, nach Gleichung (2.2) bestimmt [43].

$$H_{11} = \pi^2 \cdot C \cdot q_1 \cdot q_1 \quad (2.2)$$

Die frequenzabhängige Polarisierbarkeit der meisten Atome ist jedoch nicht bekannt. Deshalb kann die Hamaker Konstante nur schwer bestimmt werden. Aufgrund der verschiedenen Berechnungs- und Meßmethoden sind die bis um den Faktor 100 unterschiedlichen Werte in der Literatur zu erklären [120, 121]. Die Zusammensetzung und Art der Materialien (z.B. reines Eisen oder Legierung) sind ebenfalls ein Grund für die Differenzen.

Wird die Interaktion zweier Körper unterschiedlichen Materials 1 und 2 in Vakuum betrachtet, berechnet sich die Hamaker Konstante H_{12} der Kombination aus den Hamaker Konstanten der einzelnen Materialien H_{11} und H_{22} nach Gleichung (2.3) [43].

$$H_{12} = \sqrt{H_{11} \cdot H_{22}} \quad (2.3)$$

Ist das Haftsystem aus Feststoff 1 von einem Fluid 3 umgeben, berechnet sich die Hamaker Konstante H_{131} mit Gleichung (2.4) [43].

$$H_{131} = H_{11} + H_{33} - 2 \cdot H_{13} = (\sqrt{H_{11}} - \sqrt{H_{33}})^2 \quad (2.4)$$

Tabelle 2.1 zeigt berechnete Minimal- und Maximalwerte der Hamaker Konstante verschiedener Materialien in wässriger Lösung [121].

Tabelle 2.1 Minimal- und Maximalwerte der Hamaker Konstante H_{131} für unterschiedliche Materialien in wässriger Umgebung [121]

Material	$H_{131\min}$ [10^{-20} J]	$H_{131\max}$ [10^{-20} J]
Polystyrol	0,1	11,0
Metalle	0,5	31,0
Kohlenstoff	1,0	60,0
Siliziumoxid	0,2	1,7

Sind zwei Feststoffe 1 und 2 in Kontakt und von einem Fluid 3 umgeben, gilt nach Gleichung (2.5) [43] für die Hamaker Konstante H_{132} :

$$H_{132} = H_{12} + H_{33} - H_{13} - H_{23} = (\sqrt{H_{11}} - \sqrt{H_{33}}) \cdot (\sqrt{H_{22}} - \sqrt{H_{33}}). \quad (2.5)$$

Die van der Waals Kraft ist meist eine Anziehungskraft. H_{132} kann aber auch negativ werden, wenn $H_{11} < H_{33} < H_{22}$ oder $H_{11} > H_{33} > H_{22}$ ist. Hierdurch wird im Spezialfall eine Abstoßung des Partikels von der Oberfläche bewirkt [68, 117].

Durch Suspendierung von Partikeln in Wasser wird die Haftkraft um etwa einen Faktor von 10 reduziert [42, 68, 100]. Diesen haben schon die alten Ägypter genutzt. Durch Reinigen der Kleidung in Wasser ist schnellerer und leichter Reinigungserfolg im Vergleich zu Reinigung in Luft zu erzielen [3].

Die durch den niederländischen Physiker van der Waals aufgestellte Theorie konnte im Jahre 1873 erklären, warum reale Gase nicht dem idealen Gasgesetz genügen [43]. Den Zusammenhang für reale Gase und Flüssigkeiten zeigt Gleichung (2.6).

$$\left(P + \frac{a_{\text{vdW}}}{V^2}\right) \cdot (V - b_{\text{vdW}}) = R \cdot T \quad (2.6)$$

Vom Gesamtvolumen V des Fluids wird das Eigenvolumen b_{vdW} der Atome und Moleküle subtrahiert und zum Fluiddruck P wird der Term a_{vdW}/V^2 addiert, um den Druck durch die intermolekularen Kräfte, die van der Waals Haftkräfte, zu beschreiben. Kurios ist, daß zum Zeitpunkt der Publikation von van der Waals die Existenz von Molekülen noch keineswegs wissenschaftlich anerkannt war. Dieser grundlegenden Darstellung folgten aufgrund der Erkenntnis, daß die intermolekularen Kräfte kein einfaches Grundproblem darstellen, einige semiempirische Annäherungen, die zu weiteren Optimierungen der Gleichung führten [43].

2.2.1.2 Makroskopische Theorie nach Lifshitz

Die mikroskopische Theorie nach Hamaker basiert auf der Annahme der Additivität der Wechselwirkungen der einzelnen Atome. Durch einfache paarweise Addition der Wechselwirkungen zwischen den Atomen wird die gegenseitige Wechselwirkung benachbarter Atome vernachlässigt. Die „effektive“ Polarisierbarkeit eines Atoms ändert sich jedoch, wenn es von einem anderen Atom umgeben wird.

Die makroskopische Theorie nach Lifshitz [56] berücksichtigt die atomare Struktur nicht. Hier werden die Kräfte zwischen den Körpern auf meßbare Feststoffeigenschaften wie z.B. die Dielektrizitätskonstante zurückgeführt [68, 69, 121].

Die Berechnungen gehen von den optischen Eigenschaften der wechselwirkenden Körper aus. Bei der makroskopischen Theorie werden die van der Waals Kräfte aus dem imaginären Teil der komplexen frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante bestimmt. Für das Kugel-Platte-Modell gilt Gleichung (2.7).

$$F_{\text{Lifshitz}} = \frac{\hbar \varpi \cdot d}{16 \cdot \pi \cdot a^2} \quad (2.7)$$

Hier ist $\hbar \varpi$ die Lifshitz Konstante, a der „Adhäsionsabstand“ und d der Kugeldurchmesser. Der „Mindestabstand“ bei Berührung zwischen den Haftpartnern muß auch hier etwa eine atomare Dimension (Anpassungsparameter für $a_0 \geq 0,4$ nm) sein [26].

Die Lifshitz Konstante $\hbar \varpi$ für ein System aus zwei Feststoffen 1 und 2, die von einem Fluid 3 umgeben sind, berechnet sich näherungsweise nach [90] aus den Dielektrizitätskonstanten der beiden Haftpartner ε_1 und ε_2 und der Dielektrizitätskonstante des Fluides ε_3 durch Integration über die imaginäre Frequenz ξ mit Gleichung (2.8).

$$\hbar \varpi_{132} = \hbar \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)}{\varepsilon_1(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)} \cdot \frac{\varepsilon_2(i\xi) - \varepsilon_3(i\xi)}{\varepsilon_2(i\xi) + \varepsilon_3(i\xi)} \cdot d(i\xi) \quad (2.8)$$

Im Vakuum ist ε_3 gleich 1, in Luft kann $\varepsilon_3 \approx 1$ angenähert werden [90, 120]. Die numerische Auswertung des van der Waals Integrals ist prinzipiell möglich. Für viele Materialien ist der Verlauf der dielektrischen Materialeigenschaften jedoch noch nicht vermessen worden. Die frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(i\xi)$ können für den Grenzfall großer Abstände im Vergleich zur Wellenlänge durch die statische Dielektrizitätskonstante ersetzt werden.

Den größten Anteil zur mittleren frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante ϖ beinhaltet die Absorption von Ultraviolettlicht durch das Material. Gleichung (2.8) ist nach Untersuchungen von KRUPP [53] unabhängig von der Geometrie der Haftpartner. KRUPP [53] zeigte, daß für Kombinationen aus Haftpartnern zweier unterschiedlicher Materialien 1 und 2 bei einem akzeptablen Fehler von etwa 5 % über die Gleichung (2.9) in eine für beide Materialien gemeinsame Lifshitz Konstante $\hbar \varpi_{12}$ berechnet werden kann.

$$\hbar \varpi_{12} = \sqrt{\hbar \varpi_{11} \cdot \hbar \varpi_{22}} \quad (2.9)$$

Die Hamaker Konstante H steht zu der Lifshitz Konstante $\hbar \varpi$ über Gleichung (2.10) in folgender Beziehung [53, 121]:

$$\hbar \varpi = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot H \quad (2.10)$$

2.2.1.3 Oberflächen- und Grenzflächenenergie

Eine relativ einfache und dennoch genaue Methode ist die Bestimmung der Hamaker Konstante über die Oberflächenenergie des Stoffes. Die Adhäsionsarbeit übt einen maßgeblichen Einfluß auf einen Feststoff-Feststoff-Kontakt aus. Unter Adhäsionsarbeit pro Fläche W_{12} (Bild 2.4) wird die Energie verstanden, die benötigt wird, um zwei miteinander verbundene Flächen unterschiedlichen Materials 1 und 2 im Vakuum vom Kontakt aus ins Unendliche zu trennen. Sind zwei Oberflächen identischen Materials beteiligt, wird die Adhäsionsarbeit analog mit W_{11} bezeichnet.

Die Oberflächenenergie γ_s ist die nötige Energie, um die Oberfläche eines Stoffes um eine Flächeneinheit zu vergrößern. Um eine neue Oberfläche mit einer Flächeneinheit zu bilden, müssen zwei halbe Flächeneinheiten vom Kontakt aus ins Unendliche getrennt werden, so daß unter Vernachlässigung von Relaxation der Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie γ_{12} und Adhäsionsarbeit pro Fläche W_{12} wie in Gleichung (2.11) beschrieben werden kann [71]:

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2} \cdot W_{12} \quad (2.11)$$

Die Oberflächenenergie γ_s von Feststoffen wird üblicherweise in $[\text{J}/\text{m}^2]$, die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten γ_l in $[\text{N}/\text{m}]$ angegeben.

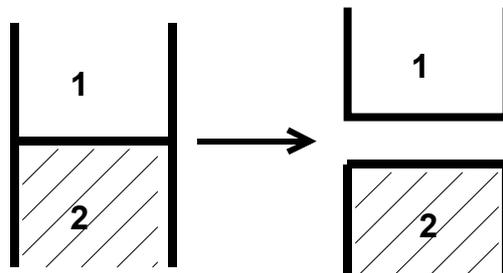


Bild 2.4 Definition von Adhäsionsarbeit

Die direkte Bestimmung der Adhäsionsarbeit oder Oberflächenenergie eines Festkörpers ist praktisch nicht möglich. Deshalb wird die Oberflächenenergie indirekt bestimmt, z.B. mit Kontaktwinkelmessungen [29, 54, 100]. Mit dieser Methode wird im statischen System eine Flüssigkeit mit genau definierten Eigenschaften auf die zu untersuchende Oberfläche gelegt, der Winkel θ zwischen Flüssigkeitstropfen und Oberfläche optisch vermessen (vgl. Bild 2.5) und unter Berücksichtigung bekannter Stoffdaten die Oberflächenenergie errechnet. Die Tropfenform gibt die herrschenden Verhältnisse der Grenz- und Oberflächenspannungen an der Dreiphasengrenzlinie wieder [113]. Über die Young-Gleichung (2.12)

$$\gamma_{s,g} - \gamma_{l,s} = \gamma_{l,g} \cos \theta \quad (2.12)$$

kann der gemessene Kontaktwinkel θ mit den Parametern:

$\gamma_{s,g}$ = Oberflächenenergie des Festkörpers (solid-gas),

$\gamma_{l,s}$ = Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper (liquid-solid),

$\gamma_{l,g}$ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit (liquid-gas)

in Zusammenhang gebracht werden. Somit kann indirekt die Oberflächenenergie fester Körper gemessen werden. Vernachlässigt wird hierbei die vom Material „aufzunehmende“ Kraft senkrecht zur Grenzfläche.

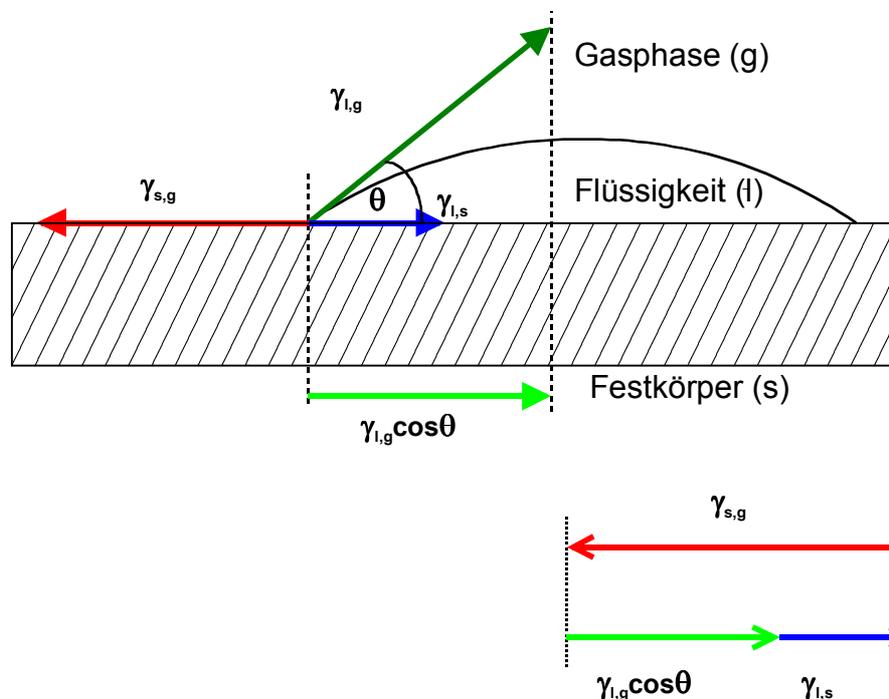


Bild 2.5 Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche [113]

Aus der Young-Gleichung kann die Oberflächenenergie des Feststoffes jedoch nur mit weiteren Annahmen errechnet werden. Neben dem Winkel θ ist auch die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper $\gamma_{l,s}$ eine Unbekannte. Näherungsformeln von Owens-Wendt, Wu, Schultz oder Zisman sowie erweiterte Theorien, wie „Extended Fowkes“ oder „Equation of State“ machen die Errechnung der Oberflächenenergie durch Messung des Kontaktwinkels bei definierter Testflüssigkeit möglich. Ausgangspunkt aller Berechnungen der Oberflächenenergie ist dabei stets die Young-Duprésche-Gleichung für das Kräftegleichgewicht am Dreiphasenpunkt zwischen Flüssigkeit, Festkörper und Gas [54].

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie aus Kontaktwinkeln sind für die meisten Theorien Kontaktwinkelmessungen mit mindestens 2 unterschiedlichen Flüssigkeiten

durchzuführen. Die „Equation of State“ Theorie hingegen liefert Werte für die freie Oberflächenenergie eines Festkörpers mit nur einer Meßflüssigkeit aus Kontaktwinkelmessungen.

Es existieren viele Herleitungen [54], die alle im Wesentlichen zum selben Ergebnis gelangen. Der nachfolgenden Herleitung einer Gleichung für die „Equation of State“ Theorie liegt der sogenannte Wechselwirkungsparameter nach Good zugrunde. Die Theorie basiert auf der für die Kontaktwinkelbildung im Vakuum (Index v) aufgestellten Gleichungen nach Young (2.12) und Dupré (2.13).

Die Adhäsionsarbeit $W_{l,s}$ muß dabei die zur Bildung zweier neuer Oberflächen nötigen Energien $\gamma_{s,v}$ und $\gamma_{l,v}$ kompensieren. Sie wird jedoch durch die resultierende Grenzflächenenergie $\gamma_{l,s}$ der Einzeloberflächen verringert (Gleichung (2.13)). Dieser Zusammenhang wird als Dupré-Gleichung bezeichnet.

$$W_{l,s} = \gamma_{s,v} + \gamma_{l,v} - \gamma_{l,s} \quad (2.13)$$

Die gesamte Oberflächenenergie γ eines Materials setzt sich aus einem polaren Anteil γ^p , der z.B. von Wasserstoffbrückenbindungen herrührt, und einem dispersen Anteil γ^d über die Gleichung (2.14) zusammen.

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (2.14)$$

Unter der Annahme, daß wesentlich die Dispersionskräfte an der Interaktion der beiden Medien beteiligt sind, kann die Oberflächenenergie $W_{l,s}$ durch die dispersen Anteile der beiden Medien $\gamma_{s,v}^d$ und $\gamma_{l,v}^d$ angenähert werden (Gleichung (2.15)).

$$W_{l,s} \approx \sqrt{W_{s,v}^d \cdot W_{l,v}^d} \approx 2 \cdot \sqrt{\gamma_{s,v}^d \cdot \gamma_{l,v}^d} \quad (2.15)$$

Der Wechselwirkungsparameter nach Good Φ_G , welcher die jeweiligen Anteile der Dispersionskräfte an der Oberflächenspannung berücksichtigt, wird eingeführt und somit die Gleichung erweitert und in folgende Form überführt:

$$W_{l,s} \approx 2 \cdot \Phi_G \cdot \sqrt{\gamma_{s,v} \cdot \gamma_{l,v}} \quad (2.16)$$

Wird diese Gleichung in die Dupré-Gleichung eingesetzt, ergibt sich die Gleichung (2.17) [54].

$$\gamma_{l,s} = \gamma_{s,v} + \gamma_{l,v} - 2 \cdot \Phi_G \cdot \sqrt{\gamma_{s,v} \cdot \gamma_{l,v}} \quad (2.17)$$

ZISMAN und Mitarbeiter [54] führten Kontaktwinkelmessungen durch. Demnach ist es näherungsweise ausreichend, den Wechselwirkungsparameter nach Good durch empirisch ermittelte konstante Werte zu ersetzen. Es gilt die Zahlenwertgleichung (2.18).

$$\gamma_{l,s} = \frac{(\sqrt{\gamma_{l,v}} - \sqrt{\gamma_{s,v}})^2}{1 - 0,015 \frac{\text{m}^2}{\text{mJ}} \cdot \sqrt{\gamma_{l,v}} \cdot \gamma_{s,v}} \quad (2.18)$$

Die Kombination der Gleichung (2.18) mit der Gleichung (2.12) nach Young ergibt Gleichung (2.19). Mit ihr kann näherungsweise auf Basis des gemessenen Kontaktwinkels und der bekannten Flüssigkeitsparameter die Oberflächenenergie $\gamma_{s,v}$ durch Auflösen ermittelt werden.

$$\cos \theta = \frac{\left(0,015 \frac{\text{m}^2}{\text{mJ}} \cdot \gamma_{s,v} - 2\right) \sqrt{\gamma_{s,v}} \cdot \gamma_{l,v} + \gamma_{l,v}}{\gamma_{l,v} \cdot \left(0,015 \frac{\text{m}^2}{\text{mJ}} \cdot \sqrt{\gamma_{s,v}} \cdot \gamma_{l,v} - 1\right)} \quad (2.19)$$

Die Grenzflächenenergien gegenüber Vakuum $\gamma_{s,v}$ und $\gamma_{l,v}$ werden gleich den Oberflächenenergien γ_s und γ_l gesetzt, da Adsorptionsprozesse an den Grenzflächen fest/gasförmig und flüssig/gasförmig einen geringen Anteil an der Oberflächenenergie haben. Hieraus ergibt sich die „Equation of State“ Theorie zur Ermittlung des Randwinkels (Gleichung (2.20)).

$$\cos \theta = \frac{\left(0,015 \frac{\text{m}^2}{\text{mJ}} \cdot \gamma_s - 2\right) \sqrt{\gamma_s} \cdot \gamma_l + \gamma_l}{\gamma_l \cdot \left(0,015 \frac{\text{m}^2}{\text{mJ}} \cdot \sqrt{\gamma_s} \cdot \gamma_l - 1\right)} \quad (2.20)$$

In die Zahlenwertgleichungen (2.18) - (2.20) sind die Oberflächenenergien in $[\text{mJ}/\text{m}^2]$ einzusetzen. Unter Idealbedingungen, d.h. unter der Annahme, daß keine Energieverluste auftreten, ist die zu verrichtende Adhäsionsarbeit zum Trennen zweier Feststoffoberflächen genauso groß wie die freigesetzte Energie, wenn zwei Körper in Kontakt gebracht werden. Daher ist es möglich Trennungs- und Haftkräfte anzunähern.

Die Oberflächenenergie wird durch intermolekulare Kräfte zwischen zwei Oberflächen bestimmt. Die Hamaker Konstante kann daraus berechnet werden. Zur Bestimmung der Interaktionsenergie zweier Oberflächen werden die Wechselwirkungen der einzelnen Teilchen betrachtet und über alle in den Oberflächen enthaltenen Teilchen summiert. Werden auf diese Weise zwei unendliche weit ausgedehnte Oberflächen betrachtet, wird auch die Interaktionsenergie der beiden Oberflächen unendlich. Um die Wechselwirkungen realer, in endlichem Abstand voneinander entfernter Oberflächen berechnen zu können, wird die Interaktionsenergie pro Flächeneinheit $W(a)$ nach Gleichung (2.21) bestimmt.

$$W(a) = \frac{\pi \cdot C \cdot q_1 \cdot q_2}{12 \cdot a^2} \quad (2.21)$$

C ist hierbei die Interaktionskonstante, q_1 die Anzahldichte an Teilchen und a der Abstand zwischen den Oberflächen. Für zwei Oberflächen im Kontakt ($a = \delta_0$) ergibt sich mit der Definition nach Gleichung (2.22) die Hamaker Konstante H.

$$W_{l,s} = \frac{H}{12 \cdot \pi \cdot \delta_0^2} = 2 \cdot \gamma_s \quad (2.22)$$

Unter der Annahme, daß Atome und Moleküle von Feststoffen in dichtester Kugelpackung vorliegen, kann für den Abstand δ_0 , der zwischen den Teilchen besteht, mit einem Wert von $\delta_0 \approx a_0 / 2,5$ gerechnet werden, so daß nach [43] näherungsweise der Zusammenhang von Hamaker Konstante und Oberflächenenergie γ_s durch Gleichung (2.23) aufgestellt werden kann. a_0 ist wiederum der Anpassungsparameter für Mindestabstand bei Berührung (0,4 nm).

$$H \approx \gamma_s \cdot 24 \cdot \pi \cdot (0,165 \text{ nm})^2 \approx \gamma_s \cdot 2,053 \cdot 10^{-18} \cdot \text{m}^2 \quad (2.23)$$

Tabelle 2.2 zeigt den Zusammenhang der nach Gleichung (2.23) berechneten und der experimentell bei 20 °C gemessenen Oberflächenenergien.

Tabelle 2.2 Vergleich berechneter und gemessener Oberflächenenergien [128]

Material in steigender Reihenfolge der Dielektrizitätskonstante (ϵ)	Theoretisch berechnete Hamaker Konstante [10^{-20} J]	Oberflächenenergie γ_s [mJ/m ²]	
		Berechnet mit $H / 24 \cdot \pi \cdot \delta_0^2 = \gamma_s$ ($\delta_0 = 0,165$ nm)	Experimentell (bei 20 °C)
PTFE (2,1)	3,8	18,5	18,3
Benzen (2,3)	5,0	24,4	28,8
Aceton (21)	4,1	20,0	23,7
Ethanol (26)	4,2	20,5	22,8
Glycol (37)	5,6	28,0	48,0
Wasser (80)	3,7	18,0	73,0

Die erste Spalte der Tabelle ist nach Materialien mit aufsteigender Dielektrizitätskonstante geordnet. Im Bereich kleiner Dielektrizitätskonstante stimmen die Werte gut überein. Bei hohen Werten, wie z.B. bei hochpolaren Flüssigkeiten Glycol und Wasser, sind deutliche Unterschiede festzustellen.

Oberflächen sind in zwei Kategorien aufgeteilt: Oberflächen mit hoher Energie und solche mit niedriger Energie [128]. Zur ersten Kategorie gehören u.a. Metalle. Die Bandbreite der Oberflächenenergie liegt im Bereich 200-5000 mJ/m². Zur zweiten

Kategorie gehören u.a. organische Polymere, sogenannte Niedrigenergieoberflächen wie PTFE oder Wasser. Ihre Oberflächenenergien liegen unter 100 mJ/m^2 . Tabelle 2.3 zeigt Oberflächenenergien einiger hochenergetischer Elemente. Die Materialien wurden hierbei bei sehr hohen Temperaturen untersucht, um vollkommene Abwesenheit von Wasser zu erreichen. Zudem sind die Materialien über den Schmelzpunkt erhitzt worden. Sie werden als „Flüssigkeiten“ unter verschiedenen Temperaturen vermessen.

Tabelle 2.3 Oberflächenenergien von hochenergetischen Oberflächen [128]

Material (Schmelzpunkt)	Temperatur [°C]	Oberflächenspannung [mJ/m^2]
Aluminium (660 °C)	660	873
	1600	725
Eisen (1535 °C)	1535	1760
	2000	1597
Quecksilber (-39 °C)	20	484
	25	484
	50	479
	75	475
Silicon (1410 °C)	1450	725
Titan (1660 °C)	1660	1650
	1680	1582

Sind die Oberflächen der normalen Umgebung ausgesetzt, reduziert sich deren Oberflächenenergie merklich [55]. Hochenergetische Oberflächen neigen dazu, Wasser aus der Luft oder organische Materialien schnell aus ihrer Umgebung zu adsorbieren. Sie werden somit zu Oberflächen mit niedrigerer Energie [128]. Bei Kontaktwinkelmessungen wird der „effektive“ Winkel zwischen der Meßflüssigkeit und diesem Film, also nicht zwischen der Meßflüssigkeit und der reinen Oberfläche gemessen. Die Werte für die Oberflächenenergie sind dadurch bis um den Faktor 100 geringer. Eine signifikante Wasserdampfsorptionsschicht kann sich schon ab einer relativen Luftfeuchte von etwa 0,6 % ausbilden [128].

Aufgrund dieser Tatsache weisen alle hochenergetischen Oberflächen unter Umgebungsbedingungen nahezu die selben Oberflächenenergien auf. Die Oberflächenenergien bei 20 °C liegen durch Verunreinigungen materialunabhängig in 95 % relativer Luftfeuchte bei etwa 36 mJ/m^2 und in 0,6 % relativer Luftfeuchte um 45 mJ/m^2 [128].

2.2.2 Berechnung der elektrostatischen Kraft

Die elektrostatischen Kräfte lassen sich in zwei Phänomene aufteilen: Wechselwirkung durch Elektronenaustrittsarbeit und Wechselwirkung durch Oberflächenadsorption.

2.2.2.1 Grundlagen der Elektronenaustrittsarbeit

Materialien der beiden Kontaktpartner (Isolatoren oder Leiter) weisen jeweils eine materialspezifische Elektronenaustrittsarbeit auf [44]. Elektronenaustrittsarbeit ist als die Arbeit definiert, die benötigt wird, um ein Elektron von der Oberfläche ins Unendliche zu transportieren. Ist die Austrittsarbeit klein, ist eine leichte Elektronenabgabe möglich. Wurde ein Elektron herausgelöst, ist es für ein weiteres Elektron schwerer, das Material zu verlassen. Durch die entstehende gegenpolige Ladung kommt es zu einer Anziehung. Das sogenannte Kontaktpotential U_K ist ein Maß für die Elektronenaustrittsarbeit der Festkörper [102]. Da sich bei elektrischen Leitern die Ladungen im Kontaktbereich konzentrieren, ist die elektrostatische Wechselwirkung größer als bei Isolatoren. Für Abstände $a < d$ berechnet sich die elektrostatische Kraft für elektrische Leiter $F_{el,L}$ mit Gleichung (2.24):

$$F_{el,L} = \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot U_K^2 \cdot \frac{d}{2 \cdot a} \quad (2.24)$$

wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante, ε die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den Haftpartnern, d der Durchmesser des Partikels bzw. das harmonische Mittel bei verschiedenen großen Partikeln und a der Abstand des Partikels vom Haftpartner ist. Für U_K wird häufig mit Werten zwischen 0,05 V und 0,5 V gerechnet. Für Abstände $a \gg d$ fallen die Anziehungskräfte mit zunehmendem Abstand ab, da keine Ladungsverschiebungen auf den Festkörperoberflächen mehr stattfinden [102].

Bei Isolatoren konzentriert sich die Ladung nicht wie bei Leitern auf der Oberfläche, sondern die „Ladungsschicht“ dehnt sich bis zu einer Tiefe von etwa 1 μm unter die Oberfläche aus [43]. Die maximalen Überschußladungen betragen im Mittel etwa $\varphi_{\text{max}} = 100 \text{ e}/\mu\text{m}^2$. Die elektrostatische Anziehungskraft für Isolatoren wird für die verschiedenen Modellkombinationen durch Gleichung (2.25) bestimmt [102]. Dabei sind φ_1 und φ_2 die Flächenladungen der beiden Haftpartner.

$$F_{el,N} = \frac{\pi}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \frac{d^2}{2} \quad (2.25)$$

2.2.2.2 Elektrostatische Haftung durch Oberflächenadsorption

Die Elektrostatik durch Oberflächenadsorption ist im trockenen System aufgrund von Oberflächenadsorption für die hier betrachteten Fälle kaum relevant [59, 60, 102]. Die an der Oberfläche adsorbierten Ionen / Ladungen werden durch die hohe Beweglichkeit der Gegenionen im umgebenden Gas ausgeglichen [72, 122].

Im Gegensatz dazu kann sich in flüssiger ionenhaltiger Umgebung ein Abstoßungspotential entwickeln. In flüssiger Umgebung (Wasser bei pH = 7) sind Feststoffteilchen meist negativ geladen [48, 70]. Somit können hier die elektrostatischen Kräfte einer Adhäsion entgegenwirken [19].

Entstehung und Ursachen der Partikelladung

Die Oberfläche eines Teilchens ist in Abhängigkeit von der Art ihrer dissoziierbaren Gruppen negativ oder positiv geladen. Sind positive und negative Ladungen gleichzeitig vorhanden, ergibt sich die Gesamtladung aus deren Summe. Durch Veränderung des pH-Werts kann die Größe und das Vorzeichen der Summe wechseln [116, 123].

Wird ein in Wasser suspendiertes Teilchen betrachtet, sind alle funktionellen Gruppen dissoziiert. Das Teilchen besitzt eine bestimmte Oberflächenladung. Eine Wolke von Gegenionen, die als diffuse Schicht bezeichnet wird, umgibt das Teilchen. Es erscheint nach außen neutral [127].

In der diffusen Schicht erfolgt ein exponentieller Potentialabfall, da die Konzentration an Gegenionen in der Nähe der Partikeloberfläche höher ist, als in größerer Entfernung. Das an der Teilchenoberfläche vorhandene Potential wird als Nernst-Potential ψ_0 bezeichnet. Das Modell von Gouy und Chapman wird um den Aspekt der räumlichen Ausdehnung der Gegenionen erweitert [7, 70]. In der Praxis wird das erweiterte Gouy-Chapman Modell mit der Theorie nach Helmholtz „kombiniert“. Die Helmholtztheorie geht davon aus, daß Ionen in einer fest fixierten Doppelschicht, analog einem Plattenkondensator, an der Partikeloberfläche adsorbiert werden. Aus der Kombination der Theorien kann das anerkannte Modell von Stern abgeleitet werden.

Der Aufbau der ein Teilchen umgebenden Ionenwolke ist in elektrolythaltigem Wasser sehr komplex. Die meisten Partikeln besitzen bei pH = 7 eine negative Oberfläche [70]. Wird ein Teilchen in elektrolythaltigem Wasser dispergiert, so kommt es unabhängig von der Ladung der Oberfläche zur Adsorption einer Monoschicht aus z.B. negativen Ionen. An diese als innere Helmholtzschicht bezeichnete Ebene lagert sich über die Anziehung entgegengesetzter Ladungen eine zweite Monoschicht, die sogenannte äußere Helmholtzschicht, aus positiven Ionen an. Das positiv geladene Ion ist größer als das negative Ion und kann somit aufgrund der geringeren Anzahl an positiven Ionen pro Flächeneinheit die Ladung der an der inneren Helmholtzschicht gebundenen negativen Ionen nicht neutralisieren. Das Partikel trägt somit eine negative Gesamtladung, die durch die im Fluid diffus um das Partikel verteilten, freibeweglichen Ionen kompensiert werden muß (diffuse Schicht oder

Gouy-Chapman Schicht). Die innere und äußere Helmholtzschicht wird nach dem Entwickler des Modells als Sternschicht bezeichnet. Das Potential an der äußeren Helmholtzschicht ist das Stern-Potential ψ_s . In Bild 2.6 ist ein Beispiel für den Potentialverlauf eines negativ geladenen Teilchens in flüssiger, ionenhaltiger Umgebung dargestellt.

Aufgrund der dissoziierten Gruppen besitzen Teilchen eine Oberflächenladung, das sogenannte Nernst- oder Grundpotential ψ_0 . Dieses negative Potential wird z.B. durch die Adsorption negativer Ionen in der inneren Helmholtzschicht ψ_i weiter erhöht, bis die Oberfläche maximal besetzt ist. Das Potential der inneren Helmholtzschicht ψ_i fällt mit zunehmendem Abstand von der Teilchenoberfläche durch Adsorption positiver Gegenionen auf das Stern-Potential ψ_s der äußeren Helmholtzschicht ab. Der Potentialanstieg auf ψ_i und der Abfall auf ψ_s erfolgt aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Ionen in den jeweiligen Monolayern linear. In der diffusen Schicht fällt das Potential durch die unregelmäßige Verteilung der Gegenionen exponentiell [59, 60, 61].

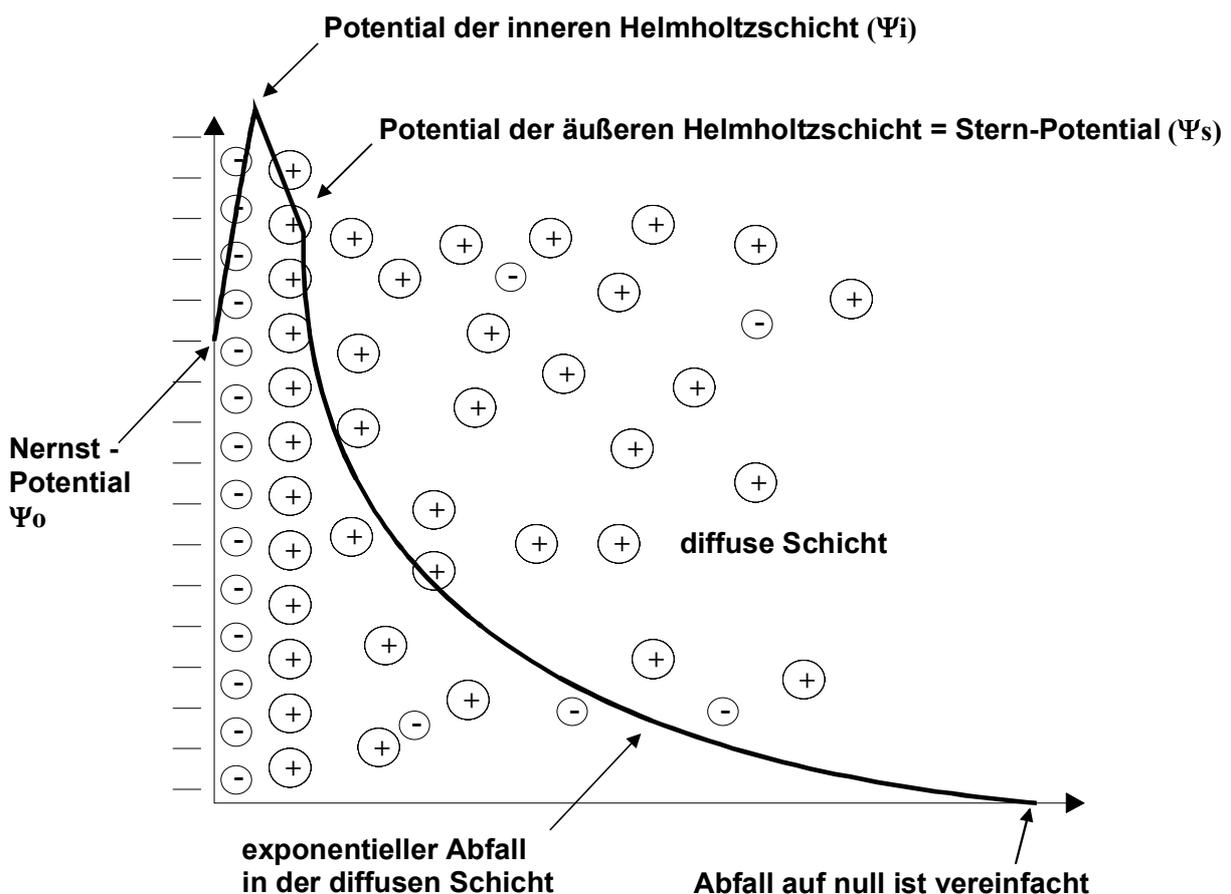


Bild 2.6 Potentialverlauf eines negativ geladenen Teilchens in einem Elektrolyten [70]

Der Kurvenverlauf in Bild 2.6 wird vereinfacht auf einen Wert null dargestellt. Mathematisch bedingt der exponentielle Abfall des Potentials definitionsgemäß eine unendlich große Dicke der diffusen Schicht. Um real greifbare Werte zu erhalten, wurde die Dicke der diffusen Schicht auf den Bereich definiert, in dem das Sternpotential ψ_s auf $1/e$ seines Ausgangswertes abfällt. Die rechnerisch ermittelte Schichtdicke ist geringer als die tatsächliche Ausdehnung der diffusen Schicht. Sie ist nach Gleichung (2.26) der reziproke Wert des Debye-Hückel-Parameters κ [20]:

$$\text{Schichtdicke } \delta = \frac{1}{\kappa} \quad (2.26)$$

Die sogenannten Debye-Länge ist ein Maß für die Dicke der diffusen Schicht δ . Die Bestimmung des Debye-Hückel-Parameters ist bei Vorliegen von Gemischen verschiedener Elektrolyttypen nicht mehr trivial. Der Elektrolyt in der höchsten Konzentration dient als Referenz.

Abhängigkeit der Schichtdicke von der Wertigkeit der Gegenionen

Wird eine Elektrolytlösung mit mehrwertigen Gegenionen verwendet, werden die Ladungen schneller ausgeglichen. Der Potentialabfall ist steiler und folglich nimmt die Dicke der diffusen Schicht ab (Bild 2.7).

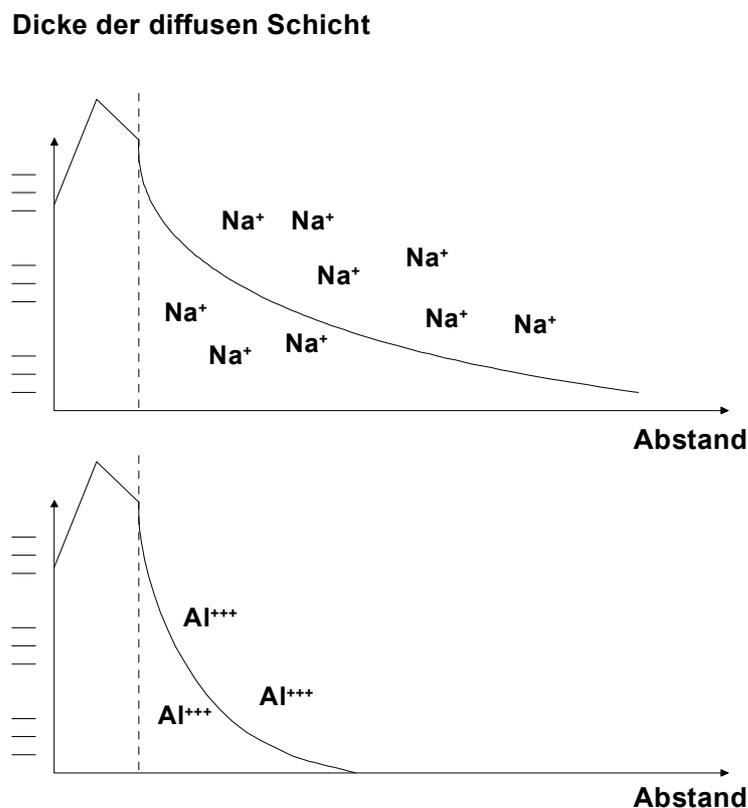


Bild 2.7 Vergleich der Schichtdicke zwischen einwertigen mit dreiwertigen Ionen [70]

Bild 2.7 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Wertigkeit der Ionen und Schichtdicke am Vergleich einwertiger Natrium- mit dreiwertigen Aluminiumionen [70].

Abhängigkeit der Schichtdicke von der Elektrolytkonzentration

In hochverdünnten Elektrolytlösungen wird ein Teilchen nur von einer sehr geringen Konzentration von Gegenionen umgeben. Der Abfall des Sternpotentials auf $1/e$ des Ausgangswertes erfolgt über eine „große“ Dicke der diffusen Schicht [70]. Durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration im Elektrolyten werden Gegenionen in der Nähe der Partikeloberfläche angereichert. Die Oberflächenladung wird schneller über die diffuse Schicht kompensiert. Es kommt demnach zu einem steileren Abfall des Potentials über eine kürzere Distanz von der Partikeloberfläche (Bild 2.8).

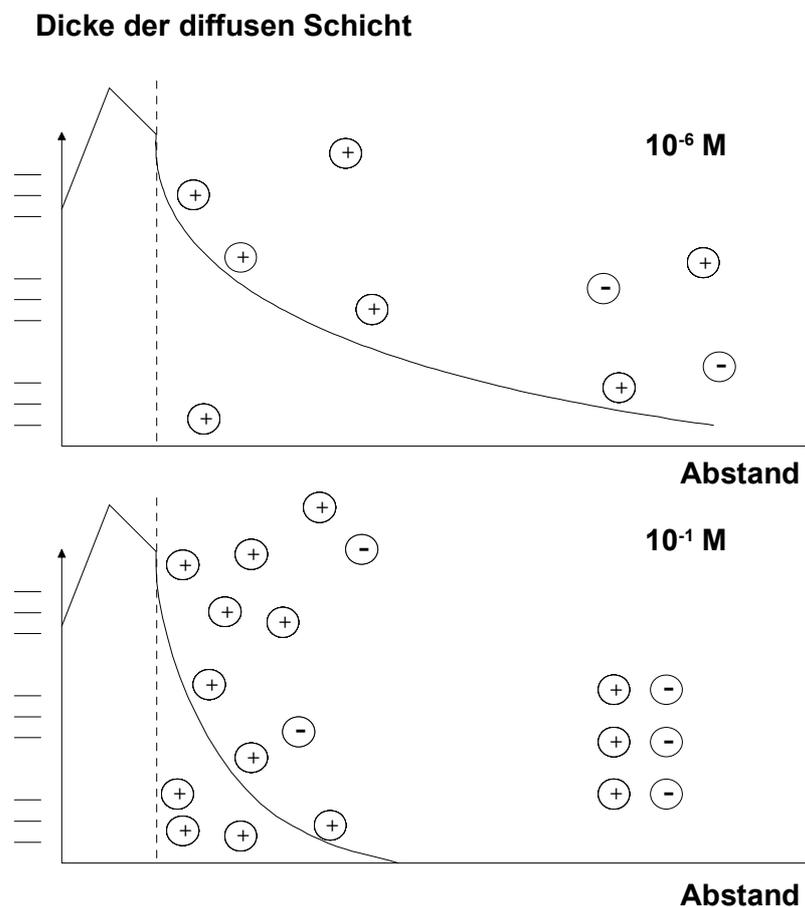


Bild 2.8 Vergleich der Dicke der diffusen Schicht bei Elektrolytkonzentrationen von 10^{-6} M (oben) und 10^{-1} M (unten) [70]

Definition des Zeta-Potentials

Die diffuse Schicht aus nicht fixierten, beweglichen Ionen ist kein festes, starres Gebilde. Bei der Diffusionsbewegung der Teilchen kommt es aufgrund von Reibungskräften zu einem teilweisen Abstreifen der Gegenionen an der Scherebene. Das geladene Teilchen kann aufgrund der abgestreiften Gegenionen die negative Ladung nicht mehr kompensieren. Es ist nach außen hin nicht mehr neutral, eine auf die Umgebung wirksame Potentialdifferenz ist entstanden [59, 70]. Das Potential ist stark von den dissoziierten Gruppen des geladenen Teilchens und somit vom pH-Wert abhängig.

Diffusionsbewegungen scheren nur wenige Ionen der diffusen Schicht ab. Das messbare Potential ist gering. Wird die Abscherung z.B. durch mechanische oder elektrische Einflüsse unterstützt, steigt auch das Potential an. Bei hoher Scherung rückt die Scherebene an die Partikeloberfläche. Das an der Scherebene vorhandene Potential wird als Zeta-Potential (ζ -Potential) bezeichnet und nähert sich dem Stern-Potential an. Grafisch ist der Zusammenhang in Bild 2.9 dargestellt. In der Praxis wird das relativ leicht meßbare Zeta-Potential mit dem Stern-Potential gleichgesetzt.

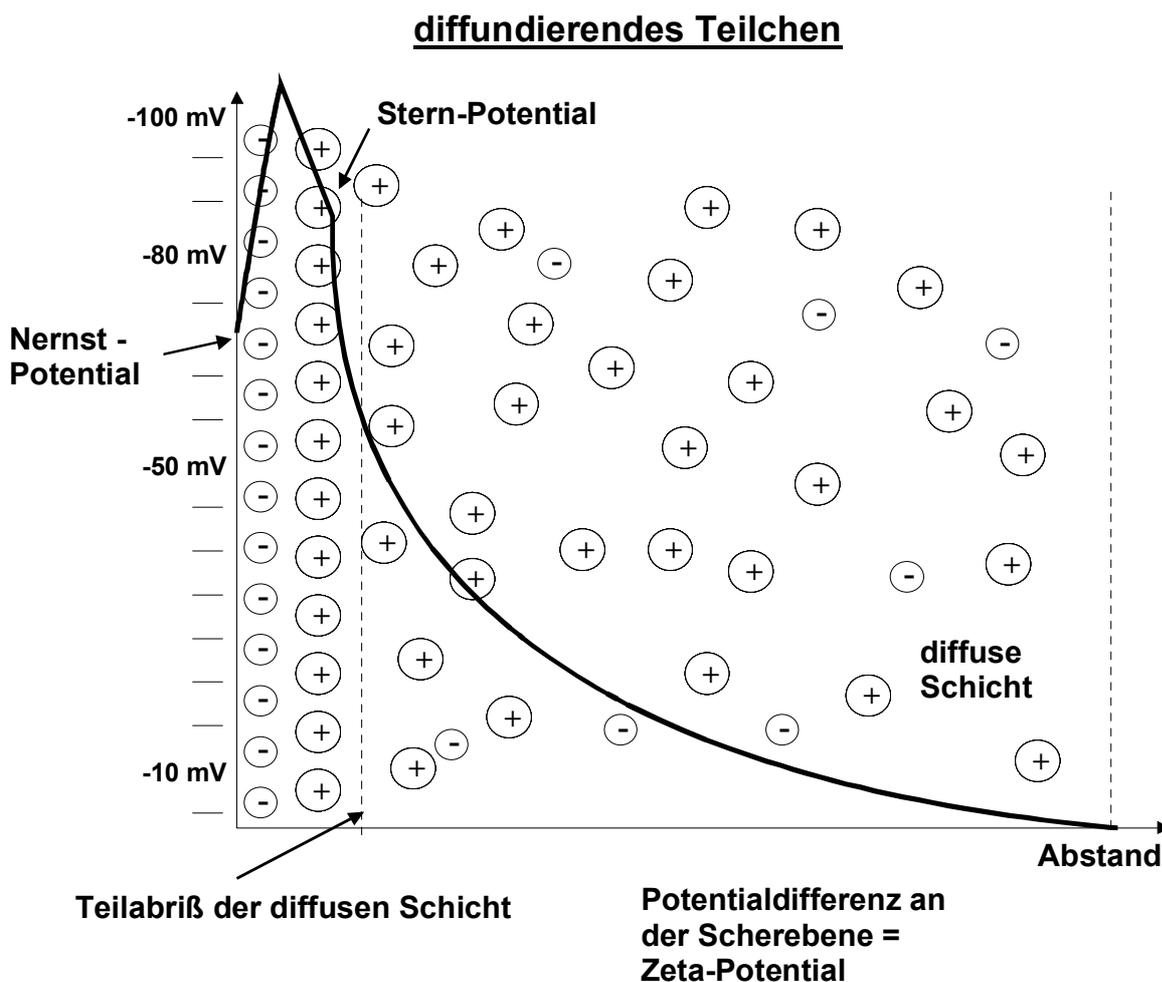


Bild 2.9 Durch Partikelbewegung entstandenes Zeta-Potential an der Scherebene

Zur Bestimmung des Zeta-Potentials kann neben anderen Methoden [70] mit einem Partikelladungsdetektor gearbeitet werden. Ein Partikelladungsdetektor (PCD) besteht im wesentlichen aus einer Meßzelle mit Goldelektroden sowie dem dazugehörigen Verdrängerkolben. Um zu verhindern, daß bereits in der Meßzelle befindliche Ionen das Meßsignal verfälschen, muß diese vor und nach jeder Messung gründlich gereinigt werden. In wässrigen Systemen kann mittels eines PCD schnell quantitativ das PCD-Signal bzw. das Zeta-Potential bestimmt werden.

In die gereinigte Meßzelle wird die zu untersuchende Probe gegeben, bis beide Goldelektroden mit Flüssigkeit bedeckt sind. Der Verdrängerkolben wird in die Meßzelle eingesetzt, der über einen Motor definiert oszilliert. Der Kolben induziert eine oszillierende Flüssigkeitsströmung innerhalb der Meßprobe. Die diffus um das Partikel verteilte Schicht wird definiert abgestreift. Es kommt zur Verschiebung der Ionenwolke um das geladene Partikel. An den beiden Goldelektroden wird das PCD-Potential abgegriffen. Das PCD-Signal kann sich im Bereich von ± 2000 mV bewegen [70]. In der Praxis wird das PCD-Potential mit dem Strömungspotential gleichgesetzt [59, 60, 70].

Vergleichsmessungen mit anderen Geräten zeigten, daß eine apparative Komponente nicht zu vernachlässigen ist. MÜLLER [70] zeigte den linearen Zusammenhang zwischen dem Strömungspotential und dem Zeta-Potential. Bei einem Strömungspotential von 0 mV ist das dazugehörige Zeta-Potential ebenfalls 0 mV. Das zweite Wertepaar wird über das PCD mit einer Lösung bekannten Zeta-Potentials bestimmt. Dieser Meßpunkt und der Nulldurchgang erlauben im einfachsten Fall aufgrund des linearen Zusammenhangs die Konstruktion einer Korrelationsgerade. Dieser Zusammenhang wurde von ILBERG [132] durch Messungen bestätigt. Mehrere Wertepaare mit Lösungen unterschiedlichen Zeta-Potentials sind zu empfehlen.

Mit dem gemessenen Zeta-Potential ζ (als Näherung für ψ_0) und der Zusammensetzung des Elektrolyten (Wertigkeit der Ionen z_i , Konzentration der Ionensorte n) kann nach [48, 59, 60] die elektrostatische Abstoßungsenergie $E_{\text{Elektrostatik}}$ mit den Gleichungen (2.27) und (2.28) bestimmt werden.

$$E_{\text{Elektrostatik}} = 32 \cdot \pi \cdot d \cdot k \cdot T \cdot n \cdot \delta^2 \cdot e^{-\frac{a}{\delta}} \cdot \left(\tanh\left(\frac{z_i \cdot e \cdot \zeta}{k \cdot T}\right) \right)^2 \quad (2.27)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot n \cdot z_i^2}} \quad (2.28)$$

δ ist hierbei die Debye-Länge, ϵ die Dielektrizitätskonstante, k die Boltzmann Konstante, T die absolute Temperatur, a der Partikelabstand, e die Elementarladung und d der Partikeldurchmesser.

2.2.3 Kombination der van der Waals und elektrostatischen Kraft über die DLVO-Theorie

Zur Beschreibung der effektiv auf ein suspendiertes Partikel wirkenden Kräfte ist es nötig, die Komponenten der attraktiven mit denen der repulsiven zu überlagern. Dies taten die Russen DERJAGUIN und LANDAU sowie die Niederländer VERWEY und OVERBEEK unabhängig voneinander. Die Theorie wurde zu ihren Ehren DLVO Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) genannt. Definitionsgemäß [48] wird die elektrostatische und Born'sche Abstoßung auf dem positiven Ordinatenabschnitt, die van der Waals Anziehung auf dem negativen Ordinatenabschnitt aufgetragen. Die Abszisse zeigt das Verhältnis aus variierendem Partikelabstand und konstantem Partikeldurchmesser. Im Kontaktbereich ist die Born'sche Abstoßung dominierend. Sie folgt einer e-Funktion und ist ausschließlich im interatomaren Bereich wirksam. Das Zusammenführen von elektrostatischer Abstoßungsenergie, Born'scher Abstoßung und van der Waals Anziehungsenergie kann wie in Bild 2.10 mit einer Wechselwirkungsresultierenden dargestellt werden. Die Überlagerung der van der Waals Wechselwirkung mit der Born'schen Abstoßung kann im nahen Bereich zu einem primären Minimum führen.

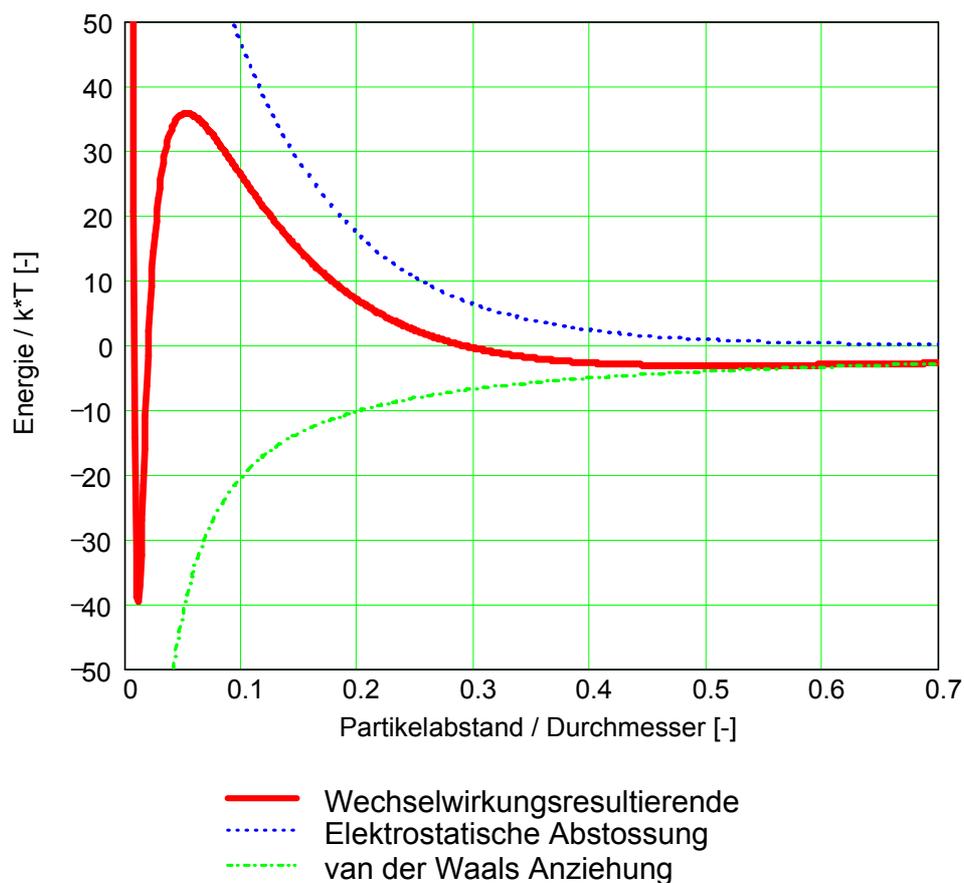


Bild 2.10 Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungsresultierenden bestehend aus der van der Waals Kraft, Born'scher Abstoßung und elektrostatischen Kraft [48]

Durch die unterschiedliche Abstandsabhängigkeit der van der Waals und elektrostatischen Haftkräfte überwiegt bei der Wechselwirkungsergebnis in größerem Abstand des Teilchens von der Oberfläche die elektrostatische Kraft. Es bildet sich ein Maximum aus. Ist diese Energiebarriere kleiner als ungefähr $10 \cdot k \cdot T$ können die Partikeln durch Brown'sche Molekularbewegung agglomerieren. Ist sie größer $10 \cdot k \cdot T$, können sich Teilchen nur auf einen definierten Abstand nähern. Soll auf einen kleineren Abstand angenähert werden, müssen sie die Abstoßungsenergie überwinden. Es müsste dem System Energie zugeführt werden. Haben Teilchen die Energiebarriere in Richtung kleinerer Abstände überschritten, überwiegt meist Anziehung. Die Kurve der Wechselwirkungsergebnis hängt in großem Maße von der elektrostatischen Abstoßung und somit vom umgebenden Fluid ab. Bei größerem Teilchenabstand kann es wieder zu einem Bereich kommen, in dem die van der Waals Anziehung überwiegt. Dies führt dann zur Ausbildung eines sogenannten sekundären Minimums, bei dem die Teilchen ebenfalls angezogen werden. Die Bindung im sekundären Minimum ist nicht so stark ausgeprägt wie im primären Minimum und kann durch Kraft- bzw. Energieeinwirkung leicht überwunden werden [48, 59].

2.2.4 Berechnungsgrundlagen zur Kapillarkraft

Kapillarkräfte treten auf, wenn sich Flüssigkeit zwischen zwei Festkörperoberflächen befindet (Dreiphasenkontakt). Die Kräfte werden zwischen hydrophilen Oberflächen aufgrund des Laplace Druckunterschiedes zwischen dem Flüssigkeitsinneren und dem umgebenden Fluid sowie der Oberflächenspannung der Flüssigkeit wirksam. Das Partikel haftet auf der Oberfläche durch den entstandenen kapillaren Unterdruck. Aufgrund der Oberflächenspannung gibt es eine Anziehungskraft zwischen benetzten Partikeln, die Partikeln zusammenhalten kann. Zur Vereinfachung wird für die Grenze der Flüssigkeitsbrücke ein kreisförmiger Bogen angenommen [88, 103, 110]. Ist ein Stoff von mischbaren Flüssigkeiten umgeben, ist kein Dreiphasenkontakt vorhanden. Es treten keine Kapillarkräfte auf [106].

Wesentliche Ursache für das Auftreten von Kapillarkräften in Luft ist das in der Lücke zwischen haftendem Partikel und Oberfläche kondensierende Wasser. Das Ausmaß der Flüssigkeitskondensation wird dabei von der Geometrie sowie von Materialeigenschaften der beteiligten Haftpartner und der relativen Luftfeuchte beeinflusst. Erst ab einer relativen Luftfeuchte von etwa 65 % ist die Ausbildung einer „wirkenden“ Wasserkapillare (Bild 2.11) zu beobachten [81].

Flüssigkeiten, die einen kleinen Kontaktwinkel θ zur Oberfläche bilden und eine Oberfläche benetzen, kondensieren spontan aus Dampf und bilden bei ausreichender Dicke der Flüssigkeitsschicht Menisken. Im Gleichgewichtszustand hängt die Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus r_1 und r_2 nach der Kelvin-Gleichung (2.29) vom relativen Dampfdruck ab,

$$\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)^{-1} = \frac{\gamma_l \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_{\text{sat}}}\right)} \quad (2.29)$$

wobei γ_l die Oberflächenspannung, V_m das molare Volumen der Flüssigkeit, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur bedeuten. p ist der Druck und p_{sat} ist der Sättigungsdruck der Flüssigkeit. Für Wasser bei 20 °C nimmt der Ausdruck $\gamma_l \cdot V_m / R \cdot T$ den Wert 0,54 nm an. Die Radien sind in Bild 2.11 zu erkennen [43].

Der Kapillardruck p_{Kap} in der Flüssigkeit lässt sich nach der Laplace-Gleichung (2.30) berechnen,

$$p_{\text{Kap}} = \gamma_l \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (2.30)$$

wobei r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der freien Flüssigkeitsoberfläche sind.

Die Kapillarkraft setzt sich aus einer Kraft $F_{l,v}$, die durch die Oberflächenspannung $\gamma_{l,v}$ der Flüssigkeit hervorgerufen wird und einer Kraft F_p , die durch den Kapillardruck der Flüssigkeitssäule (Laplace-Gleichung) entsteht, zusammen. Die Kapillarkraft F_{Kap} für das System Kugel-Platte im Abstand $a = 0$ wird nach [79, 90, 103] aus der Summe der beiden Parameter nach den Gleichungen (2.31) und (2.32) berechnet:

$$F_{l,v} = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_{l,v} \cdot \sin \Phi \cdot \sin(\theta + \Phi) \quad (2.31)$$

$$F_p = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_{l,v} \cdot \cos \theta \quad (2.32)$$

Vereinfachend wurde vollkommen benetzende Flüssigkeit (Kontaktwinkel $\theta = 0$ ergibt $\cos \theta = 1$) angenommen. Φ ist der halbe Zentriwinkel. Daraus folgt Gleichung (2.33) zur Berechnung der Kapillarkräfte:

$$F_{\text{Kap}} = F_{l,v} + F_p = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_{l,v} \cdot (\sin \Phi)^2 + 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_{l,v} \quad (2.33)$$

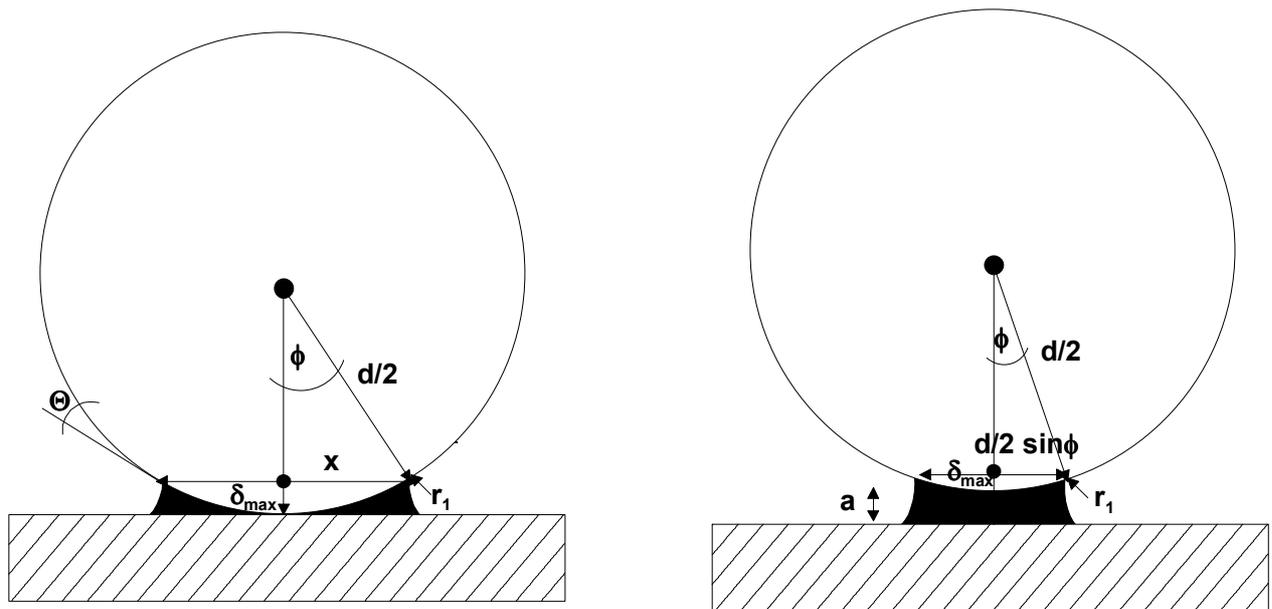


Bild 2.11 Schematische Darstellung eines über Kapillaren haftenden Partikels auf einer glatten Oberfläche [43]

Die Berechnung der Kapillarkraft kann nach [43] weiter vereinfacht werden. Der Radius r_2 der Laplace-Gleichung bezeichnet dabei den Abstand vom Zentrum bis zur Grenze der Flüssigkeitsbrücke. Unter der Bedingung $r_1 \ll r_2$ vereinfacht sich Gleichung (2.30) zu:

$$p_{\text{Kap}} \approx \frac{\gamma_1}{r_1} \quad (2.34)$$

Dabei wirkt der Kapillardruck p_{Kap} auf eine Fläche A

$$A = \pi \cdot x^2 \quad (2.35)$$

Nach Vereinfachung ergibt sich mit Gleichung (2.36)

$$x^2 = \left(\frac{d}{2}\right)^2 - \left(\frac{d}{2} - \delta_{\text{max}}\right)^2 = 2 \cdot \frac{d}{2} \cdot \delta_{\text{max}} - \delta_{\text{max}}^2 \approx 2 \cdot \frac{d}{2} \cdot \delta_{\text{max}} \quad (2.36)$$

wegen $\delta_{\text{max}}^2 \approx 0$ für die Fläche A

$$A \approx 2 \cdot \pi \cdot \frac{d}{2} \cdot \delta_{\text{max}} \quad (2.37)$$

Für kleine Öffnungswinkel ϕ und $\delta_{\max} \approx 2r_1 \cos \theta$ bestimmt sich der Beitrag des Laplace-Drucks zur Kapillarkraft nach Gleichung (2.38) zu

$$F_{\text{Kap}} \approx 2 \cdot \pi \cdot \frac{d}{2} \cdot \delta_{\max} \cdot \left(\frac{\gamma_l}{r_1} \right) \approx 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_l \cdot \cos \theta. \quad (2.38)$$

Exakte Rechnungen sind möglich und von SCHUBERT [103] durchgeführt und beschrieben worden. Die zusätzliche Kraft aus der Zugspannung, die auf den Umfang der Flüssigkeitsbrücke wirkt, ist nach ISRAELACHVILI [43] im Vergleich zum Beitrag des Laplace-Drucks zur gesamten Kapillarkraft klein. Diese Vereinfachung ist für den Fall $\theta \approx 90^\circ$ und deshalb $\cos \theta \approx 0$ nicht definiert.

Nach Gleichung (2.39) lässt sich die Kapillarkraft bei steigendem Oberflächenabstand a und für kleine Brückenwinkel ϕ berechnen [43].

$$F_{\text{Kap}} \approx 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot \phi \cdot \gamma_l \cdot \cos \theta \cdot \left(\frac{d\phi}{da} \right) \quad (2.39)$$

Das Flüssigkeitsvolumen V_{Kap} kann nach Gleichung (2.40) ermittelt werden, wird jedoch als konstant angenommen, d.h. $dV_{\text{Kap}}/da = 0$.

$$V_{\text{Kap}} \approx \pi \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot a \cdot \phi^2 + \pi \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^3 \cdot \frac{\phi^4}{4} \quad (2.40)$$

Es gilt Gleichung (2.41).

$$\frac{d\phi}{da} \approx - \frac{1}{\left(\frac{d}{2} \cdot \phi + \frac{2 \cdot a}{\phi} \right)} \quad (2.41)$$

Wird Gleichung (2.41) in Gleichung (2.39) eingesetzt, ergibt sich Gleichung (2.42).

$$F_{\text{Kap}} \approx \frac{2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_l \cdot \cos \theta}{\left(1 + \frac{a}{\delta_{\max}} \right)} \quad (2.42)$$

Die maximal anziehende Kapillarkraft $F_{\text{Kap,max}}$ liegt bei minimalem Oberflächenabstand $a = 0$, dem oberen Grenzwert in Gleichung (2.43) vor. Dieser Grenzfall stimmt mit dem Ergebnis aus Gleichung (2.38) überein.

$$F_{\text{Kap,max}} \approx 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (2.43)$$

Mit steigendem Abstand wird die Flüssigkeitsbrücke zwischen den Haftpartnern gedehnt. Bei Erreichen eines kritischen Abstandes wird die Brücke instabil und platzt. Bei sehr kleinen Brücken, die durch Kapillarkondensation bei sehr geringer Luftfeuchte entstanden sind, tritt durch sehr kleine Flüssigkeitsbrücken sehr starke Instabilität auf [103]. Der Einfluß der Oberflächenrauheit auf die Kapillarkräfte wurde von RABINOVICH [88] untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wird er vernachlässigt [103].

2.3 Haftung nicht ideal glatter, starrer Modellkörper

In der Natur liegen keine ideal glatten Oberflächen vor. Die Rauheit reduziert die Haftkraft derart, daß es nötig ist, Modelle zu entwickeln, mit denen die Haftkraft rauher Oberflächen vorherbestimmt werden kann [27]. Im folgenden werden einige Modelle beschrieben, die helfen sollen, die Praxis der Haftung auf rauhen Oberflächen näher zu beschreiben. Auch hier sind wieder Vereinfachungen vorzunehmen. Die Partikeln sind rauh, jedoch starr und kugelförmig. Im Rahmen der technischen Fragestellung dieser Arbeit werden jedoch nur die Mikrorauheiten betrachtet. Auf den Mikrorauheiten überlagerte Nanorauheiten können in der großtechnischen Herstellung und Bearbeitung von Oberflächen nicht geändert werden und sind somit nicht Gegenstand der Untersuchung.

2.3.1 Definition der Oberflächenrauheit

Natürliche Oberflächen besitzen Rauheiten. Auch die Behandlung der Oberflächen z.B. durch Polieren lässt Rauheiten im Nanometermaßstab nicht verschwinden. Durch diese Rauheiten wird der Abstand zwischen den die Haftkraft verursachenden Atomen bzw. Molekülen vergrößert und die Kontaktfläche zwischen den Haftpartnern verringert [86, 87].

Zur Charakterisierung von Oberflächen werden der arithmetische Mittenrauhwert R_a nach DIN 4768 [76] sowie der quadratische Mittenrauhwert R_q herangezogen. Der arithmetische Mittenrauhwert (arithmetical mean line deviation) R_a wird in Europa zur Beschreibung technischer Oberflächen eingesetzt. Im englischsprachigen Raum wird der quadratische Mittenrauhwert R_q bzw. rms (root mean square average) benutzt.

VON WEINGRABER [124] definiert den R_a -Wert als das arithmetische Mittel aller Abstände h_i von einer ausgemittelten Bezugslinie innerhalb der Bezugsstrecke l (siehe Bild 2.12). Der R_a -Wert entspricht nach Gleichung (2.44) der Höhe eines Rechteckes der Länge l , das flächengleich zur Summe der vom Profil und der Mittellinie eingeschlossenen Fläche ist. A_{oi} ist die Fläche der Rauheit oberhalb der Bezugslinie und A_{ui} die Fläche unterhalb.

$$R_a = \frac{1}{l} \cdot \left[\sum_{i=1}^n A_{oi} + \sum_{i=1}^n A_{ui} \right] = \frac{1}{l} \cdot \int_0^l |h_i(x_R)| dx_R \quad (2.44)$$

Der R_q -Wert bzw. rms ist mit Gleichung (2.45) als der quadratische Mittelwert der Profilabweichung von der Mittellinie innerhalb der Bezugsstrecke l definiert [124].

$$R_q = \text{rms} = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l h_i(x_R)^2 \cdot dx_R} \quad (2.45)$$

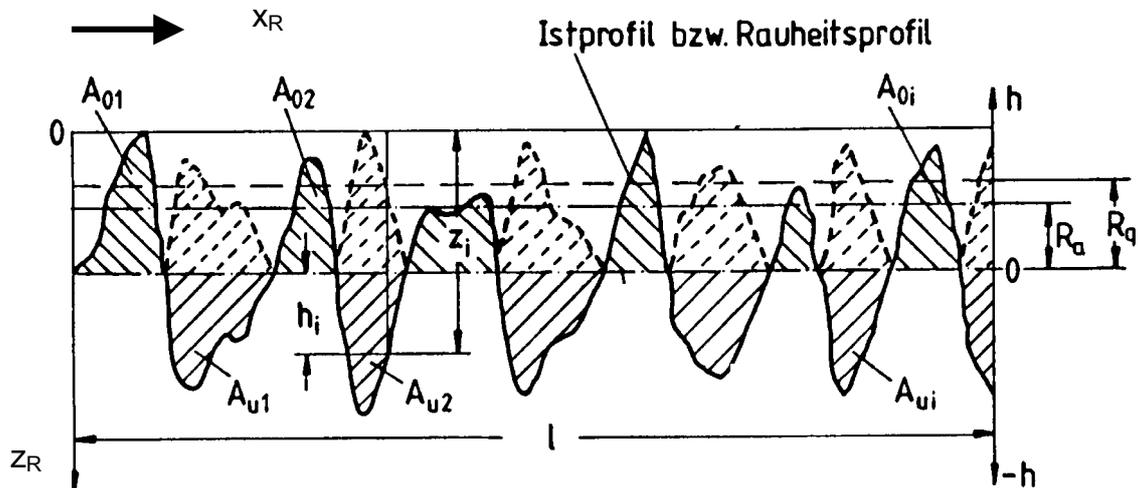


Bild 2.12 Schema zur Definition des arithmetischen Mittenrauhwertes R_a und des quadratischen Mittenrauhwertes R_q

2.3.2 Berechnung der van der Waals Kraft zwischen einer rauhen Kugel und einer glatten Oberfläche

Die Annahme rauhe Kugel in Kontakt mit starrer glatter Oberfläche ist das einfachste der Modelle. Auf einer großen Kugel mit dem Durchmesser d wird eine Oberflächenrauheit dadurch erzeugt, daß eine kleine Halbkugel mit dem Durchmesser d_r auf die große Kugel aufgesetzt wird (Bild 2.13). Der Mittelpunkt der Rauheit mit d_r sitzt auf der Kugeloberfläche. Die Größe der effektiven Kontaktfläche zwischen Platte und Kugel wird verringert. Gleichzeitig wird der Abstand zwischen Platte und großer Kugel erhöht [93]. Die gesamte Haftkraft zwischen rauher Kugel und Platte wird reduziert.

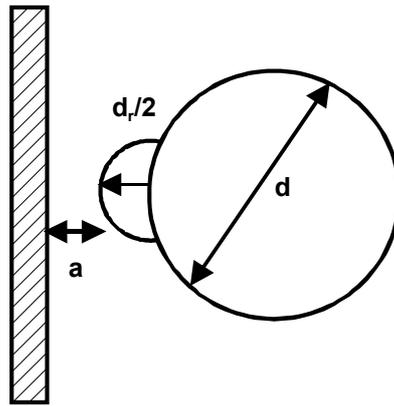


Bild 2.13 Einfaches Haftkraftmodell raue Kugel auf glatter Oberfläche

Die van der Waals Kraft dieses Systems berechnet sich mit Gleichung (2.46).

$$F_{\text{vdW}} = \frac{H}{12} \cdot \left(\frac{d}{\left(\frac{d_r}{2} + a\right)^2} + \frac{d_r}{a^2} \right). \quad (2.46)$$

Der erste Term innerhalb der Klammer berücksichtigt hierbei die Haftkraft der großen Kugel. Sie ist durch die Rauheit weiter von der Oberfläche entfernt. Der zweite Term der Klammer beschreibt die Haftkraft der kleinen Kugel. Ist keine Unebenheit vorhanden, d.h. $d_r = 0$, ergibt sich wieder die Haftkraft einer ideal glatten Kugel. Die van der Waals Kraft dieses Systems zeigt ein Minimum. Bei sehr kleinem d_r überwiegt die Kraftkomponente der großen Kugel. Diese nimmt mit steigenden d_r ab, bis d_r selbst bestimmenden Einfluß auf die Haftkraft hat und die große Kugel so weit von der Oberfläche entfernt ist, daß diese keinerlei Wechselwirkungen mehr ausübt. Der Zusammenhang ist beispielhaft für ein System Glaskugel unterschiedlicher Rauheit auf ideal glatter Glasoberfläche in Bild 2.14 dargestellt [99, 101, 102].

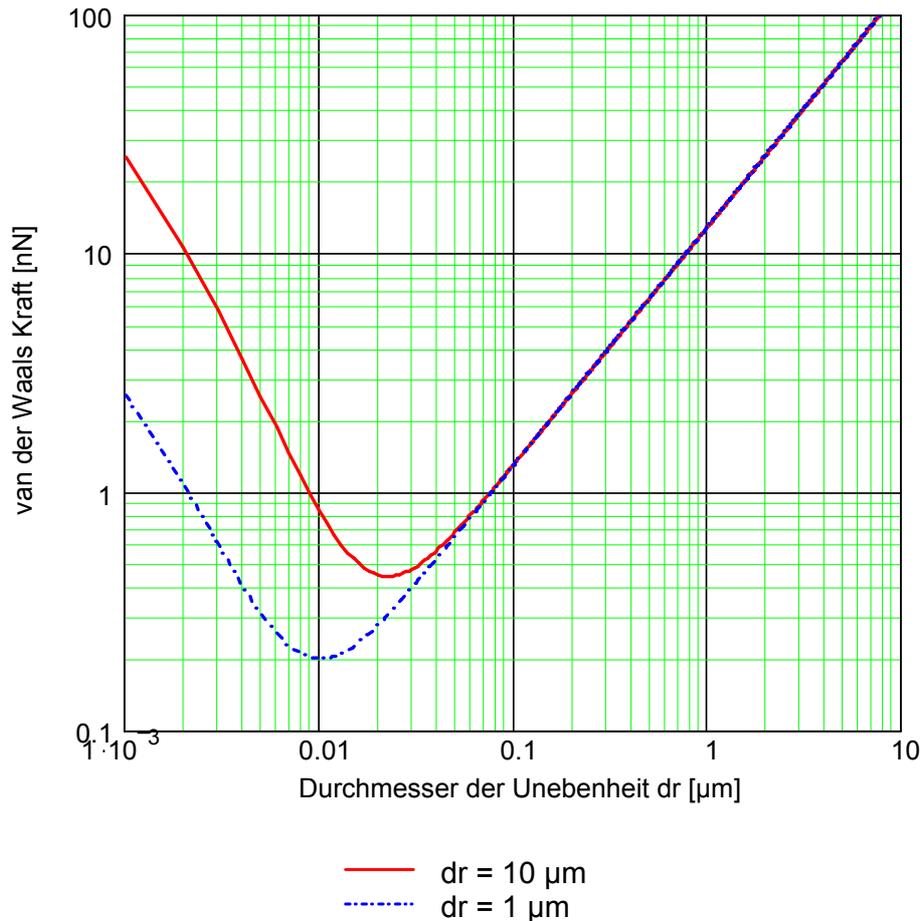


Bild 2.14 Einfluß der Rauheitsradius d_r auf die van der Waals Kraft bei Haftung zwischen Glaskugel und Glasoberfläche

2.3.3 Ermittlung der van der Waals Kraft zwischen glatter Kugel und rauher Oberfläche

2.3.3.1 Haftkraftmodell nach Rumpf

Zur Ermittlung der Haftkraft zwischen glatter Kugel und rauher Oberfläche entwickelte Rumpf ein Modell [86]. Das Rumpf Modell beschreibt die van der Waals Wechselwirkungen einer einzelnen halbkugelförmigen Unebenheit auf einer glatten Oberfläche. Sie interagiert mit einem wesentlich größeren kugelförmigen Partikel. Das Zentrum der Unebenheit liegt in der Ebene der Oberfläche (Bild 2.15). Die van der Waals Kraft berechnet sich nach Gleichung (2.47)

$$F_{\text{vdW}} = \frac{H}{12 \cdot a^2} \left[\frac{r \cdot d}{r + \frac{d}{2}} + \frac{d}{\left(1 + \frac{r}{a}\right)^2} \right] \quad (2.47)$$

in der H die Hamaker Konstante, a den Oberflächenabstand, r den Radius der Rauheit und $d/2$ den Radius des haftenden Partikels darstellt.

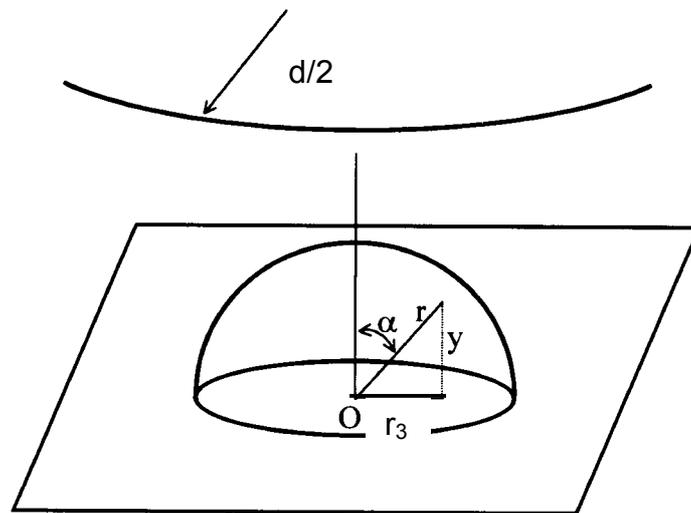


Bild 2.15 Schematische Darstellung des Rumpf Modells

Der erste Term der Gleichung (2.47) berücksichtigt die Interaktion des haftenden Partikels mit der Rauheit. Der zweite Teil der Klammer beinhaltet die Kraft zwischen dem Partikel und der Oberfläche, das durch den Radius r der Unebenheit von der Oberfläche entfernt ist. Beim Grenzwert glatte Kugel auf glatter Oberfläche, d.h. $r = 0$ ergibt sich die Formel des ideal glatten Modells. Das hier dargestellte Haftkraftmodell nach Rumpf und das Modell der Berechnung der van der Waals Kraft zwischen einer rauhen Kugel und einer glatten Oberfläche führen zu nahezu gleichen Ergebnissen (vgl. Gleichung (2.46) und Gleichung (2.47)). Je nach vorliegendem Haftsystem kann das Berechnungsmodell gewählt werden.

2.3.3.2 Modifiziertes Rumpf Modell nach Rabinovich

Beim Rumpf Modell befindet sich das Zentrum der Halbkugel auf der Oberfläche. Um sich der Realität der rauhen Oberfläche anzunähern, erweiterte Rabinovich [86] das Rumpf Modell dahingehend, daß auch halbkugelförmige Rauheiten berücksichtigt werden, deren Zentrum nicht in der Ebene der Oberflächen liegt. Zur weiteren Annäherung an praktische Verhältnisse stellte Rabinovich einen Zusammenhang zwischen dem praktisch kaum einzeln meßbaren Radius r und der einfach zu bestimmenden rms-Rauheit her. Die rms-Rauheit für halbkugelförmige Erhebungen ist über Gleichung (2.48) definiert.

$$\text{rms} = \sqrt{\frac{32 \int_0^r y^2 \cdot r_3 \cdot dr_3}{c^2}} k_p \quad (2.48)$$

Hier ist nach Bild 2.15 r_3 die horizontale Projektion des Radius r bei jedem Winkel α (Gleichung (2.49)) und y der Abstand zwischen der ebenen Platte und der Oberfläche der Unebenheit (Gleichung (2.50)).

$$r_3 = r \cdot \sin \alpha \quad (2.49)$$

$$y = r \cdot \cos \alpha \quad (2.50)$$

Der Abstand zwischen den Gipfeln der Erhebungen ist $c = 4 \cdot r$. Der Wert $k_p = 0,907$ charakterisiert die Oberflächenpackungsdichte bei dichtester Kugelpackung. Hierbei wird angenommen, daß an der Oberfläche die gleiche Anzahl an Erhebungen und Vertiefungen vorhanden ist. Nach Einsetzen von (2.49) und (2.50) ergibt sich durch Integrieren von Gleichung (2.48).

$$\text{rms} = 0,673 \cdot r \quad \text{bzw.} \quad r = 1,485 \cdot \text{rms} \quad (2.51)$$

Somit ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (2.51) in (2.47) das modifizierte Rumpf Modell nach Rabinovich aus Gleichung (2.52). Hiermit können van der Waals Kräfte von Oberflächen mit kleinen Rauheiten gut beschrieben werden [86, 87].

$$F_{\text{vdW}} = \frac{H \cdot \frac{d}{2}}{6 \cdot a^2} \left[\frac{1}{1 + \frac{\frac{d}{2}}{1,485 \cdot \text{rms}}} + \frac{1}{\left(1 + \frac{1,485 \cdot \text{rms}}{a}\right)^2} \right] \quad (2.52)$$

2.3.4 Berechnung der Haftkräfte zwischen Partikeln und rauhen Oberflächen mit dem Rabinovich Modell

Untersuchungen von RABINOVICH [86, 87] haben ergeben, daß die Höhe r der Oberflächenerhebung des Rumpf Modells sowie des modifizierten Rumpf Modells nach Rabinovich zur hinreichenden Beschreibung der Zusammenhänge nicht mehr ausreicht. Zusätzlich muß die Änderung des Abstands der Erhebungen c berücksichtigt werden. Das Rabinovich Modell ist nur für kleine Rauheitserhebungen r und große Erhebungsabstände c gültig. Die Herleitung dieses Zusammenhangs ist in [86, 87] näher erläutert.

Die van der Waals Kraft nach dem Rabinovich Modell eines glatten Partikels auf einer Oberfläche mit kleinster Rauheit ist nach Gleichung (2.53) zu berechnen. k_1 ist ein Proportionalitätsfaktor mit dem Wert 1,817. c ist nicht trivial zu ermitteln. Deshalb ist dieses Modell in der industriellen Praxis weniger anwendbar.

$$F_{\text{vdW}} = \frac{H \cdot d}{6 \cdot a^2} \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{32 \cdot \frac{d}{2} \cdot k_1 \cdot \text{rms}}{c^2} \right)} + \frac{1}{\left(1 + \frac{k_1 \cdot \text{rms}}{a} \right)^2} \right] \quad (2.53)$$

2.3.5 Berechnung der elektrostatischen Haftkraft zwischen rauher Kugel und glatter Oberfläche

Ebenso wie bei den van der Waals Kräften hat auch bei den elektrostatischen Kräften die Oberflächenrauheit Einfluß auf die Haftkraft [109]. Im Trockenen wird die elektrostatische Kraft bei Leitern durch (2.54) bestimmt.

$$F_{\text{el,L}} = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot U_K^2 \cdot \left(\frac{d}{\frac{d_r}{2} + a} + \frac{2 \cdot d_r}{a} \right) \quad (2.54)$$

Die Elektrostatik bei Nichtleitern im Trockenen sowie bei geladenen Partikeln im flüssigen System ist unabhängig von Rauheiten und berechnet sich wie beim glatten Modell [43].

2.4 Mechanismen der Haftkraftverstärkung bei der Partikelhaftung

Die Zunahme der Haftkraft mit der Zeit wird als Haftkraftverstärkung bezeichnet. Die Haftkraftverstärkung ist auf Wirkung äußerer Kräfte (z.B. Eigengewicht der Partikel oder aufgebrachte Presskraft beim Tablettieren) zurückzuführen. Nach Rumpf [95] bedingen folgende Mechanismen eine Haftkraftverstärkung:

- 1) elastische Verformung der Kontaktstelle,
- 2) plastische Verformung der Kontaktstelle,
- 3) viskoelastische Abplattung,
- 4) Umlagerung und
- 5) Sinterung.

Die dabei wirkenden Kräfte und Energien sind:

- 1) die Haftkraft selbst, die bei der Verformung im Vergleich zum unverformten System zunimmt,
- 2) eine von außen aufgebrachte Kraft $F_{\text{ausßen}}$,
- 3) die Oberflächenenergie γ_s .

2.4.1 Haftkraftverstärkung durch elastische und plastische Verformung

Wird eine Kugel nach Gleichung (2.55) durch eine Gesamtkraft F_{ges}

$$F_{\text{ges}} = F_{\text{ideal}} + F_{\text{außen}} \quad (2.55)$$

belastet, kann es zu einer elastischen Deformation der Kugel um den Kontaktpunkt kommen. Die Gesamtkraft besteht aus der Summe der Haftkraft des unverformten Systems F_{ideal} und der äußeren Kraft $F_{\text{außen}}$ auf ein Partikel, das auf eine harte, unverformbare Ebene gepresst wird. Die elastische Deformation ist vom Partikeldurchmesser, der Poisson-Zahl ν_P und dem Elastizitätsmodul E der Kugel abhängig [66].

HERTZ [35] stellte schon 1881 mathematische Berechnungen für Berührung fester elastischer Körper an. HERTZ [35] und DAHNEKE [16] berechneten, daß die maximale Trennkraft verformter Körper größer als die Trennkraft der unverformten Körper ist. Dies kann durch die Erhöhung der Anzahl der Kontaktpunkte beim ersten Kontakt der Kugel auf der Oberfläche auch bei vollkommen elastischer Deformation geschehen. Bei weiterer elastischer Deformation eines Körpers durch zusätzliche äußere Kräfte wird die durch Deformation gespeicherte Energie bei der Trennung wieder reversibel frei [95, 104, 106]. Zu einer Haftkraftverstärkung durch elastische Verformung kann es nach Rumpf [95] nur dann kommen, wenn dabei die Anzahl der Kontaktstellen zwischen Partikel und Oberfläche erhöht wird.

Plastische, dauerhafte Verformung eines Partikels auf einer harten Oberfläche führt durch irreversible Vergrößerung der Kontaktfläche von A_{ideal} auf $A_{\text{plastisch}}$ zur Verstärkung der Haftkraft im Kontaktbereich. Wenn eine Kugel durch eine zusätzliche hohe äußere Kraft $F_{\text{außen}}$ auf eine harte Fläche gepresst wird, kann die Haftkraftverstärkung durch plastische Verformung des Partikels auftreten. Sind die Hertz'sche Härte HH , die materialspezifische Hamaker Konstante H und der Partikelabstand a zwischen verformter Kugel und Platte nach Druckentlastung bekannt, kann $F_{\text{plastisch}}$ mit Gleichung (2.56) berechnet werden [95, 104].

$$F_{\text{plastisch}} \approx F_{\text{ideal}} + F_{\text{außen}} \cdot \frac{H}{6 \cdot \pi \cdot a_0^3} \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{A_0}{A_{\text{plastisch}}} \right) \quad (2.56)$$

Die Haftkraft bei plastischer Deformation $F_{\text{plastisch}}$ ist unter Berücksichtigung des zweiten, positiven Terms größer als die Haftkraft beim Kontakt am idealen System Kugel-Platte.

2.4.2 Bestimmung der Haftkräfte mit dem Johnson-Kendall-Roberts Modell

Die Oberflächenenergie eines Feststoffes hat als Materialkonstante einen entscheidenden Einfluß auf die Haftung F_{JKR} zwischen Partikel und Oberfläche. Das Gleichgewicht zwischen glattem, weichem Partikel auf glatter, weicher Oberfläche wird durch die Elastizitätskräfte der Kontaktflächen beeinflusst. Das Johnson-Kendall-Roberts Modell (JKR) stellt den Zusammenhang zwischen diesen beiden Einflußgrößen basierend auf der Hertz'schen Theorie [35, 45] her. Die getroffenen Annahmen und die Herleitung des mathematischen Zusammenhangs sind in [45] dargestellt. Bei den Untersuchungen wurden Gummikugeln und Gelatinepartikeln verwendet. Die Berechnung kann bei gegebenem Kugelradius $d/2$ und der Oberflächenenergie γ_s mit Gleichung (2.57) erfolgen. Nach Gleichung (2.23) ist γ_s proportional zur Hamakerkonstante H .

$$F_{JKR} = 3 \cdot \pi \cdot \frac{d}{2} \cdot \gamma_s \quad (2.57)$$

Ferner beschreibt das JKR-Modell [45, 80] das Auftreten spontaner Enthaffung des Partikels von der Oberfläche, wenn der Radius der Kontaktfläche auf 63 % seines Ausgangswertes reduziert wurde.

Die Anwendung der JKR-Theorie wird durch zwei Bedingungen limitiert:

- 1) Die JKR-Theorie und die Hertz-Theorie, auf die sie aufbaut, gelten nur für glatte Oberflächen. Bei kleinen Erhebungen von wenigen Nanometern verringern sich die Anziehungskräfte merklich [43].
- 2) Die Theorie kann nur die Verformungen sehr weicher Materialien mit einem Elastizitätsmodul kleiner 10^7 Pa beschreiben. In der Originalarbeit von JKR wurden Gelatine- und Gummipartikeln mit einem Elastizitätsmodul von 10^4 bzw. 10^5 Pa verwendet [45].

2.4.3 Derjaguin-Muller-Toporov Modell

Das Derjaguin-Muller-Toporov Modell (DMT) beschreibt die Beeinflussung von Kontaktdeformation und molekularer Anziehung zwischen einer elastischen Kugel und einer starren Ebene ($E_{Kugel} \ll E_{Ebene}$). Im Kontaktbereich folgt die Deformation der Kugel der Theorie nach Hertz. Die Größe des Kontaktkreisradius ist nicht von Haftkräften beeinflusst [18]. Außerhalb der Kontaktregion existieren die Haftkräfte und werden durch den Ansatz der Oberflächenenergie berücksichtigt. Bei der DMT-Theorie ist im Gegensatz zur JKR-Betrachtung eine Überwindung der Haftkraft erst bei einer Kontaktfläche, die gegen den Grenzwert null läuft, möglich. Die Trennung von Partikeln wird als kontinuierlicher und nicht als spontaner Prozeß gesehen [80].

Die Haftkraft F_{DMT} im DMT-Modell kann nach Gleichung (2.58) ermittelt werden [18]. Auch hier ist nach Gleichung (2.23) γ_s proportional zur Hamakerkonstante H .

$$F_{\text{DMT}} = 4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{2} \cdot \gamma_s \quad (2.58)$$

Ein Vergleich zwischen F_{JKR} und F_{DMT} zeigt einen Unterschied auf. Dieser Unterschied ist jedoch im Vergleich zum Meßfehler bei der Bestimmung der Oberflächenenergie bzw. Hamaker Konstante so gering, daß die Diskussion dieses Unterschieds kaum Praxisrelevanz haben dürfte [80, 87, 103].

2.5 Darstellung der Adhäsion lebender Zellen

Mikroorganismen können sich im Gegensatz zu toter Materie aktiv bewegen. Zusätzlich können sie ihr Oberflächenpotential aktiv beeinflussen. Viele Mikroorganismen befinden sich in wässriger Lösung, haben also eine Nettoladung. Durch die DLVO-Theorie für das System Mikroorganismus - Oberfläche in wässrigem Medium würde sich im Kontaktbereich eine Abstoßung der Partikeln ergeben [31]. Dennoch haften viele Mikroorganismen auf Oberflächen. Spezielle Haftmechanismen und sogenannte extrapolymere Substanzen aus Proteinen und Zuckern [22] spielen im Prozeß der Mikroorganismenhaftung eine Rolle. So können Zellen die wirkende Kontaktfläche verändern und z.B. vom sekundären Minimum in das primäre Minimum der DLVO-Wechselwirkungsresultierenden „rutschen“. Ein feste Haftung ist die Folge. Pili und Geißeln können die Primäranheftung von Mikroorganismen unterstützen. Trotz dieser unterschiedlichen Anhaftungsvorgänge sind die physikalischen Grundprinzipien der Haftkraftberechnung von Mikroorganismen auf Oberflächen mit den gleichen Methoden der Haftkraftberechnung für Feststoffe durchzuführen. Weitere Kräfte wie spezifische Kräfte, hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken oder chemische Bindungen sind jedoch nicht grundsätzlich auszuschließen.

2.6 Beschreibung der Methoden zur Trennkraftbestimmung

Die beschriebenen Modelle zur Bestimmung der Haftkräfte zwischen Partikeln und Oberflächen beruhen auf Annahmen und Idealisierungen. Es handelt es sich dabei um mathematische Berechnungen, die teilweise vor mehr als 100 Jahren aufgestellt wurden, jedoch bis heute noch Gültigkeit haben. Um diese Berechnungsmethoden zu überprüfen, sind einige Meßprinzipien entwickelt worden, von denen im Rahmen dieser Arbeit die Methode der Trennkraftbestimmung mit dem Atomic Force Microscope (AFM), der Ultrazentrifuge und des Strömungskanal Anwendung finden.

2.6.1 Aufbau und Funktionsweise des AFM

2.6.1.1 Funktionsprinzip eines AFM

Das Scanning Tunneling Microscope wurde in den frühen achtziger Jahren von Binnig, Rohrer und Gerber entwickelt und mit dem Nobelpreis für Physik

ausgezeichnet. Das AFM, eine Weiterentwicklung des Scanning Tunneling Microscopes, ist mittlerweile ein etabliertes Instrument zur Untersuchung von Strukturen in nanoskopischen Längenskalen [8, 10]. Mit dem AFM können neben Oberflächenuntersuchungen auch Trennkräfte in der Größenordnung von Piconewton gemessen werden [73, 78, 108]. Durch eine abdichtbare sogenannte Flüssigkeitszelle können Messungen in definierter Umgebung vollzogen werden [96, 97]. Das Meßprinzip eines AFM ist Bild 2.16 dargestellt [23, 33].

Das Partikel, für das die nötige Kraft zur Trennung von der Testoberfläche bestimmt werden soll, wird an eine meist dreiecksförmige Blattfeder, den sogenannten Cantilever geklebt. Danach wird das angeklebte Partikel in Kontakt mit der Testoberfläche gebracht. Es wirken die Haftkräfte zwischen den Stoffen. Durch Absenken der auf einem exakt höhenverfahrbaren Piezo [25] positionierten Testoberfläche verbiegt sich der fest eingespannte Cantilever bis zu dem Punkt, an dem die Rückstellkräfte durch die Feder größer als die Haftkraft zwischen den Stoffen sind. Das Partikel wird von der Oberfläche abgetrennt. Ein an der Cantileverspitze gespiegelter Laserstrahl kann über einen Photodetektor die Auslenkung z des Cantilevers sehr genau bestimmen.

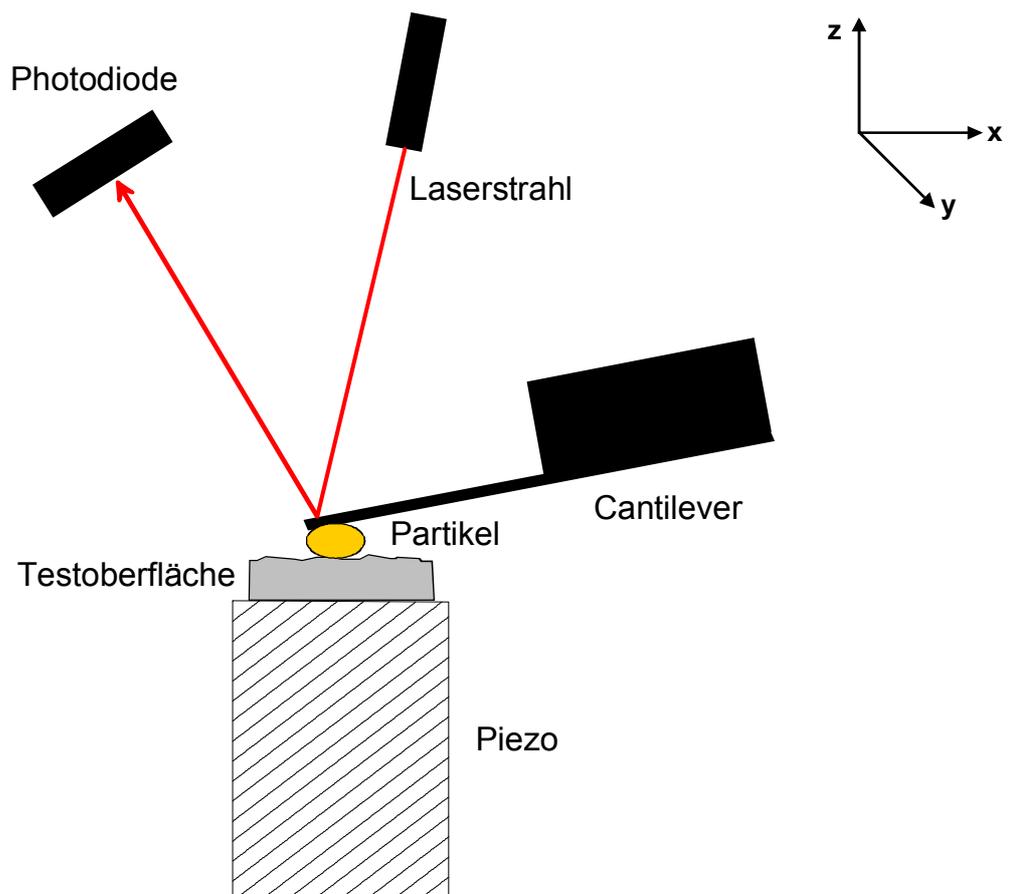


Bild 2.16 Beschreibung der Funktionsweise des AFM [33]

Ist die Federkonstante D der Blattfeder bekannt, kann mit dem gemessenen Weg z bis zur Trennung über das Hook'sche Gesetz in Gleichung (2.59) die Trennkraft des AFM F_{AFM} zwischen Partikel und Oberfläche berechnet werden [41].

$$F_{AFM} = D \cdot z \quad (2.59)$$

Bild 2.17 zeigt schematisch die Verbiegung des Cantilevers beim Annäherungsvorgang an die Oberfläche, während des Kontaktes und beim Trennen von der Oberfläche. Diese Form der Aufzeichnung wird Kraft-Weg- bzw. Kraft-Abstands-Kurve genannt.



Bild 2.17 Schematische Darstellung einer Kraft-Weg-Kurve: Annäherung an die Oberfläche (A), Sprung zum Kontakt (B), Kontakt (C), Haftung (D), Trennung (E) [33]

An der Abszisse ist die Position des Piezos (Wert für z) und an der Ordinate die Auslenkung (engl.: deflection) des reflektierten Laserstrahls aufgetragen. Die Linie durch A und B (Bild 2.17) beschreibt das Annähern, die Linie durch C und D das Entfernen des Cantilevers von der Oberfläche. Die zum Berechnen von F_{AFM} nötige Wegstrecke z kann nach der Kalibrierung des AFM zwischen den Punkten A und B abgelesen werden.

2.6.1.2 Bestimmung der Federkonstanten der AFM Cantilever

Zur Berechnung von F_{AFM} ist es notwendig, neben dem Weg z die Federkonstante D des jeweils benutzten Cantilevers möglichst exakt zu kennen. Die Herstellerangaben sind z.T. sehr ungenau und innerhalb einer Charge nicht konstant. Nachfolgend sind drei zerstörungsfreie Methoden zur Federkonstantenbestimmung beschrieben: die Methode der Berechnung von D aus den Maßen, die Methode der thermisch induzierten Fluktuation und die Methode der Resonanzfrequenzverschiebung durch angehängte Massen. Sie werden bezüglich Handling, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit untersucht.

Berechnung der Federkonstante des Cantilevers aus Maßen

Die Berechnung der Federkonstante $D_{\text{rechteckig}}$ für eine rechteckige Blattfeder kann nach Gleichung (2.60) vollzogen werden. Vereinfacht wird $D_{\text{dreieckig}}$ für dreiecksförmige Cantilever aus der Summe der beiden als rechteckig angenommenen Schenkel berechnet.

$$D_{\text{rechteckig}} = \frac{E \cdot t^3 \cdot w}{4 \cdot l_C^3} \quad (2.60)$$

Dazu ist es nötig den E-Modul und die geometrischen Maße Länge (l_C), Breite (w) und Dicke (t) möglichst genau zu bestimmen.

Eine genauere Methode zur Berechnung von $D_{\text{dreieckig}}$ wird in [118] hergeleitet. Mit b_C , dem Maß der Dreiecksbasis, ergibt sich Gleichung (2.61). Die Ermittlung des E-Moduls ist nicht trivial, da der Cantilever aus mehreren Schichten unterschiedlichen Materials gefertigt wird.

$$D_{\text{dreieckig}} = \frac{E \cdot t^3 \cdot b_C^3 \cdot w}{2 \cdot l_C^3 \cdot (4 \cdot w^3 + b_C^3)} \quad (2.61)$$

Bild 2.18 zeigt die zur Herleitung nach [118] verwendeten Cantilevermaße.

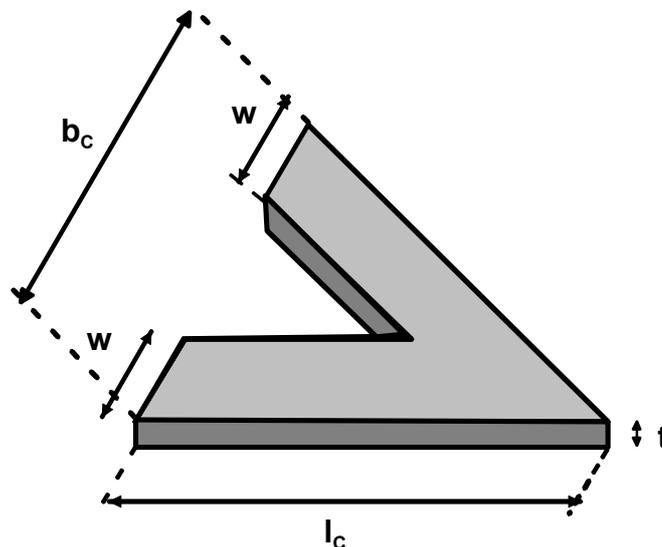


Bild 2.18 Abmaße eines dreieckigen Cantilevers [118]

Strukturelle Defekte einzelner Cantilever oder Variationen der Maße der Cantilever können mit der theoretischen Berechnung nicht ausreichend berücksichtigt werden. Die Bestimmung der Federkonstante durch Messung „integriert“ über alle Fehler. Es ergibt sich die „wahre“ Federkonstante bzw. defekte Cantilever werden frühzeitig erkannt.

Ermittlung der Federkonstante mit der Methode der angehängten Masse

Bei der Methode der angehängten Masse wird die Federkonstante durch Anhängen einer bekannten Masse M an den Cantilever über die Messung der Änderung der Resonanzfrequenz ν bestimmt. Das Anhängen der Masse (Glaskugel definierter Größe) erfolgt nur durch Adhäsion [12, 14, 114].

Es wird die Resonanzfrequenz ν_0 des Cantilevers ohne angehängte Masse gemessen. Anschließend werden definierte Massen an den Cantilever angebracht, und die Resonanzfrequenz ν_i abhängig von der Masse M_i ermittelt. Die Resonanzfrequenz sinkt mit steigender Masse. Mit dem in Gleichung (2.62) beschriebenen Zusammenhang

$$D_{\text{Masse}} = 4 \cdot M_i \cdot \frac{\nu_0^2 \cdot \nu_i^2 \cdot \pi^2}{\nu_0^2 - \nu_i^2} \quad (2.62)$$

kann die Federkonstante des Cantilevers berechnet werden. Die Form des Cantilevers hat bei dieser Methode keinen wesentlichen Einfluß.

Thermisch induzierte Fluktuation als Möglichkeit zur Ermittlung der Federkonstante

Brown'sche Molekularbewegung führt zu thermischen Vibrationen des Cantilevers. Dies stellt die wesentliche Quelle des Rauschens beim AFM dar. Durch die definierte Messung der thermisch induzierten Fluktuation, auch thermisches Rauschen genannt, kann die Federsteifigkeit bestimmt werden [9, 14]. Befindet sich ein Teilchen in einem System der Temperatur T , besitzt es die mittlere thermische Energie $\frac{1}{2} k \cdot T$. Hierbei ist k die Boltzmann Konstante und T die absolute Temperatur. Die Bewegung des Cantilevers im „kräftefreien“ Fall ist bei einseitig und symmetrisch eingespanntem Federbalken nahezu in eine Raumrichtung fixiert [126]. Die thermische Energie wird in kinetische Energie in z -Richtung umgewandelt. Nach dem Gleichverteilungssatz ist die thermische gleich der kinetischen Energie. Es gilt Gleichung (2.63).

$$\frac{1}{2} \cdot k \cdot T = \frac{1}{2} \cdot D_{\text{Rauschen}} \cdot \hat{z}^2 \quad (2.63)$$

z ist die Verschiebung während einer bestimmten Beobachtungszeit, und \hat{z}^2 die mittlere quadratische Auslenkung des Cantilevers durch thermische Vibrationen. Es ergibt sich für die Berechnung der Federkonstante D_{Rauschen} mit der Methode der thermisch induzierten Fluktuation die Gleichung (2.64).

$$D_{\text{Rauschen}} = \frac{k \cdot T}{\hat{z}^2} \quad (2.64)$$

2.6.1.3 Fixieren von Partikeln am Cantilever

Beschreibung des Aufbaus der Hefezelle

Anorganische Substanzen können mit fest aushärtendem Klebstoff problemlos befestigt werden [65]. Es ist prinzipiell auch möglich, lebende Mikroorganismen (Hefezelle) am Cantilever anzukleben. Das im Klebstoff enthaltene Lösungsmittel wird jedoch in die Zelle diffundieren, den Mikroorganismus abtöten und dadurch möglicherweise die Adhäsionskraft beeinflussen. Die Immobilisierung [51] des Mikroorganismus am Cantilever erfolgt deshalb durch „schonende“ biochemische Fixierung nach dem Schlüssel-Schloß-Prinzip. Dazu muß die Zusammensetzung der Mikroorganismenoberfläche möglichst genau bekannt sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Mikroorganismus Bäckerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) verwendet. *Saccharomyces cerevisiae* wird in der Lebensmittelindustrie häufig als Leitorganismus für Verunreinigung und Restschmutz angesehen [1, 4, 22]. Sie ist einzellig, von runder oder elliptisch-ovaler Form, mit einem Durchmesser von 5-10 µm [2, 11]. Die Zellwand der Hefe macht ca. 20 % des Hefegewichts aus. Sie hat eine Dicke von ca. 100-200 nm und besteht zum größten Teil aus zwei Homopolysacchariden (Mannosen und / oder Glucosen), Eiweiß und Lipiden [112]. An ihrer Oberfläche ist die Zellmembran von einer Schleimhülle umgeben [34, 63], dem sogenannten Hefegummi, der überwiegend aus Mannan besteht (Bild 2.19).

Die Zusammensetzung der Hefezelle (Trockensubstanz) ist:

Stickstoffverbindungen 45 – 60 %, Kohlenhydrate 15 – 37 %, Fett 2 – 12 %, Spuren von Vitaminen sowie 6 – 12 % Asche. Glucan und Mannan besitzen mit jeweils 40 % den größten Massenanteil an der Zellwandtrockensubstanz [34]. Die einzelnen Komponenten können je nach Hefestamm, dem Alter der Zellen und den Wachstumsbedingungen in geringem Umfang variieren [63]. Die Haftung von Mikroorganismen wird von der Vitalität und dem Lebend-Tot-Verhältnis beeinflusst [98].

Zur Bestimmung der Trennkräfte zwischen Partikeln sind die in Kontakt stehenden Flächen relevant. Deshalb ist die Oberfläche der Hefezellwand der entscheidende Parameter für die Haftkräfte. Vom Rest der Hefezelle (Zellmembran, Zytoplasma, ...) läßt sich die Struktur der Zellwand nur schwer abgrenzen. Zum einen sind die Komponenten formlos, zum anderen sind sie stark verflochten und miteinander quervernetzt [5, 11]. Untersuchungen von BOWEN et al. [4] und DICOSIMO et al. [20] zeigten, daß sich die Haftkraft von Hefezellen in Verlaufe ihres Lebenszyklus ändert. Das Ausmaß der Veränderungen kann über die Veränderung des Zeta-Potentials bestimmt werden. Im Verlaufe des Alters ändert sich demnach die elektrostatische Kraft. HUSMARK [39] und SAGVOLDEN et al. [96] stellten fest, daß Mikroorganismen ihre Haftung aktiv (durch Veränderung der Elektrostatik in der Zellwand) und passiv durch die „natürlichen“ Haftkräfte beeinflussen können. Eine Kommunikation unter Zellen wurde von YAMAMOTO et al. [130] postuliert.

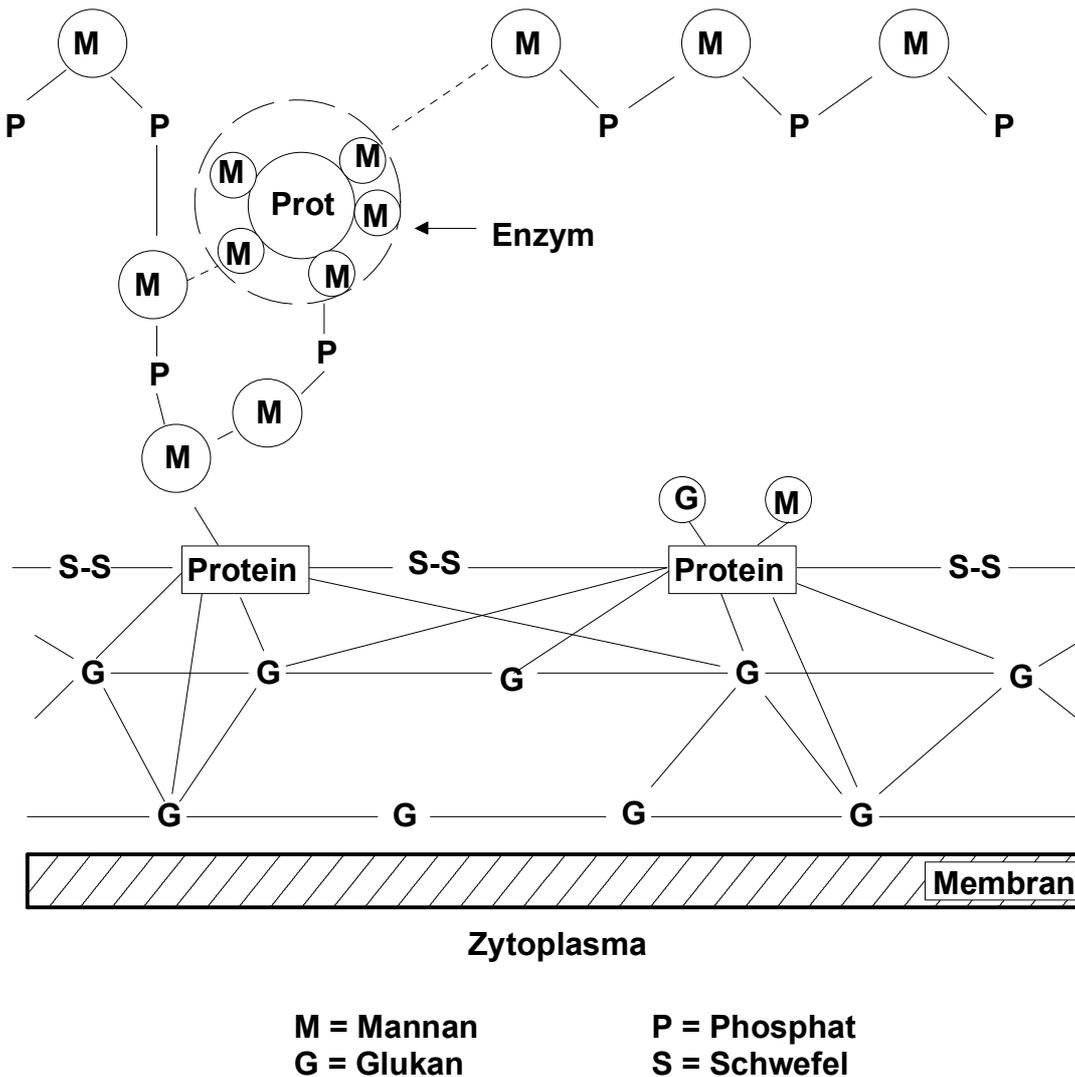


Bild 2.19 Schematischer Aufbau der Oberfläche einer Hefezelle [5]

Prinzip der Funktionalisierung des Cantilevers zum Fixieren der Mikroorganismen

Die Hefezellen sollen mit einem speziellen biochemischen Verfahren nach dem Schlüssel-Schloß-Prinzip am Cantilever fixiert werden. Dieser Vorgang wird Funktionalisieren genannt. Durch die hohe Konzentration von Glukan und Mannan in der Zellwand sollte es möglich sein, eine Fixierung der Hefezelle über diese Bestandteile zu erreichen. Die Polymere der Mannose sind kovalent an Peptide gebunden. Sie werden auch Mannoproteine genannt. In der Zellwand üben sie verschiedene Funktionen (Stabilität, Struktur, Kopplungsstellen, ...) aus. Bei *Saccharomyces cerevisiae* haben diese Verzweigungen eine Länge von ein bis vier Mannoseeinheiten [24].

Die Glucane hingegen können als körnige oder fasrige Bestandteile vorkommen. Die körnigen Glucane liegen an der Zelloberfläche und sind hoch verzweigt. Sie sind vorwiegend $\beta(1\rightarrow6)$ und zu einem geringen Anteil $\beta(1\rightarrow3)$ verknüpft. Die fasrigen

Anteile haben zum größten Teil $\beta(1\rightarrow3)$ und eine geringe Anzahl $\beta(1\rightarrow6)$ Verknüpfungen. Die $\beta(1\rightarrow6)$ Bindungen sind meist Verzweigungsstellen [63].

In der Mikrobiologie wurde beobachtet, daß Bakterien über die Pili oder ihre Zelloberfläche an Hefezellen andocken können [28]. Diese Zellhaftung wird durch Lektine ermöglicht [24, 39]. Lektine sind Proteine oder Glykoproteine, die Kohlenhydrate reversibel binden können. Sie katalysieren weder eine Reaktion noch werden die Kohlenhydrate in irgendeiner Weise chemisch verändert. Gegenüber ihren Bindungspartnern zeigen sie zudem hohe Spezifität [24]. Das Lektin Concanavalin A (Con A), kann an seinen Kohlenhydrat-Bindungsstellen auch Peptide binden. Diese Peptide müssen jedoch eine ähnliche Gestalt wie Kohlenhydrate und die zur Bindung erforderlichen chemischen Eigenschaften haben [24].

Die Wechselwirkungen im Kohlenhydrat-Protein-Komplex werden durch Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe und van der Waals Kräfte verursacht [24]. Wasserstoffbrückenbindungen spielen eine große Rolle bei der Entstehung eines Komplexes. Hydrophobe Kräfte sind besonders für die Spezifität der Kohlenhydratbindungsstellen verantwortlich.

Die Kohlenhydrate in biologischen Systemen (z.B. Mannoprotein der Hefezelle) sind gewöhnlich hoch verzweigt. Sowohl die Verzweigungsstruktur als auch die Anzahl der Verzweigungen haben großen Einfluß auf die Wechselwirkungen mit den Lektinen. Eine lineare Zunahme der Anzahl der Kohlenhydratliganden, die zur Bindung eines Lektins zur Verfügung stehen, sorgt in etwa für einen logarithmischen Anstieg der Affinität. Diese starke Affinitätszunahme durch eine Mehrwertigkeit der Kohlenhydrate wird „Glycoside Cluster Effect“ genannt. Das eindrucksvollste Beispiel für diesen Effekt ist ein menschliches Leberlektin. Dieses Lektin bindet ein-, zwei- und dreiwertige mit Galaktose endende Oligosaccharide in einem Affinitätsverhältnis von etwa 1 : 1.000 : 1.000.000. Der Grund für diesen gewaltigen „Cluster Effect“ ist die starre Anordnung der Rezeptorbindungsstellen, die räumlich den Oligosaccharid-Strukturen entsprechen. So können die Galaktoseenden problemlos an die mehrfachen Rezeptorbindungsstellen andocken [24].

Die Lektine sind meistens aus mehreren Aminosäure-Ketten zusammengesetzt. Die Ketten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen zu einer räumlichen Gestalt (Sekundärstruktur) gefaltet. Die wichtigsten Strukturen sind die α -Helix und das β -Faltblatt. Zur Befestigung des Lektins und der Hefezelle am Cantilever muß zuerst eine sogenannte Funktionalisierung durchgeführt werden. Das Prinzip ist in Bild 2.20 dargestellt.

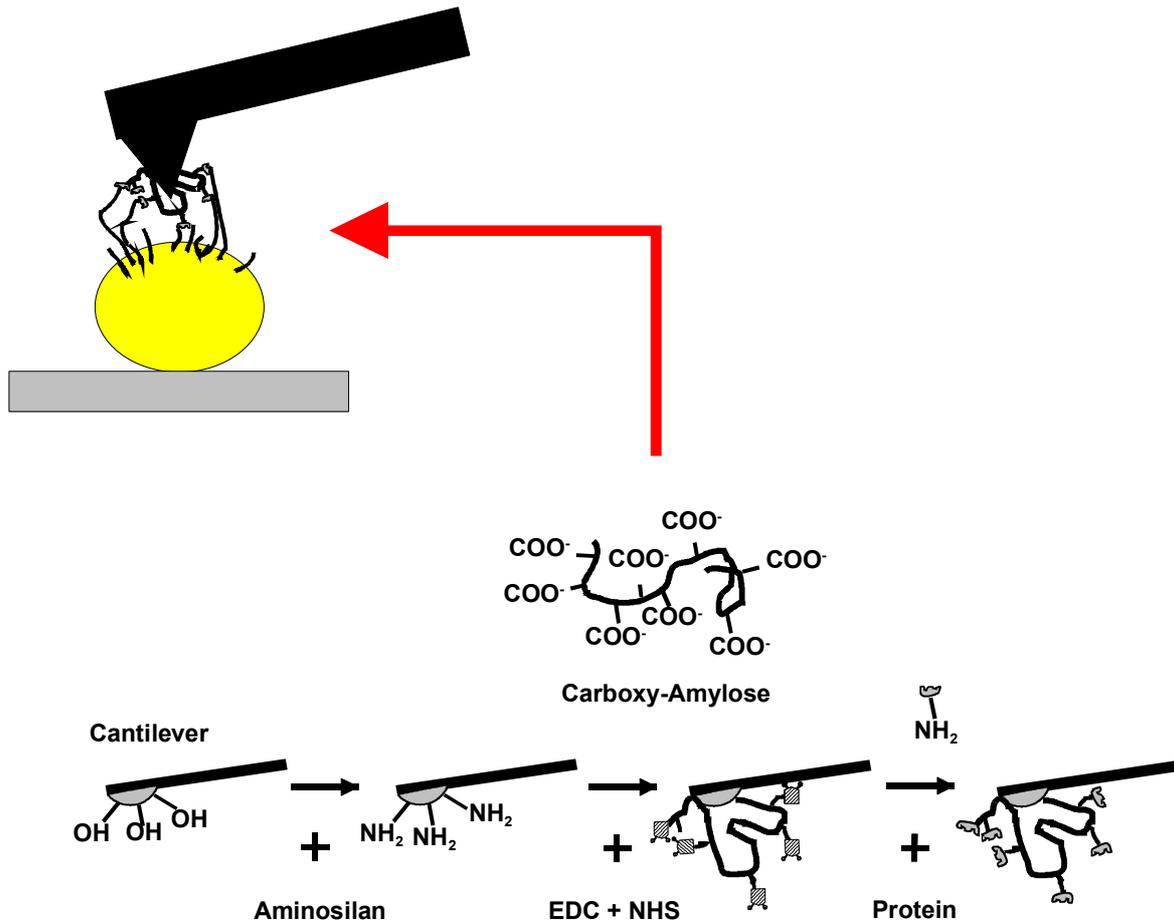


Bild 2.20 Funktionalisierung eines Cantilevers nach dem Schlüssel-Schloß-Prinzip [126]

An das auf der Cantileveroberfläche vorhandene Siliziumoxid wird eine Aminogruppe gebunden. Dies geschieht mit Aminosilan und wird als Silanisierung bezeichnet. Nach der Silanisierung können die Cantilever trocken für mehrere Wochen stabil gelagert werden. Im nächsten Schritt wird der Cantilever in wässriger Lösung in Carboxymethylamylose eingelegt. Die Reaktion wird mit einer Phosphatpufferlösung aus N-Hydroxysuccinimid (NHS) und [3-(Dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimid Methiodid (EDC) aktiviert. Die Aminogruppe geht mit einer Carboxylgruppe eine kovalente Peptidbindung ein. Ebenfalls über eine Peptidbindung wird die Carboxylgruppe der Carboxymethylamylose an primäre Aminogruppen des Bindungspartners Lektin (Schloß) kovalent verknüpft. Die Summe der Bindungen halten Kräfte von einigen Nanonewton aus [126].

Das Polysaccharid Amylose dient vorwiegend als Spacer, um unspezifische Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Spitze zu verhindern. Diese Wechselwirkungen könnten auftreten, weil Schlüssel und Schloß nur wenige Angström groß sind und deshalb die Spitze sehr stark an die Oberfläche angenähert werden muß. An den Cantilever kann die Hefezelle über ihre Oberfläche „biologisch“ angeklebt werden. Die exakte Positionierung an der Cantileverspitze wird mit einem Mikroskop und einem Mikromanipulator vorgenommen.

2.6.2 Messung der Trennkraft mit der Ultrazentrifuge

Bei gleichförmiger Rotation mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω_Z wirken auf ein haftendes Partikel die Haftkraft F_H und die Zentrifugalkraft $F_{\text{Zentrifuge}}$ (Bild 2.21).

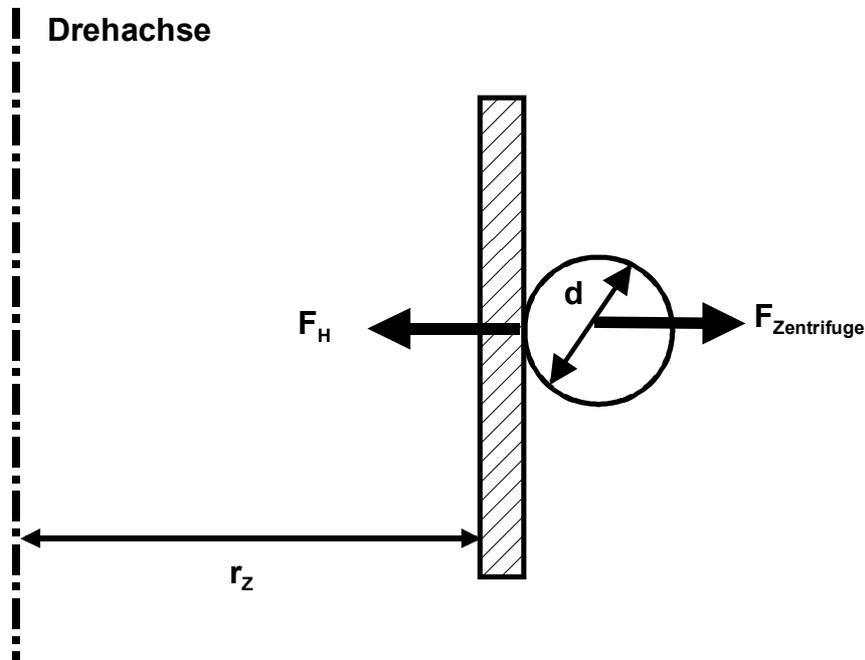


Bild 2.21 Auf ein Partikel wirkende Kräfte während des Zentrifugierens

Die Gewichtskraft F_G ist für Partikel mit einem Durchmesser von $d < 100 \mu\text{m}$ vernachlässigbar [83]. Die auf ein Partikel während des Zentrifugierens wirkende Kraft wird nach Gleichung (2.65) berechnet.

$$F_{\text{Zentrifuge}} = m_p \cdot r_z \cdot \omega_Z^2 = m_p \cdot r_z \cdot (2 \cdot \pi \cdot n_Z)^2 \quad (2.65)$$

r_z beschreibt den Radius zwischen Rotorachse und Plättchen, ω_Z die Winkelgeschwindigkeit und m_p die Masse des betrachteten Partikels. ω_Z wird aus der einstellbaren Drehzahl der Zentrifuge n_Z in [1/s] berechnet. Die Masse m_p der Partikeln bestimmt sich nach Gleichung (2.66).

$$m_p = (\rho_p - \rho_{\text{Fluid}}) \cdot V_p = \Delta\rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \pi \quad (2.66)$$

Hier ist $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz aus Partikelmaterial ρ_p und umgebendem Fluid ρ_{Fluid} . V_p ist das Partikelvolumen. Zur Berechnung des Partikelvolumens wird der mittlere Durchmesser der Partikeln d aus der Partikelgrößenanalyse verwendet. Bei den

Versuchen in Wasser wird die Dichte des Fluides mit $\rho_{\text{Wasser}} = 1000 \text{ kg/m}^3$, bei den Versuchen in Umgebungsbedingungen die der Luft mit $\rho_{\text{Luft}} \approx 1 \text{ kg/m}^3$ angenommen. Ist die Zentrifugalkraft $F_{\text{Zentrifuge}}$ größer als die Haftkraft F_{H} , wird das Partikel von der Oberfläche abgetrennt [82, 83].

Mit der Zentrifugenmethode werden keine Einzelpartikeln, sondern Partikelkollektive untersucht. Bei einem Versuch wird eine große Anzahl von Partikeln betrachtet [46]. Die Auszählung der Partikeln erfolgt jeweils mit der automatischen Bildanalyse. Der Quotient aus der Partikelanzahl nach dem Zentrifugieren n_{nachher} und vor dem Zentrifugieren n_{vorher} wird als Rückstand RÜ definiert und nach Gleichung (2.67) berechnet. Die Messungen führen aufgrund der großen Anzahl an gleichzeitig untersuchten Partikeln mit unterschiedlichen Durchmessern und Kontaktpunkten nicht zu einer definierten Haftkraft für das System, sondern zu einer Haftkraftverteilung. Die Breite der Verteilung ist systemabhängig [37]. Die Konfidenzintervalle um die Mittelwerte werden basierend auf der Student-t-Verteilung mit einem Vertrauensbereich von 95 % berechnet.

$$R\ddot{U} = \frac{n_{\text{nachher}}}{n_{\text{vorher}}} \quad (2.67)$$

Bei einem Rückstand R von 50 % ist die dazugehörige Kraft als sogenannte mittlere Trennkraft definiert. Sie charakterisiert das Haftsystm (Partikelkollektiv und Testoberfläche) bezüglich der Trenneigenschaften [95, 102].

Partikeln sind bei nicht transparenten Oberflächen nur mit einem Auflichtmikroskop zu beobachten. Unterscheiden sich die Hefezellen farblich nur schwach von der Oberfläche, ist eine Färbung vorzunehmen. Acridinorange ist dafür geeignet. Bei Anregung unter UV-Licht fluoresziert Acridinorange. Die Hefezellen erscheinen hellgrün bis hellorange leuchtend vor schwarzem Hintergrund. Die automatische Bildanalyse kann die Anzahl der Partikeln bestimmen. Versuche müssen jedoch zeigen, ob die Färbung mit Acridinorange einen Einfluß auf die Haftung der Hefe im Vergleich zum ungefärbten Zustand hat [31]. Mit der Zentrifugenmethode ist es je nach Positionierung der Testoberfläche im Rotor möglich, die Trennkräfte in verschiedenen Winkeln zur Oberfläche angreifen zu lassen. Trennkräfte normal zur Oberfläche sind am größten. Die minimale Trennkraft muß bei einem Winkel von etwa 120° aufgebracht werden [44, 119]. Gründe hierfür sind noch nicht hinreichend bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit der Zentrifuge die Trennkräfte normal und tangential zur Oberfläche ermittelt.

2.6.3 Theorie zur Trennung von Partikeln bei der Strömungsablösung

Ein Fluidvolumen wird durch eine Kraft durch ein Rohr bewegt, wenn durch Reibung auftretende Widerstände (Zähigkeit) überwunden werden [67, 129]. Die dazu nötige Schubspannung für normalviskose, newtonsche Fluide (z.B. Wasser) wird über den Newtonschen Reibungssatz durch Multiplikation der dynamischen Viskosität η mit

dem Geschwindigkeitsgradienten an der Wand in Gleichung (2.68) beschrieben [21, 74, 75].

$$\tau_w = \frac{\text{Schubkraft}}{\text{Berührungsfläche}} = \eta \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_w \quad (2.68)$$

Der Geschwindigkeitsgradient verläuft im wandnahen Bereich der viskosen Unterschicht linear, da molekulare Viskositätskräfte wirken. Die laminare Grenzschicht hat im Bereich der Wand einen deutlich kleineren Geschwindigkeitsgradienten als die turbulente Grenzschicht und weist eine geringere Wandschubspannung auf [13, 36, 115].

Bewegen sich Strömungsschichten in voneinander getrennten Bahnen, handelt es sich um laminare Strömung. Bei der turbulenten Kolbenströmung wird die geordnete Hauptströmung durch räumlich und zeitlich veränderliche Schwankungen überlagert. Dabei findet ein Masse-, Impuls- und Energieaustausch statt [17, 49, 115]. CLEAVER und YATES [13] stellen die Hypothese auf, daß Wirbel aus der turbulenten Strömung trotzdem in die laminare Unterschicht einschlagen können und somit zusätzlich Partikeln von der Oberfläche lösen.

Charakterisiert wird eine Rohrströmung durch die Reynoldszahl. Für laminare Strömung ist die kritische Reynoldszahl $Re_{krit} < 2320$. Für $Re > Re_{krit}$ ist sie turbulent. Nach Gleichung (2.69) kann die Reynoldszahl mit der mittleren Geschwindigkeit v_m , dem Rohrdurchmesser D_{Kanal} und der kinematischen Viskosität ν berechnet werden.

$$Re = \frac{v_m \cdot D_{Kanal}}{\nu} \quad (2.69)$$

Kommen nicht kreisförmige Rohre zum Einsatz, wird mit Gleichung (2.70), der Fläche des Kanalquerschnitts A_{Kanal} und dem Umfang des Kanalquerschnitts U_{Kanal} ein hydraulischer (gleichwertiger) Durchmesser DG_{Kanal} bestimmt.

$$DG_{Kanal} = 4 \cdot \frac{A_{Kanal}}{U_{Kanal}} \quad (2.70)$$

Die Dicke δ_s der laminaren Unterschicht bei turbulenter Strömung [125, 131] bestimmt sich aus Gleichung (2.71) mit der kinematischen Fluidviskosität ν , der Fluidichte ρ_{Fluid} und der wirkenden Wandschubspannung τ_w .

$$\delta_s = \nu \cdot \sqrt{\frac{\rho_{Fluid}}{\tau_w}} \quad (2.71)$$

Innerhalb dieser laminaren Unterschicht kommen die turbulenten Schwankungsbewegungen zur Ruhe. Es wirkt nur noch die Viskosität des Fluids [75, 77, 115]. Die dabei auftretende Wandschubspannung τ_w berechnet sich für stationäre Rohrströmung mit der Rohrreibungszahl λ_R nach Gleichung (2.72).

$$\tau_w = \frac{\lambda_R}{8} \cdot \rho_{\text{Fluid}} \cdot v_m^2 \quad (2.72)$$

Auf ein kugeliges Partikel des Durchmessers d innerhalb der laminaren Grenzschicht, wirkt durch die Wandschubspannung τ_w eine hydrodynamische Kraft F_{Kanal} nach Gleichung (2.73) [38, 49, 115, 122].

$$F_{\text{Kanal}} = 8 \cdot d^2 \cdot \tau_w \quad (2.73)$$

Auftriebs- (F_{Auftrieb}) und Gewichtskräfte (F_G) der umströmten Partikeln sind um Größenordnungen kleiner als die Haftkräfte und die hydrodynamische Kraft F_{Kanal} . Sie werden vernachlässigt [37, 93; 122]. $F_{\text{Gleichgewicht}}$ ist die Gleichgewichtskraft. Die auf ein Partikel in der Strömung wirkenden Kräfte sind in Bild 2.22 dargestellt.

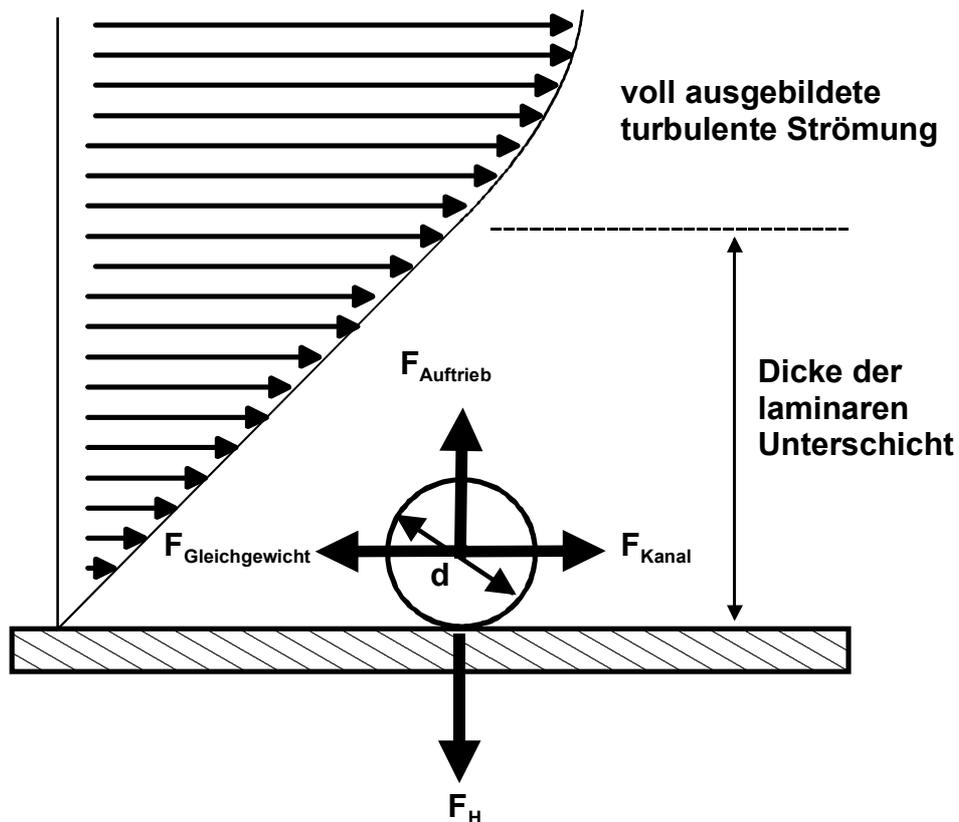


Bild 2.22 Kräfte auf ein Partikel im Strömungsfeld [122]

In der Literatur [13, 33, 37, 94] wird allgemein gezeigt, daß die tangential zur Oberfläche wirkenden hydrodynamischen Kräfte zum Ablösen der Partikeln etwa 10 bis 100 mal geringer sind als z.B. AFM-Trennkräfte normal zur Oberfläche. Dies wird durch ein Wegrollen der Partikeln, das zur Reduktion der nötigen Trennkräfte führen soll, beschrieben [122]. HAZEL und PEDLEY [32] konnten eine Ausrichtung der Zellen im Strömungsfeld beobachten. Dies reduziert die Anströmfläche der Hefezelle und die angreifende hydrodynamische Kraft. Die Hefe kann demnach die Haftung möglicherweise aktiv und „intelligent“ beeinflussen.

Eine Gleichgewichtsbedingung zwischen Reibungskraft an einem Mantelsegment der Länge L mit dem Durchmesser D_{Kanal} und der resultierenden Druckdifferenz ($\Delta p = p_1 - p_2$) über L lässt mit Gleichung (2.74) die Wandschubspannung τ_w in einem Rohr bei Annahme einer voll ausgebildeten turbulenten Strömung im Meßbereich ermitteln [49, 75, 85].

$$\tau_w = \frac{p_1 - p_2}{L} \cdot \frac{D_{\text{Kanal}}}{4} \quad (2.74)$$

Bild 2.23 zeigt systematisch den Aufbau der Differenzdruckmessung.

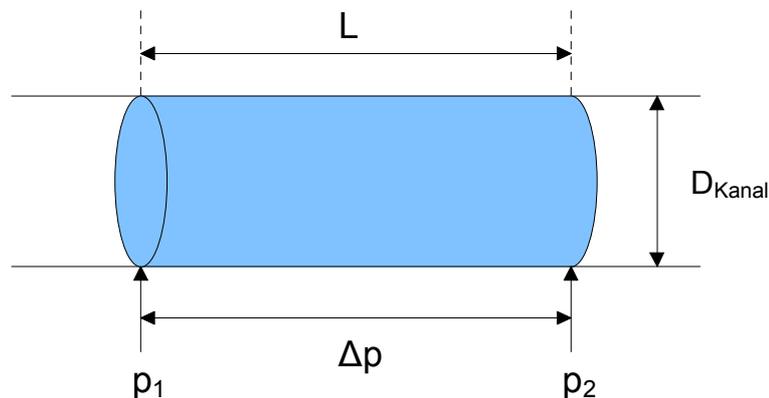


Bild 2.23 Bestimmung der Wandschubspannung durch Differenzdruckmessung

Zur reproduzierbaren Ermittlung des Differenzdrucks müssen beim Bau des Strömungskanals konstruktive Aspekte beachtet werden, um in der Meßstrecke eine voll ausgebildete, turbulente Strömung garantieren zu können [50, 57, 84, 94, 130]. Der Massenstrom der Flüssigkeit zum Kanal wird durch eine Zustromdüse geleitet. Hierbei erweist sich eine Flächenkontraktion von 6 : 1 als optimal. HUSSAIN und RAMJEE [40] verglichen verschiedene Düsenformen auf Schnelligkeit der definierten Strömungsbildung nach der Düse. Eine Düse deren Kontur der kubischen Gleichung (2.75) folgt, brachte die besten Ergebnisse. Diese Düsenform weist die geringste „Krümmung“ am Düseneintritt auf. Der geringe Druckgradient am Düseneintritt sowie eine kleine Grenzschichtdicke nach dem Austritt aus der Düse stellten sich als optimal heraus. Mit den Maßen für Ein- und Auslaufquerschnitt der

Düse (D_{ein} und D_{aus}) und der Gesamtlänge L_D der Düse kann mit Gleichung (2.75) der von x_D abhängige Radius der Düse $r_{\text{Düse}}$ berechnet werden.

$$r_{\text{Düse}} = \frac{D_{\text{ein}}}{2} - \frac{3}{2} \cdot (D_{\text{ein}} - D_{\text{aus}}) \cdot \left(\frac{x_D}{L_D}\right)^2 + (D_{\text{ein}} - D_{\text{aus}}) \cdot \left(\frac{x_D}{L_D}\right)^3 \quad (2.75)$$

Als Grenzwerte sind die beiden Endpunkte der Düse mit den Bedingungen (2.76) und (2.77) definiert. Die Maße sind von der Symmetrielinie der Düse aus definiert [40].

$$x_D = 0 \rightarrow r_{\text{Düse}} = D_{\text{ein}} / 2 \quad (2.76)$$

$$x_D = L \rightarrow r_{\text{Düse}} = D_{\text{aus}} / 2 \quad (2.77)$$

Ferner sollten dem Strömungskanal Waben- und oder Siebgleichrichter vorgeschaltet werden, um konstante Strömungsverhältnisse in der Meßstrecke zu gewährleisten [75]. Im Kanal ist eine ausreichende Einlaufstrecke vor der eigentlichen Meßstrecke von etwa dem 50- bis 80-fachen des Kanaldurchmessers zu berücksichtigen [17]. Die Bohrungen für die Differenzdruckmessungen müssen gratfrei und rechtwinklig zur angeströmten Oberfläche sein. Die Durchmesser der Bohrungen müssen je nach strömendem Fluid groß genug sein, um die Druckmessung nicht durch zusätzlich wirkende Kapillarkräfte in der Bohrung zu verfälschen. Sie dürfen jedoch die Strömung nicht verwirbeln und Meßfehler hervorrufen. Beispiele von konstruktiven Schwächen und die daraus entstehenden Meßfehler sowie deren prozentuale Größenordnungen zum Gesamtmeßwert sind in [75, 107] exemplarisch aufgeführt. Die Auswertung der Ablöseversuche bei den Strömungsversuchen erfolgt analog zu den Zentrifugenversuchen mit der automatischen Bildanalyse.

3 Material und Methoden

3.1 Zusammenstellung der untersuchten Oberflächen und Partikeln

3.1.1 Beschreibung der Testoberflächen

Die Untersuchung der Trennkraft ist abhängig vom verwendeten Haftsystm. Das untersuchte Material, die Durchmesser und Form der Partikeln sowie die Rauheit der Oberfläche haben entscheidenden Einfluß auf die Größe der Haftkraft. Als Testoberfläche kamen drei grundlegend unterschiedliche Materialgruppen zum Einsatz: Stahl als Vertreter der Metalle, Email als Vertreter der Gläser und PTFE als Kunststoff. Die Testoberflächen wurden durch Rauheits- und Kontaktwinkel-messungen charakterisiert. Vor jeder Trennkraftbestimmung wurde die Oberfläche gründlich mit einem weichen Tuch und Aceton gereinigt.

3.1.1.1 Charakterisierung des kaltgewalzten Edelstahl

Als Stahloberfläche wurde der in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie sehr häufig zum Einsatz kommende kaltgewalzte Edelstahl (c3) nach DIN 1.4404 verwendet. Er ist hochlegiert und besteht neben Eisen und Spurenelementen aus etwa 0,02 % Kohlenstoff, 17 % Chrom, 13 % Nickel und 2 % Molybdän. In den englischsprachigen Ländern wird dieser Stahl 316 L (low carbon stainless steel) genannt. Hergestellt und bearbeitet wurde der Stahl von der Firma *Poligrat GmbH, München*. Zur Herstellung unterschiedlicher Rauheiten wurden die 2 mm starken kaltgewalzten Oberflächen aus der Stahlhütte nachbearbeitet. Die Oberflächen wurden mit Schleifpapier geschliffen und einige Proben daraufhin mit einem Standardabtrag von 30-40 µm elektropoliert. Es kamen neun Stahloberflächen definierter Rauheit zum Einsatz. Die Rauheit der Oberflächen wurden im Labor der Firma *Poligrat GmbH, München* mit dem Perthometer (Messung von Mikrorauheiten) bestimmt. Die Rohdaten aus dem Perthometer konnten abgegriffen werden. Eine Berechnung der rms-Rauheit ist möglich. Zur Überprüfung wurden die Stahloberflächen sowie die PTFE- und Emailoberflächen bei der *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin* auf R_a und rms-Rauheit mit dem Weißlichtinterferometer vermessen. Die Ergebnisse sind gut vergleichbar. In Tabelle 3.1 sind die Stahloberflächen sowie deren R_a - und rms-Rauheiten aufgetragen. Die Korngröße K ist für das verwendete Schleifpapier charakteristisch. Je größer K ist, desto glatter wird die Oberfläche.

Zur Trennkraftmessung war es nötig, die Testoberflächen zu vereinzeln. Für die Untersuchungen am AFM und in der Zentrifuge wurden mit Laserverfahren Plättchen von 10 mm × 10 mm aus der definiert behandelten Stahlplatte herausgeschnitten. Die Lasertechnik als berührungslose Schneidetechnik hilft, eine unverletzte Oberfläche während des Zuschnitts zu gewährleisten. Die Plättchen für den

Strömungskanal haben die Maße 40 mm × 20 mm. Proben für geschliffene Testoberflächen wurden zur tangentialen Trennkraftmessung sowohl in als auch gegen Schleifrichtung vorbereitet. Zur Vermeidung von Kontamination der Oberfläche wurde die Testoberfläche während des Zuschnitts mit einer Folie abgeklebt.

Tabelle 3.1 Untersuchte Stahlproben mit zugehörigem arithmetischem Mitten- und quadratischer rms-Rauheit

Oberfläche	Abkürzung	Arithmetischer Mittenrauhwert R_a DIN 4768 [μm]	Quadratischer Mittenrauhwert R_q (rms-Wert) [μm]
Stahl original	orig.	0,40	0,57
Stahl original elektropoliert	orig. elpol.	0,10	0,13
Stahl K 400	K 400	0,56	0,72
Stahl K 400 elektropoliert	K 400 elpol.	0,14	0,18
Stahl K 240	K 240	1,10	1,36
Stahl K 240 elektropoliert	K 240 elpol.	0,19	0,22
Stahl K 120	K 120	1,50	1,78
Stahl K 120 elektropoliert	K 120 elpol.	0,66	0,76
Stahl K 80	K 80	6,02	6,11

3.1.1.2 Oberflächengestalt des Emails

Email gehört zu den glasartigen Stoffen. Es wird aufgrund der Beständigkeit gegen aggressive Stoffe v.a. in der pharmazeutischen und chemischen Industrie eingesetzt. Die Emailoberflächen stammen von der Firma *EHW Thale Email GmbH, Thale*. Sie haben die gleichen Maße wie die Stahloberflächen. Die Rauheitswerte sind in Tabelle 3.2 zu sehen. Durch die Art der Emailherstellung sowie das Brenn- und Abkühlverfahren wurden definierte Oberflächeneigenschaften eingestellt. Email 2290W, EDS8 und CW4 sind Chemiedeckemails auf Schlickerbasis, Email 1005 ist ein Grundemail für Wärmetauscherrohre und Email 1118 ist ein Sanitäremail ebenfalls auf Schlickerbasis. Im Vergleich zum geschliffenen Stahl haben die Emailoberflächen geringere Rauheitswerte.

Tabelle 3.2 Arithmetische Mitten- und quadratische rms-Rauheit der Emailproben

Oberfläche	Abkürzung	Arithmetischer Mittenrauhwert R_a DIN 4768 [μm]	Quadratischer Mittenrauhwert R_q (rms-Wert) [μm]
Email 2290W	2290W	0,08	0,10
Email ESD8	ESD8	0,09	0,11
Email CW4	CW4	0,08	0,10
Email 1005	1005	0,58	0,77
Email 1118	1118	0,14	0,17

3.1.1.3 Beschreibung der PTFE-Oberfläche

PTFE ist ein thermoplastischer milchig weißer Kunststoff. Es ist auch unter dem Namen „Teflon“ bekannt. Dieser Kunststoff wird im wesentlichen durch Pressung von PTFE-Pulver zu Blöcken hergestellt. Dabei können durch Füllstoffe die physikalischen Eigenschaften des PTFE gesteuert und an die verschiedenen Einsatzbedingungen angepasst werden. PTFE ist auch bei Betriebstemperaturen von -200°C bis zu $+260^{\circ}\text{C}$ gegen Chemikalien beständig. Die PTFE-Testoberflächen mit den oben genannten Maßen wurden von der Firma *Dyneon GmbH & Co. KG, Burgkirchen* zur Verfügung gestellt. TFM 2001 wurde durch Pastenextrusion, TFM 1600 wurde durch Schälén eines PTFE Blockes und PFA 6502 in Plattenform durch Sinterpressung hergestellt.

Tabelle 3.3 PTFE-Oberflächen mit arithmetischer Mitten- und quadratischer rms-Rauheit

Oberfläche	Abkürzung	Arithmetischer Mittenrauhwert R_a DIN 4768 [μm]	Quadratischer Mittenrauhwert R_q (rms-Wert) [μm]
Teflon TFM 1600	TFM 1600	0,52	0,61
Teflon TFM 2001	TFM 2001	0,36	0,43
Teflon PFA 6502 N	PFA 6502	0,21	0,31

3.1.2 Erläuterungen zu den Testpartikeln

3.1.2.1 Charakterisierung der untersuchten Glaskugeln

Glaskugeln kommen während der Versuche aus mehrerlei Gründen zum Einsatz. Die Materialkennwerte von Glas sind in der Vergangenheit hinreichend untersucht worden und in der Literatur veröffentlicht. Glaskugeln sind nahezu ideal rund, hart und praktisch nicht verformbar. Glas hat eine sehr glatte Oberfläche und ist deshalb für Trennkraftversuche geeignet. Die Kugeln wurden sowohl zum Messen der Trennkraft als auch zum Kalibrieren der Meßgeräte verwendet. Die Glaskugeln wurden von der Firma *Paul Auer GmbH, Mannheim* zur Verfügung gestellt. Sie werden üblicherweise zum Glasperlenstrahlen in der Industrie eingesetzt. Für die Untersuchungen wurde eine Glaskugelfraktion kleiner $32\ \mu\text{m}$ ausgesiebt. Die Partikelgrößenverteilung wurde am *Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde (MAK), Weihenstephan* mittels Laserbeugung aufgenommen. Zum Einsatz kam das Meßgerät „Helos“ der Firma *Sympatec, Clausthal-Zellerfeld*. Die Partikelgrößenverteilung als Summenverteilung $Q_3(d)$ ist in Bild 3.1 dargestellt. Die Feststoffdichte der Glaskugeln konnte über eine Dreifachmessung am Präzisions-Helium-Pyknometer „AccuPyc 1330“ der Firma *Micromeritics, Adelphi* mit einer Genauigkeit von $0,01\ \text{kg/m}^3$ zu $\rho_{\text{Glas}} = 2501,7\ \text{kg/m}^3$ bestimmt werden. Das Gewicht der

Glaskugelprobe wurde mit der „Waage MC1“ der Firma *Sartorius, Göttingen* mit einer Genauigkeit von 0,1 mg gemessen.

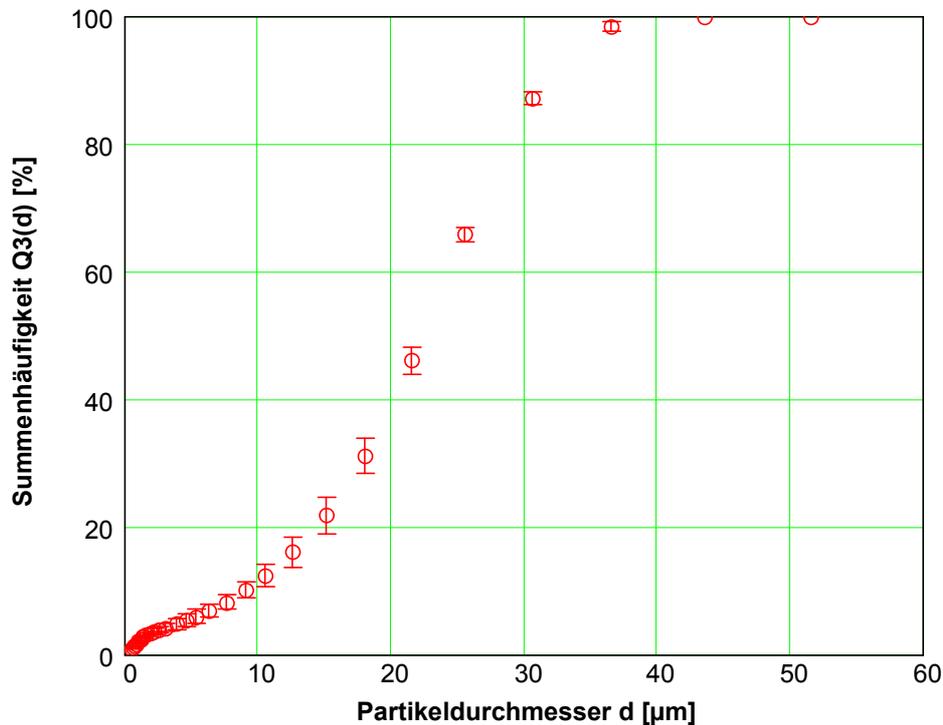


Bild 3.1 Partikelgrößenverteilung der Glaskugeln (bestimmt über Laserbeugung)

Die Verteilung ist mit d-Werten zwischen etwa 2 und 40 µm relativ breit. Der d_{50} -Wert der Glaskugeln ist 22,30 µm. Dieser wird für die weiteren Betrachtungen als charakteristische Größe für die Glaskugeln verwendet. Die Konfidenzintervalle stammen aus einer Dreifachbestimmung mit einem Vertrauensbereich für 95 % Wahrscheinlichkeit.

Zur Untersuchung der Trennkraft mit der Zentrifuge und dem Strömungskanal wurden die Glaskugeln in einem Monolayer auf die Testoberfläche aufgestreut. Die Partikeln hafteten auf der Oberfläche und konnten mit der automatischen Bildanalyse und dem Auflichtmikroskop ausgezählt werden.

3.1.2.2 Hefezellen als Testpartikeln

Als Mikroorganismus und „Modellverschmutzung“ wurde der Hefestamm *Saccharomyces cerevisiae* verwendet. Im Gegensatz zu den Glaskugeln sind die Materialkennwerte der Hefe aus der Literatur nur unzureichend bekannt. Außerdem wurde in der Literatur eine Veränderung der Kennwerte mit dem Lebenszyklus der Hefe beschrieben [4, 20, 98, 129]. Um den Zustand der Hefezellen definiert und v.a. konstant zu halten, wurde für die Versuche abgepresste Bäckerhefe in Würfelform eingesetzt. Für die Versuche wurden in 150 ml Leitungswasser 2 g Hefe suspendiert. Die Konzentration der Hefe in der Suspension wurde durch Messung der optischen Dichte mit etwa 7 Mio. Zellen / ml ermittelt. In diese Suspension wurden als Batch-

Kultur die gereinigten Oberflächen für 2 Tage eingelegt. Hiermit konnte ein Anhaften der Zellen sichergestellt werden. Für die Versuche wurde „Linco-Hefe“ der Firma *Lindenmeyer GmbH & Co. KG, Heilbronn* verwendet. Die Partikelgrößenanalyse der Hefe wurde ebenfalls mit Laserbeugung vorgenommen. Die Summenverteilung $Q_3(d)$ ist in Bild 3.2 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung der Hefe ist mit d -Werten zwischen etwa $2\ \mu\text{m}$ und $15\ \mu\text{m}$ eng. Der d_{50} -Wert beträgt $5,45\ \mu\text{m}$.

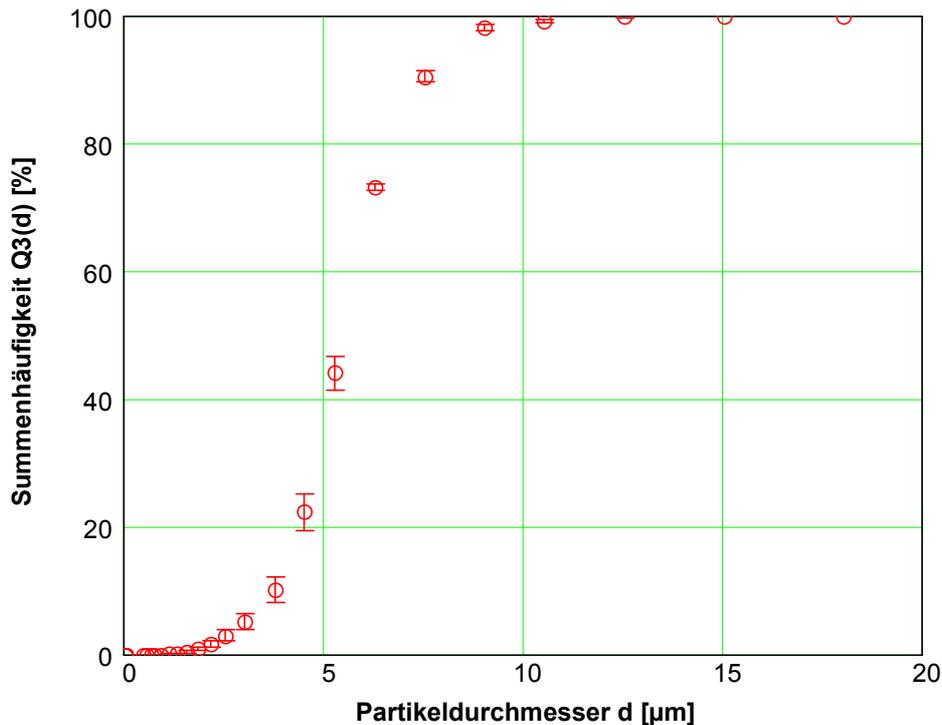


Bild 3.2 Partikelgrößenverteilung der Hefezellen (bestimmt über Laserbeugung)

Die Dichte der Hefe wurde mit $\rho_{\text{Hefe}} = 1071\ \text{kg/m}^3$ auf $2\ \text{kg/m}^3$ genau mit der Methode der kumulativen Sedimentationsanalyse ermittelt. Bei der kumulativen Sedimentationsanalyse wird die Menge der aussedimentierten Partikeln am unteren Ende einer Suspensionssäule erfaßt. Unter dem Mikroskop „Ergolux“ der Firma *Leitz, Wetzlar* wird die Anzahl der Partikeln in der Bodenebene der Suspensionssäule zeitabhängig bildanalytisch erfaßt.

Zu Beginn der Messung sind die Hefezellen homogen über das gesamte Volumen der Flüssigkeitssäule verteilt. Jede Hefezelle wird, nach einer meist vernachlässigbaren Beschleunigungsphase, mit der Sinkgeschwindigkeit zu Boden sinken. Die Partikelgrößenverteilung der Hefen zeigt eine homogene Verteilung (Bild 3.2). Es erreicht von jeder Partikelklasse pro Zeiteinheit die gleiche Anzahl an Hefezellen den Boden des Sedimentationsgefäßes. Die Gesamtanzahl der Hefen am Boden nimmt linear zu. Sind die größten Hefezellen mit der größten Sinkgeschwindigkeit vollständig in die unterste Ebene sedimentiert, steigt die Anzahl der zusätzlich auf den Boden sedimentierenden Hefen langsamer an (Annahme $\rho_{\text{Hefe}} = \text{const.}$). Sind alle Hefezellen sedimentiert, nimmt die Anzahl einen konstanten Wert an. Mit der

Bildanalyse ist es möglich, neben der Anzahl der sedimentierten Partikeln gleichzeitig auch deren Durchmesser zu bestimmen. Die gezählten Partikeln werden in Klassen eingeteilt. Aus der Zeit von Beginn der Sedimentation bis zur konstanten Anzahl der Hefezellen am Boden und der Höhe der Hefesuspension lässt sich die Sinkgeschwindigkeit der Klasse bestimmen. Da sowohl Partikelgröße als auch Sinkgeschwindigkeit gemessen wurden, kann die Feststoffdichte der Hefe ρ_{Hefe} unter Annahmen der Kugelform errechnet werden, wenn die Dichte und Viskosität der Hefesuspension bekannt ist.

3.2 Beschreibung der experimentellen Trennkraftmessung

3.2.1 Erläuterungen zu den AFM Messungen

3.2.1.1 Beschreibung der eingesetzten AFM Komponenten

Die Messungen am AFM wurden mit dem Gerät „Nanoscope IIIa Multimode“ der Firma *Digital Instruments – Veeco, Mannheim* durchgeführt. Das verwendete AFM ist durch den maximalen z-Hub des Piezos von etwa 6 μm für die Vermessung von biologischen Proben geeignet. Bei kleineren z-Hüben könnte durch die mögliche Deformation der biologischen Proben die Wegstrecke z nicht für das Ablösen der Hefezelle von der Oberfläche ausreichen. An das AFM ist ein Computer mit Kontroll- und Anzeige-Monitor angeschlossen. Hierüber kann die „Nanoscope Software“ bedient werden. Die Messungen am AFM können über eine Auflichtkamera und einen Bildschirm verfolgt werden.

Eine weitere Komponente des AFM ist der AFM - Kopf. In ihm befindet sich eine justierbare Photodiode, über die die Auslenkung des am Cantilever reflektierten Laserstrahls detektiert werden kann. Dazu ist der Laser am AFM - Kopf über Stellschrauben exakt auf der Cantileverspitze und im Zentrum der Photodiode zu positionieren. Das Substrat, an dem sich vier Cantilever befinden, kann im AFM - Kopf über den sogenannten Tipholder fixiert werden. Der Tipholder ist in zwei Ausführungen vorhanden. Zum einen gibt es den Tipholder für Messungen im trockenen System, zum anderen den Tipholder für Versuche in Flüssigkeiten (Fluidzelle). Über eine Spritze und zwei Schläuche wird das Fluid in die Zelle ein- bzw. ausgeleitet. Bild 3.3 und Bild 3.4 zeigen die zwei Ausführungen der Tipholder.

Die Fluidzelle bietet die Möglichkeit, definierte Umgebungsbedingungen am Haftsystem einzustellen. Durch Abdichtung der Fluidzelle gegen den Untergrund (Testoberfläche) ist es neben Untersuchungen in Flüssigkeiten auch möglich, durch Ausblasen mit trockenem Stickstoff in „absoluter“ Trockenheit zu messen. Das Messen in Flüssigkeit ist besonders bei der Untersuchung von Mikroorganismen von Bedeutung, da diese in ihrer natürlichen Umgebung untersucht werden können. Die Simulation realer Verhältnisse im Haftsystem Partikel-Oberfläche kann gewährleistet werden.



Bild 3.3 Tipholder für Messungen im Trockenen

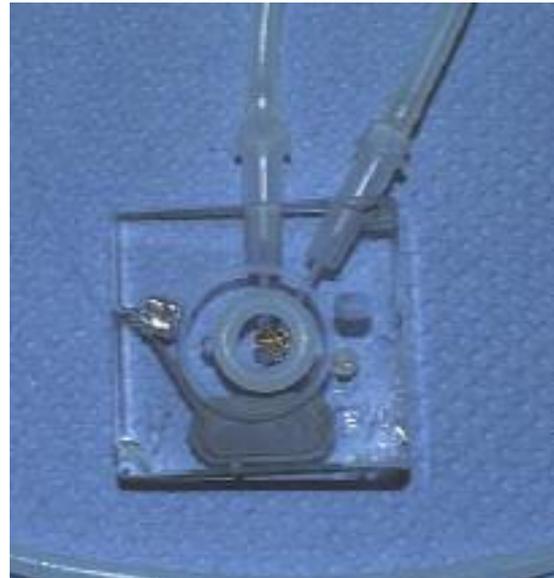


Bild 3.4 Tipholder für Messungen in Flüssigkeit (Fluidzelle)

In den Tipholdern wird das Substrat fixiert. Auf einem Substrat sind jeweils vier Cantilever mit unterschiedlichen Federkonstanten zu finden. Die Anordnung dieser Cantilever am Substrat ist in Bild 3.5 zu sehen. Die langen Federbalken haben jeweils eine Länge l_C von 200 μm und eine Basisbreite b_C von 40 μm , die kurzen eine Länge l_C von 100 μm und eine Basisbreite b_C von 20 μm . Sie unterscheiden sich in der Breite der Federbalken und somit in deren Federkonstante. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich mit „Veeco Nano Probe™ Cantilevern des Typs NP - O20“ der Firma *Digital Instruments – Veeco, Mannheim* gearbeitet. Die Cantilever sind dreieckig.



Bild 3.5 Anordnung der Cantilever am Substrat: (A) lang-dünn, (B) kurz-dünn, (C) kurz-dick, (D) lang-dick

Der Hersteller gibt für die Cantilever Federkonstanten an. Diese wurden aus den Maßen errechnet und sind Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Tabelle 3.4 Herstellerangaben zu den Federkonstanten der Cantilever

Cantilever (NP-O20)	Federkonstante [N/m]
lang-dick	0,12
kurz-dick	0,58
lang-dünn	0,06
kurz-dünn	0,32

3.2.1.2 Ermittlung der Federkonstanten für die Cantilever

Die Herstellerangaben zu den Federkonstanten können lediglich als Anhaltspunkt gesehen werden. Exakte Ergebnisse bei AFM Messungen lassen sich nur bei möglichst exakter Kenntnis der Federkonstante erzielen. Das Prinzip der Methoden zur zerstörungsfreien Bestimmung der Federkonstante wurde im Kapitel 2 beschrieben.

Berechnung der Federkonstante des Cantilevers aus den Maßen

Die Berechnung der Federkonstante aus den Maßen ist durch die Bestimmung der Maße mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit sehr viel Aufwand und vielen Fehlermöglichkeiten verbunden. Die Dicke t des Cantilevers (etwa 800 nm) geht in die Berechnung in der dritten Potenz ein. Kleine Variationen oder Meßungenauigkeiten in der Dicke können große Verfälschungen zur „wahren“ Federkonstante $D_{\text{dreieckig}}$ bedingen. Zusätzlich sind die Cantilever meist aus mehreren Materialschichten gefertigt. Daher ist eine genaue Angabe des E-Moduls schwer möglich. Die Methode der Berechnung aus den Maßen wurde im Rahmen dieser Arbeit als Vergleich angewandt. Als E-Modul diente ein Literaturwert von $E = 150 \text{ GPa}$ [118].

Ermittlung der Federkonstante mit der Methode der angehängten Masse

Bei der Ermittlung der Federkonstante mit der Methode der angehängten Masse wurden Glaskugeln (d zwischen 10 und 25 μm) durch Haftung am Cantilever befestigt. Die Resonanzfrequenz ν_0 des blanken Cantilevers kann mit dem AFM automatisch bestimmt werden. Der Cantilever wird im Tipholder und dieser in das AFM eingespannt und in ausreichender Entfernung von der darunter liegenden Probe justiert. Hiermit werden Wechselwirkungen zwischen Spitze und Oberfläche vermieden. Die Blattfeder wird in Schwingung versetzt und eine Frequenzkurve aufgenommen. Die Resonanzfrequenz kann am Maximum der Kurve abgelesen werden. Anschließend wird eine Glaskugel der Masse M_i durch Adhäsion am Cantilever befestigt und ebenfalls die Resonanzfrequenz ν_i bestimmt. Die Kugel wurde unter dem Mikroskop „Ergolux“ der Firma *Leitz, Wetzlar* mit Hilfe eines Mikromanipulators definiert an den Cantilever gebracht. Der Mikromanipulator wurde

selbst konstruiert. Er besteht aus drei jeweils rechtwinklig zueinander angeordneten Mikrometerschrauben (Bild 3.6).

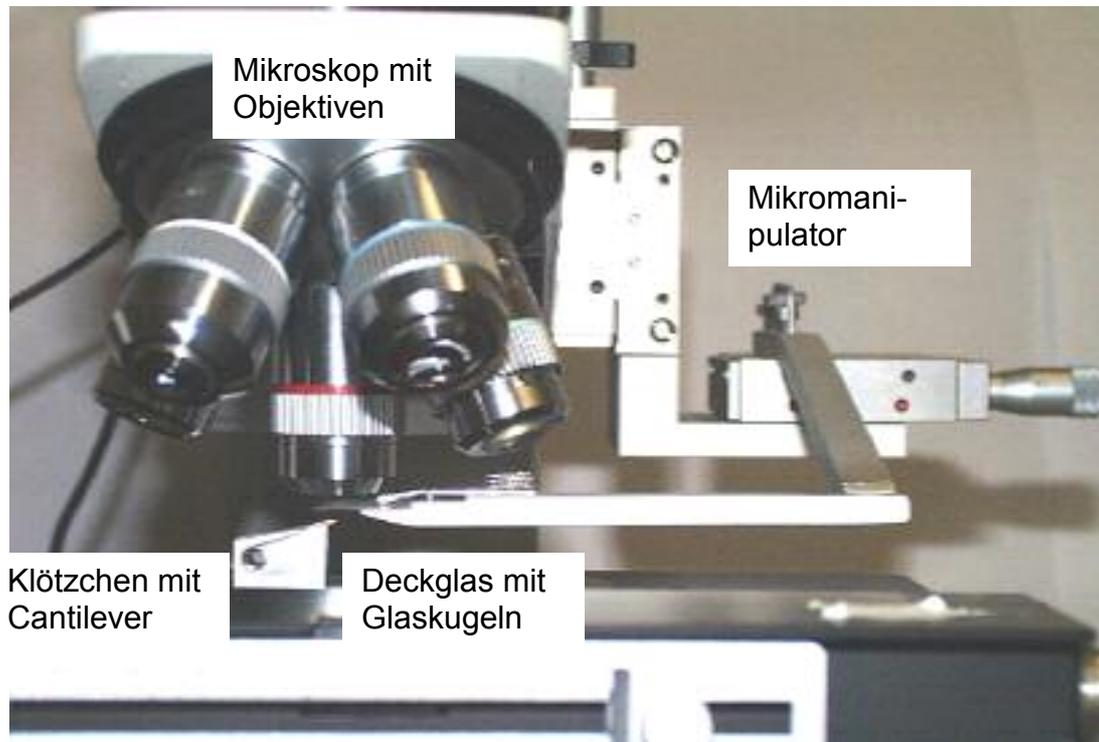


Bild 3.6 Mikroskop „Ergolux“ und Mikromanipulator zum Positionieren der Partikeln

Die Glaskugeln werden auf ein Deckgläschen gestreut und umgekehrt in den Mikromanipulator eingespannt. Der auf einem abgeschrägten Klötzchen fixierte Cantilever wird so in Position gebracht, daß sich eine am Deckgläschen haftende Glaskugel über dem Cantilever befindet. Die Cantileverspitze wird mit der Glaskugel in Kontakt gebracht (Bild 3.7). Durch leichte Bewegung des Cantilevers kann die Glaskugel von der Oberfläche des Deckgläschens abgelöst werden und haftet am Cantilever. Dieser Vorgang erfordert Fingerspitzengefühl. Schnelle Bewegungen könnten zum Abbrechen des Cantilevers führen. Vom Cantilever mit der anhaftenden Glaskugel wird ein Foto gemacht und mit der kalibrierten Bildanalyse die Größe der Kugel mit einer Abweichung von etwa $0,5 \mu\text{m}$ bestimmt.

Nach Bestimmung der Federkonstante D_{Masse} mit der adhätierenden Kugel kann der Cantilever zur Bestimmung der Trennkraft verwendet werden. Dazu wird die nur „leicht“ anhaftende Kugel durch Andrücken auf eine harte Oberfläche durch leichte Bewegungen wieder abgelöst. Der Cantilever kann für die Messung der Trennkraft zwischen Hefen, Partikeln und Oberflächen verwendet werden.

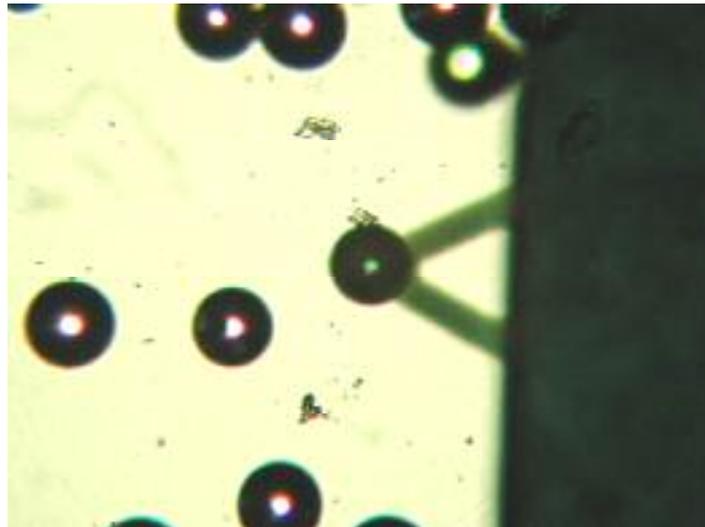


Bild 3.7 Positionierung einer Glaskugel am Cantilever

Thermisch induzierte Fluktuation als Möglichkeit zur Ermittlung der Federkonstante

Zum Kalibrieren des AFM auf den jeweiligen Cantilever wird die Durchbiegung des Cantilevers auf harter Oberfläche im Contact Mode ermittelt. Als harte Oberfläche wurde polierter Edelstahl „orig. elpol.“ verwendet. Es wird eine Kraft - Weg - Kurve zwischen dem Stahl und der Cantileverspitze aufgenommen. Die Deflection Sensitivity ist die Steigung der Kraft - Weg - Kurve. Der Cantilever wird in „weitem“ Abstand von der Oberfläche positioniert. Es wird ein „Bild“ von der durch Brown´sche Molekularbewegung erzeugten freien Schwingung des Cantilevers in der Luft aufgenommen. Die AFM Software transformiert das „Bild“ in Höheninformation. Die mittlere quadratische Auslenkung \hat{z}^2 kann in [nm²] abgelesen werden. Mit der gemessenen Temperatur in [K] kann die Federkonstante D_{Rauschen} berechnet werden.

3.2.1.3 Ankleben eines Testpartikels an den Cantilever

Zur Bestimmung der Trennkräfte von Partikeln müssen diese fest an den Cantilever angeklebt werden. Für das Ankleben der Glaskugel an den Cantilever wird der voll aushärtende Kleber „UHU plus endfest“ der Firma *UHU GmbH & Co. KG, Bühl* verwendet. Dieser wird in möglichst feinen Streifen auf einem Deckgläschen aufgebracht. Das Deckgläschen wird anschließend mit der Kleberseite nach unten in den Mikromanipulator eingespannt. Das Klötzchen mit dem Cantilever wird dem Deckgläschen angenähert und die Spitze des Cantilevers in den Kleber getaucht. Mit der klebenden Spitze wird wie bei der Bestimmung der Federkonstante mit angehängten Massen eine Glaskugel aufgenommen. Zum Aushärten des Klebers kommt der Cantilever mit der angehängten Glaskugel für 30 Minuten bei 90°C in den Trockenschrank. Anschließend kann mit den Messungen begonnen werden. Bild 3.8 zeigt eine REM-Aufnahme der Cantileverspitze vom Typ NP-O20 mit angeklebter Glaskugel. Cantilever mit angeklebten Partikeln können beliebig oft verwendet werden.

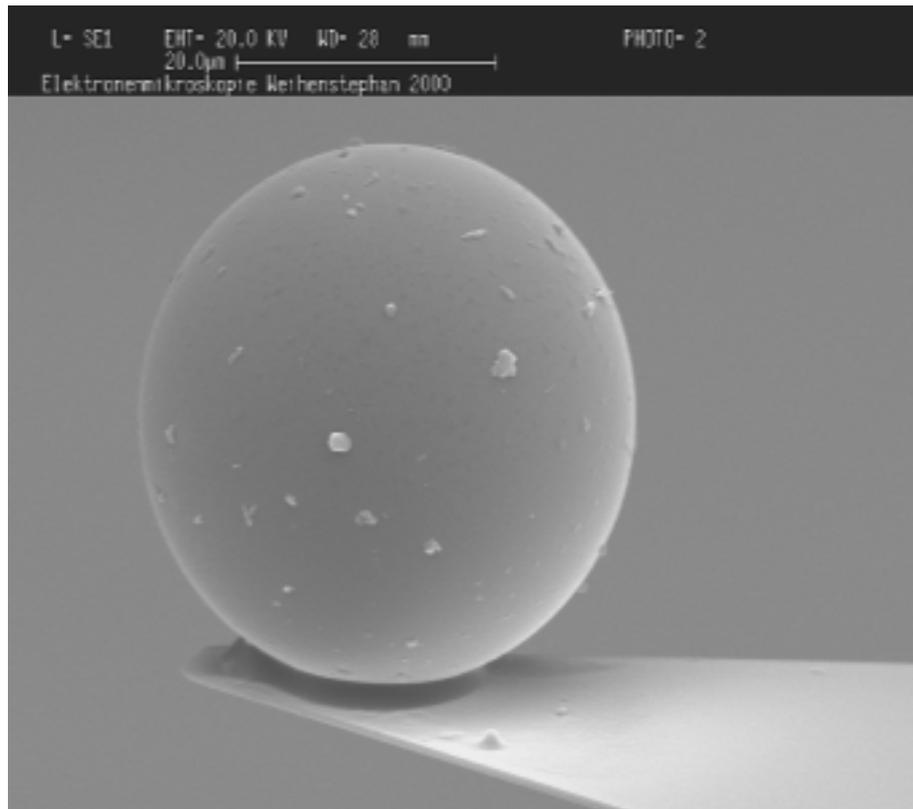


Bild 3.8 Cantilever mit aufgeklebter Glaskugel

3.2.1.4 Gestaltung der Funktionalisierung des Cantilevers

Die Fixierung der Hefezellen besteht aus 2 Schritten: der Silanisierung und der Funktionalisierung des Cantilevers.

Der Cantilever wird in 70 %-igem Ethanol gewaschen. Zur Silanisierung wird er für 10 Minuten bei 80 °C in eine Petrischale mit N¹-[3-(Trimetoxysilyl)propyl]-diethylentriamin der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen* gelegt und anschließend erneut in 70 %-igem Ethanol gewaschen. Danach wird der Cantilever für 15 Minuten bei 80 °C in destilliertes Wasser gegeben. Die Feder ist silanisiert und über mehrere Wochen für weitere Funktionalisierungen mit einer Aminogruppe stabil. Zur Funktionalisierung wird eine Carboxymethylamyloselösung aus 25 mg Carboxymethylamylose der *Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen* pro ml Phosphatpuffer (pH 7,4; eine Phosphatpuffer-Tablette pro 200 ml destilliertem Wasser) hergestellt. Die Lösung wird mit 10 mg N-Hydroxysuccinimid (NHS) der Firma *Merck KGaA, Darmstadt* pro ml Phosphatpuffer und 25 mg 1-[3-(Dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimid Methiodid (EDC) der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen* pro ml Phosphatpuffer aktiviert. Der Cantilever wird für 10 Minuten in diese Lösung gelegt und anschließend in Phosphatpuffer gespült.

Die Lösung mit dem Bindungspartner besteht aus dem Lectin Concanavalin A (ConA). Es wird 1 mg ConA von „*Canavalia ensiformis*“ (Jack Bean, Type IV, der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen*) pro ml Phosphatpuffer verwendet. Der Cantilever wird für mindestens eine Stunde in diese Lösung gelegt. Danach

erfolgt eine gründliche Reinigung des Cantilevers in Phosphatpuffer, um alle ungebundenen Moleküle zu entfernen. Der funktionalisierte Cantilever sollte am selben oder darauffolgenden Tag für Experimente verwendet werden. Es muß darauf geachtet werden, daß nicht mehr als 1 mg Lectin verwendet wird, da sonst der Cantilever verklebt. Die Federkonstante des Cantilevers wird nach dem Funktionalisieren bestimmt, da sie durch die angehängten Proteine verändert sein könnte. Die Hefezellen werden über eine Hefesuspension am Cantilever fixiert. Hierfür werden 2 g Hefe in 150 ml Leitungswasser suspendiert. Mit einer Pipette wird ein Tropfen Hefesuspension auf ein Deckgläschen gegeben. Dieses wird mit dem Tropfen auf der Unterseite in den Mikromanipulator eingespannt. Die Hefen werden wie bei den Glaskugeln durch den auf dem Klötzchen befindlichen Cantilever und mit dem Mikroskop aufgenommen.

3.2.1.5 Ermittlung der Kraft-Weg-Kurven mit dem AFM

Kraft-Weg-Kurven werden im Rahmen dieser Arbeit im Contact Mode aufgenommen. Die Partikeln bzw. Hefezellen wurden nach den oben beschriebenen Methoden an den Cantilever fixiert. Partikel und Testoberfläche werden in Kontakt gebracht. Die Kraft-Weg-Kurven für jede Probe wurden über zwei verschiedene Vorgehensweisen bestimmt. Zum einen wurden je 50 Messungen an 5 Orten gemacht. Die Orte wurden manuell durch Veränderung der x- und y-Koordinaten gewählt. Zum anderen wurden 400 Kurven an 400 verschiedenen Orten der Oberfläche in einer Matrix gemessen. Die Matrixmessung erfolgt automatisch. Ziel dieser Methode ist die Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Trennkraftversuche durch Wiederholungsmessung (50 Kurven an einem Ort) und die Ermittlung der Homogenität der Oberfläche über Trennkraftmessung eines größeren Ausschnitts (etwa $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) der Oberfläche (Matrixmessung). Die erhaltenen Kraft - Weg - Kurven werden mit dem Programm „Force“, einer Eigenentwicklung von VINTZELBERG, automatisch ausgewertet. Die Werte z aus der Kraft - Weg - Kurve für die Distanz zum Trennen der Partikeln von der Oberfläche werden mit der durch thermisches Rauschen oder der Methode der angehängten Massen ermittelten Federkonstante des Cantilevers multipliziert. Daraus ergibt sich die Trennkraft F_{AFM} für das Haftsyst. Partikel - bzw. Mikroorganismus - Oberfläche.

3.2.2 Trennkraftbestimmung mit der Ultrazentrifuge

Zur Bestimmung der Trennkkräfte zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen wurde eine Zentrifuge „SORVAL® Discovery™ 90 SE“ mit dem Festwinkelrotor „SORVAL® T-890“ der Firma *Kendro Laboratory Products GmbH, Newtown* eingesetzt. Mit der Kombination dieses Rotors und der Zentrifuge kann eine maximale Beschleunigung von 692.000 g bei 90.000 Umdrehungen pro Minute aufgebracht werden. Zum definierten Einbringen der Testplättchen in den Rotor wurden Zentrifugenadapter aus Polycarbonat konstruiert und angefertigt. Der Kunststoff Polycarbonat zeichnet sich durch eine Dichte von $1200\ \text{kg/m}^3$, zähhartes

und unzerbrechliches Werkstoffverhalten aus. Dieses Material kann den hohen Kräften im Gegensatz z.B. zu den getesteten Plexiglasadaptern standhalten. Zur Bestimmung der Trennkräfte normal zur Oberfläche wurde die Schräge von 25° des Festwinkelrotors durch die Schräglage der Plättchen im Zentrifugenadapter von 65° ausgeglichen. Die Konstruktionszeichnung des Zentrifugenadapters zur Trennkraftbestimmung normal zur Oberfläche zeigt Bild 3.9. Der effektiv wirkende Radius zwischen Partikel und Zentrifugenachse ist für diese Versuche $r_z = 65,0$ mm.

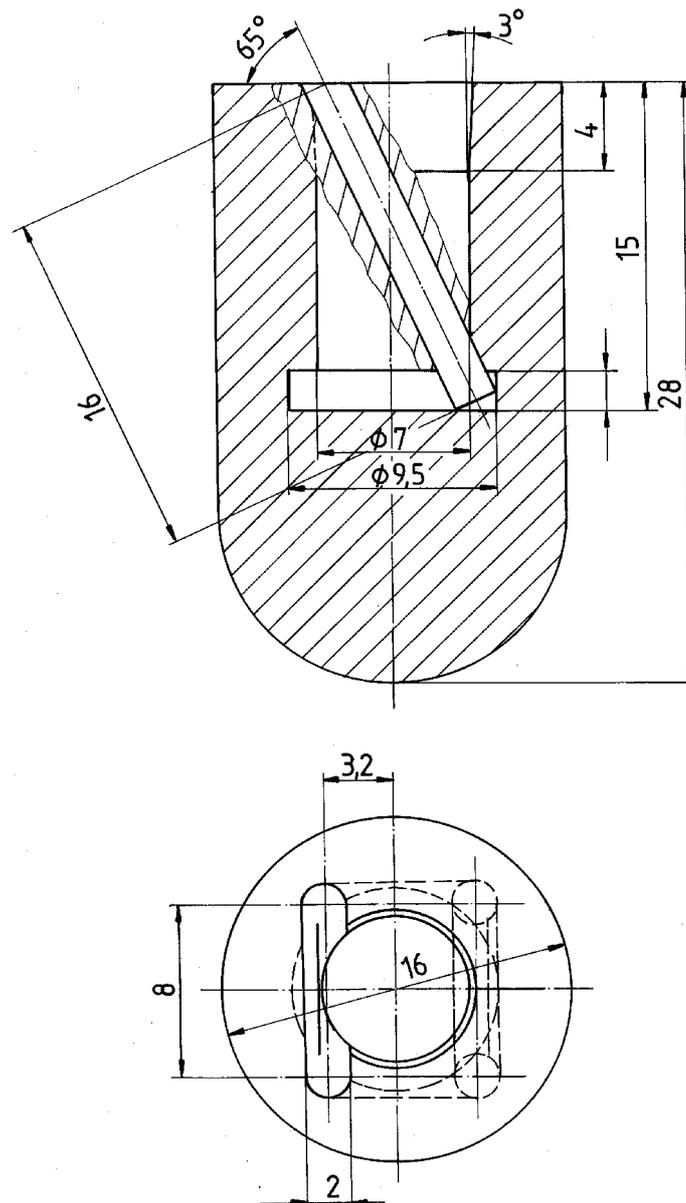


Bild 3.9 Konstruktionszeichnung des Zentrifugenadapters zur Trennkraftbestimmung normal zur Oberfläche

Sollen Trennkräfte tangential zur Oberfläche mit der Zentrifuge ermittelt werden, ist die Probe um 90° in Relation zu der Probe bei normal zur Oberfläche angreifenden Kraft im Rotor zu drehen. Um wiederum definierte Verhältnisse garantieren zu

können, wurde ein anderer Zentrifugenadapter entwickelt. Die Konstruktionszeichnung ist Bild 3.10 zu entnehmen. Der mittlere Radius ist $r_z = 65,0$ mm.

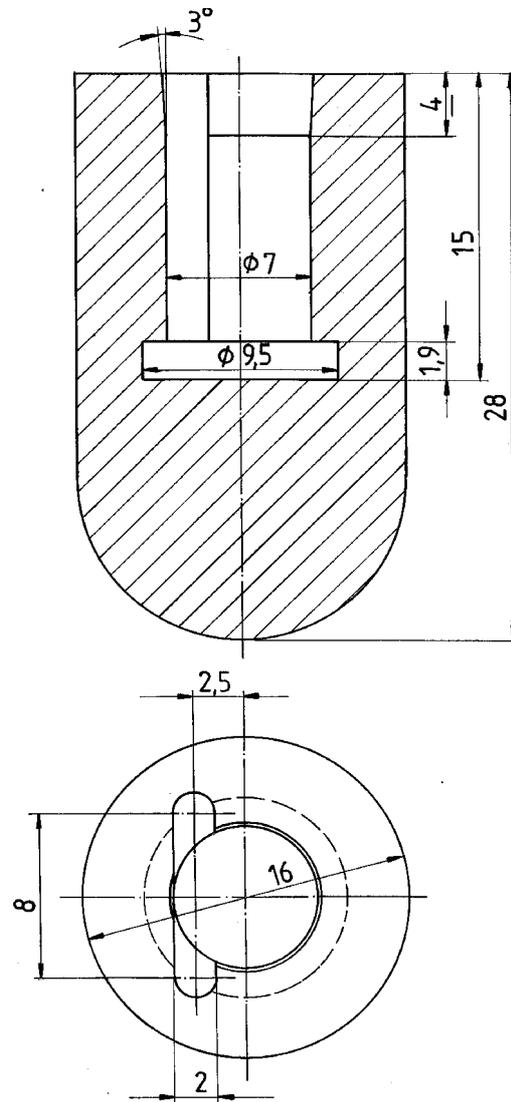


Bild 3.10 Konstruktionszeichnung für tangential zur Oberfläche wirkende Trennkraft

Beide Adaptertypen sind mit einem dicht schließenden Deckel versehen, um Versuche in Fluiden durchführen zu können. Die Konstruktionszeichnungen der beiden Adaptertypen und des Deckels im Maßstab 4 : 1 sind im Anhang zu finden. Die Oberflächen mit den Testpartikeln wurden vorsichtig in die Zentrifugenadapter eingebracht. Diese werden in den Rotor eingesetzt. Bei Erreichen der an der Zentrifuge eingestellten Meßdrehzahl beginnt die Meßzeit von 2 min. Die Zentrifuge bremst nach der Meßzeit automatisch ab. Die Proben werden herausgenommen und mit der Bildanalyse vermessen.

3.2.3 Beschreibung der Trennkraftmessung im Strömungskanal

Zur Bestimmung der Trennkkräfte über Strömungsreinigung wurde ein Strömungskanal konstruiert. In diesem Kanal können definierte Strömungsverhältnisse eingestellt und meßtechnisch charakterisiert werden. Den schematischen Aufbau des Strömungskanals zeigt Bild 3.11.

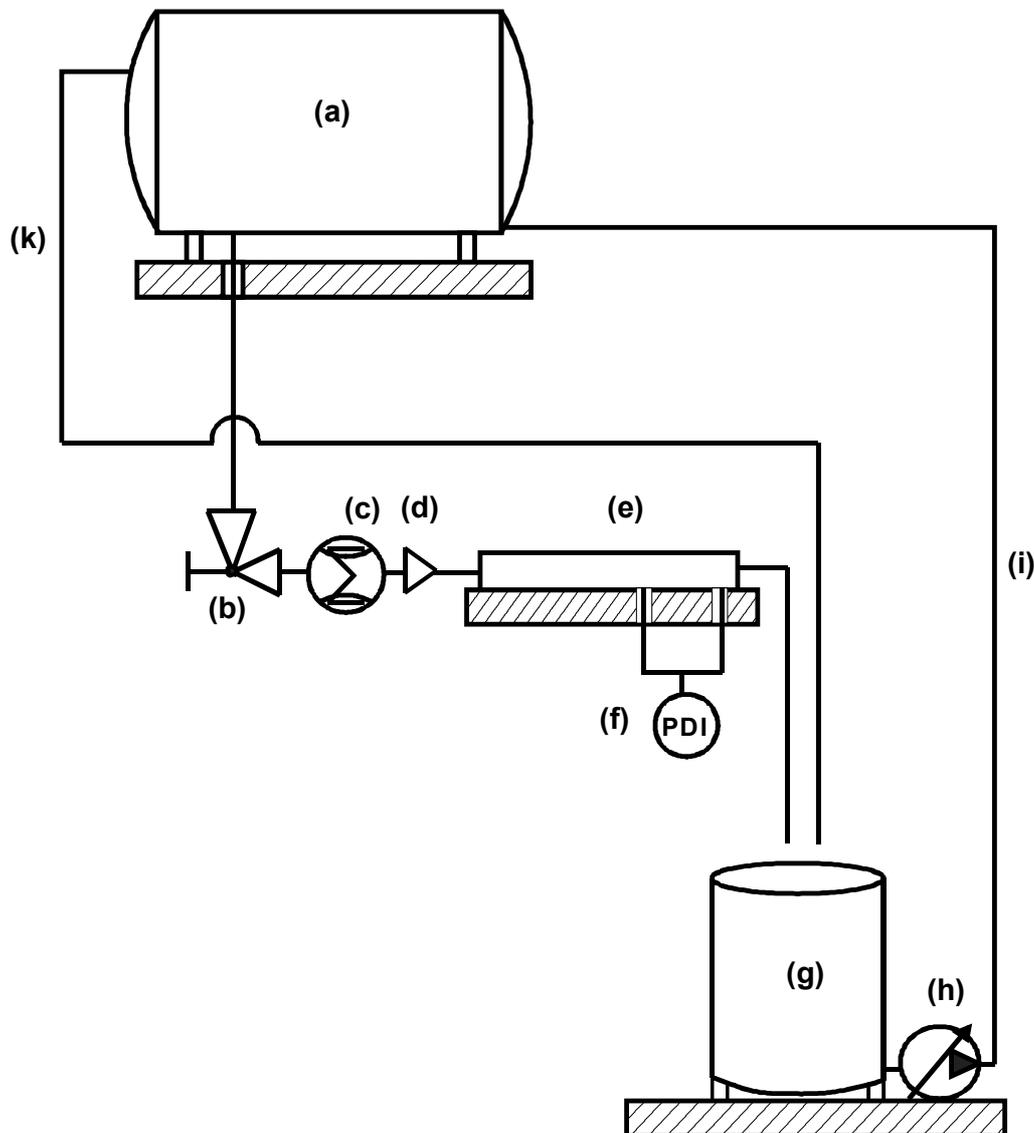


Bild 3.11 Aufbau des Strömungskanals: (a) Vorratstank, (b) Reguliereckventil, (c) Volumenstrommeßgerät, (d) Kanalvorbau incl. Zustromdüse, (e) Strömungskanal, (f) Differenzdruckmessgerät, (g) Auffangbehälter, (h) frequenzgesteuerte Pumpe, (i) Kreislaufleitung, (k) Überlaufleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Testflüssigkeit Leitungswasser (pH-Wert ≈ 7) verwendet. Das Wasser läuft aus einem 1000 l Vorratstank durch eine Rohrleitung der Nennweite DN 100 in den Strömungskanal. Der Vorratsbehälter steht höher als der Kanal, um einen freien Auslauf durch hydrostatischen Druck zu gewährleisten. Der Vorratsbehälter kann nach Bedarf unter definierten Druck gesetzt werden. Das

durch den Kanal gelaufene Wasser wird in einen Auffangtank geleitet. Über eine frequenzgesteuerte Pumpe des Typs „Euro-Hygia-K-II/60a“ der Firma *Philipp Hilge GmbH, Bodenheim* wird das Wasser im Kreislauf zurück in den Vorratstank gepumpt. Zwischen dem Vorratstank und dem Kanal sind verschiedene Einbauten und Meßeinrichtungen installiert. Der Volumenstrom wird manuell mit einem „SVP - Reguliereckventil M 2000 DN 100“ der Firma *Südmo Components GmbH, Riesbürg* gesteuert. Volumenströme können mit diesem Ventil auf etwa 0,5 l/min genau eingestellt werden. 2 Meter nach dem Reguliereckventil wurde mit einem magnetisch-induktiven Durchflußmesser des Modells „COPA-XE“ der Firma *ABB Automation Products GmbH, Göttingen* der Volumenstrom in [l/min] auf 0,1 l/min genau digital gemessen.

In der Strecke von 1 Meter zwischen Durchflußmesser und Strömungskanal wird die Strömung durch einen Wabengleichrichter und zwei Siebe geleitet. Diese vergleichmäßigen die Strömung. Die zylinderförmigen Waben des Wabengleichrichters haben einen Durchmesser von 3 mm und eine Länge von 30 mm. Die quadratischen Löcher der beiden Siebe haben eine Fläche von jeweils 1 mm². Die unmittelbar vor dem Kanal angebrachte Zustromdüse (berechnet nach der „Cubic Equation“ [40]) unterstützt die schnelle und vollständige Ausbildung des Strömungsprofils im Kanal. An die Zustromdüse schließt sich die Meßstrecke an. Den Kanalvorbau ohne Bemaßung mit Wabengleichrichter, Sieben und Zustromdüse zeigt Bild 3.12. Der Übergang von DN 100 auf einen rechteckigen Querschnitt ist mit einer Entlüftungs- und Entleerungsvorrichtung für den Kanal ausgestattet. Die Zustromdüse bewirkt eine Verringerung der Fläche im Verhältnis 6:1. Die Konstruktionszeichnungen der Einzelbauteile sind im Anhang zu finden.

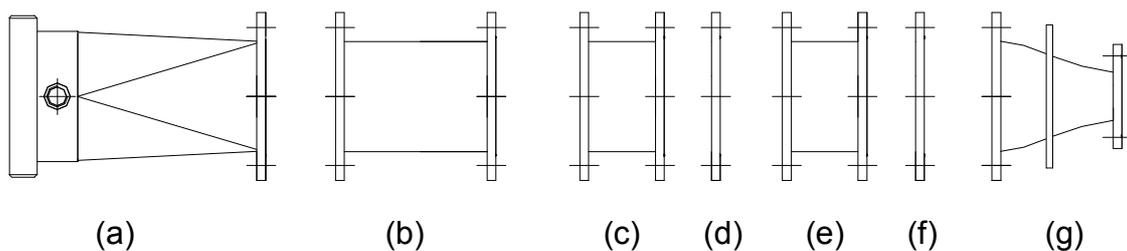


Bild 3.12 Konstruktionszeichnung des Kanalvorbau (ohne Maße): (a) Übergang von Rohr DN 100 auf rechteckigen Querschnitt, (b) Wabengleichrichter, (c) Verbindungsstück 1, (d) Sieb 1, (e) Verbindungsstück 2, (f) Sieb 2, (g) Zustromdüse

Der Kanal wurde als 1000 mm langes offenes Gerinne aus Edelstahl der DIN Bezeichnung 1.4404 mit der Breite 35 mm und der Höhe 40 mm gefertigt. Das offene Gerinne wird durch einen Plexiglasdeckel, der die Kanalhöhe auf 20 mm verringert, verschlossen und abgedichtet. Durch den Plexiglasdeckel können An- und Abfahrvorgänge im Kanal beobachtet werden.

Im hinteren Teil des Strömungskanals befindet sich die Meßstrecke, eine rechteckige Vertiefung, mit den Maßen 40 x 20 x 2,15 mm. In diese Vertiefung wird das 2 mm starke Probenplättchen mit den haftenden Partikeln oder Mikroorganismen kantenfrei eingelegt. Um ein Herausspülen der Plättchen v.a. bei hohen Volumenströmen zu verhindern, werden die Plättchen mit doppelseitigem Klebeband in der Nut fixiert. Das Klebeband hat eine Dicke von 0,15 mm. Dies wurde bei der Auslegung der Nuttiefe berücksichtigt.

Zur Trennkraftmessung wird das Meßplättchen in der Nut fixiert. Beim Anfahrvorgang werden Luftblasen in das System eingebracht. Zum „Schutz“ der Partikeln auf der Testoberfläche wird über die Meßstrecke eine Abdeckung geklemmt. Die Abdeckung hat eine Ausbuchtung, die den direkten Kontakt mit den Partikeln vermeidet. Die Abdeckung und den Keil zeigt Bild 3.13.



Bild 3.13 Abdeckung der Meßstrecke mit Keil zum Einklemmen

Wechselnde Füllstandshöhen im Vorratstank würden den Volumenstrom und somit die Wandschubspannung in der Meßstrecke schwanken lassen. Die Meßwerte wären nicht konstant. Am Vorratstank befindet sich deshalb in 2/3 Höhe des Tanks eine Überlauföffnung der Nennweite DN 50. Die Öffnung ist über eine Überlaufleitung mit dem Auffangbehälter verbunden. Wird bei den Versuchen etwas mehr Flüssigkeit in den Vorratsbehälter gefördert, als durch den Kanal strömt, gewährleistet der Überlauf einen konstanten Wasserspiegel (konstanter hydrostatischer Druck) im Vorratsbehälter und somit eine konstante Wandschubspannung im Kanal. Der nicht über Kanal rücklaufende Volumenstrom wird über die Überlaufleitung in den Auffangbehälter geleitet.

Ist der Kanal entlüftet, ein definierter konstanter Volumenstrom im Kanal und die Überlaufleitung durch die frequenzgesteuerte Pumpe eingeregelt, wird die

Abdeckung entfernt. Auf die Partikeln wirkt 2 min die Trennkraft durch die Wandschubspannung der Flüssigkeit. Danach wird die Oberfläche wieder abgedeckt, das Reguliereckventil geschlossen sowie die Proben aus dem Kanal genommen und mit der Bildanalyse ausgewertet.

Zur Berechnung der im Kanal auf die Partikeln wirkende Schubspannung bzw. hydrodynamische Trennkraft mußte bei gegebener Kanalgeometrie der Differenzdruck zwischen einer festgelegten Wegstrecke experimentell bestimmt werden. Die Ermittlung der Wandschubspannung nach dieser Methode setzt voraus, daß sich die Strömung im Verlauf der Meßstrecke L nicht verändert (vollausgebildete Strömung). Zum Prüfen dieser Voraussetzung wurden in den hinteren Teil des Strömungskanals zentrisch vier Löcher mit jeweils einem Durchmesser von 1,1 mm gebohrt. Die Abstände der Bohrungen sind jeweils $L_1 = L_2 = L_3 = 0,11$ m (Bild 3.14). Die Bohrungen sind groß genug, um Kapillarkräfte zu vermeiden, beeinflussen die Strömung jedoch nicht [75, 84, 94, 130]. In die Bohrungen werden 1 cm lange Stahlröhrchen mit einem Außendurchmesser 1,0 mm und einem Innendurchmesser 0,8 mm spalt- und kantenfrei zur Kanalinnenfläche geklebt. Sie werden über Adapterstücke in jeweils einen Plastikschauch mit einem Innendurchmesser von 5,0 mm geführt. Die Plastikschräuche enden in der Druckmeßeinheit „Wet / Wet Differential Pressure Transducer Model 230“ mit der „Pax-P Digitalanzeige“, der Firma *Synotech Sensor und Messtechnik GmbH, Linnich*. Das gesamte System ist vor jeder Messung vollständig zu entlüften. Destilliertes Wasser wird dazu vor jeder Messung aus einem über dem Niveau des Kanals befindlichen Gefäß mittels des hydrostatischen Druckes durch das Differenzdruckmeßgerät in den noch nicht durchströmten Kanal gedrückt.

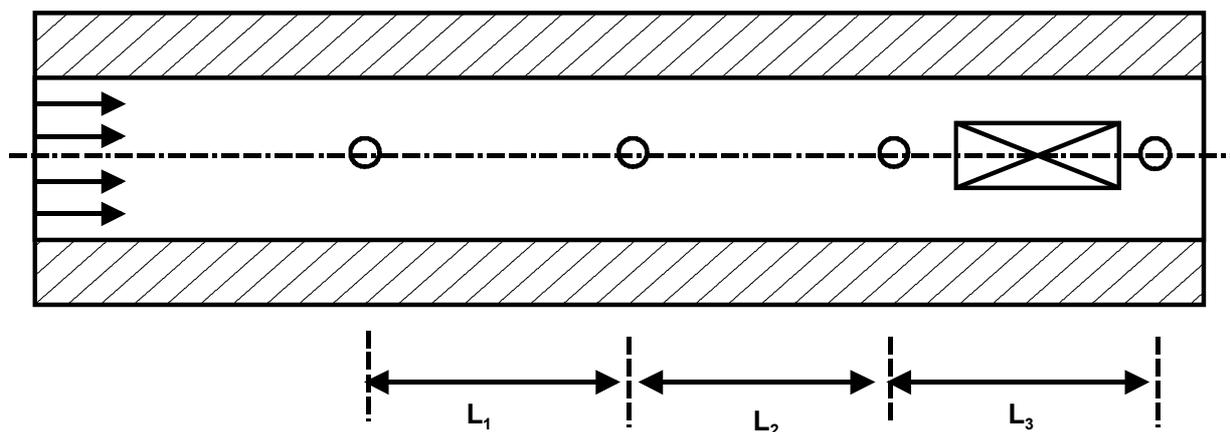


Bild 3.14 Schematische Darstellung der Meßpunkte der Differenzdruckmessung

Die Differenzdruckmessung wird immer zwischen zwei Bohrungen gemacht. Innerhalb der ersten Versuchsreihe wurden die sechs Kombinationsmöglichkeiten der vier Bohrungen vermessen. Der Differenzdruck kann über den mit der Druckmeßeinheit verbundenen Display in [Pa] abgelesen werden. Die Strecke L_3 , in der das Meßplättchen eingelegt wird, wurde in weiteren Versuchsreihen in vier

gleichgroße Streckenabschnitte sowohl in waagrechter als auch in senkrechter Richtung (d.h. 16 weiteren Kombinationsmöglichkeiten) aufgeteilt. Auch hier wurden Druckmessungen durchgeführt. Es konnte eine bessere Auflösung der Strömungsvorgänge um das Meßplättchen ermittelt werden.

3.3 Darstellung der Auswertung mit der automatischen Bildanalyse

Zur Auszählung der vor und nach der Zentrifugation bzw. Strömungsreinigung auf der Testoberfläche haftenden Partikeln, wurde die automatische Bildanalyse benutzt. Basis der bildanalytischen Auswertung ist das Mikroskop „Ergolux“ der Firma *Leitz, Wetzlar*, das mit fünf Objektiven verschiedener Vergrößerung ausgestattet ist. Es wird zur Untersuchung intransparenter Oberflächen im Auflichtmodus betrieben. Die digitale Auswertung der CCD-Kamerabilder erfolgt mit Hilfe eines rechnergesteuerten Mikroskoptisches, einem PC mit Bildverarbeitungskarte und der Bildverarbeitungssoftware „Image C“ der Firma *Aquinto AG, Landshut*.

Für alle Versuche wurde das Objektiv mit 40-facher Vergrößerung (numerische Apertur 0,75) verwendet. Um einen Vergleich zwischen Anzahl der auf der Oberfläche haftenden Partikeln vor und nach der Zentrifugation bzw. Strömungsreinigung ziehen zu können, müssen die exakten x- und y-Koordinaten der Bilder bekannt sein. Zur Orientierung werden die Plättchen an einer Ecke markiert. Der Multicontroller steuert Orte definierter Koordinaten an. Ein Vergleich exakter Positionen vor und nach der Einwirkung der Trennkraft ist gewährleistet. Bild 3.15 zeigt die Übereinstimmung der Bildpositionen vor und nach der Einwirkung der Trennkraft. Einige nicht abgelöste Partikeln sind etwas verschoben. Der Quotient aus der Partikelanzahl n_{nachher} und n_{vorher} wurde als Rückstand RÜ definiert.

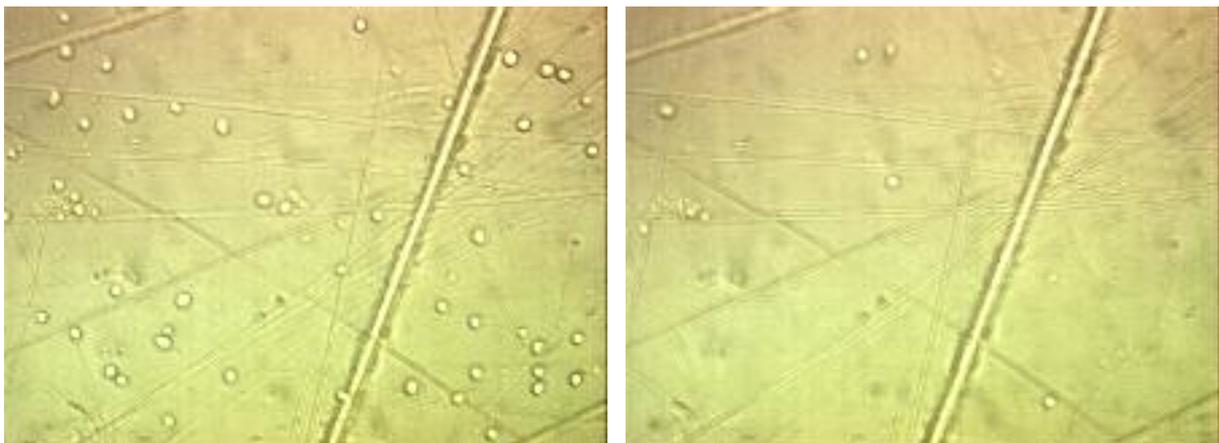


Bild 3.15 Vergleich der Anzahl der Hefezellen vor (links) und nach (rechts) der Einwirkung der Trennkraft

Es werden pro Drehzahl drei Plättchen mit jeweils 16 Bildpaaren (vorher-nachher) betrachtet. Die Auswertung mit der Bildanalyse wurde durch ein Makro automatisiert. Die Filteroperationen des Makros sind Invertieren, Shading-Korrektur, Binarisierung, Erosion und Dilatation. Der Code des Makros ist im Anhang näher dargestellt.

Bild 3.16 zeigt einen Vergleich zwischen Originalaufnahme und mit der Bildanalyse bearbeitetem Bild. Die abgebildeten Hefezellen werden eindeutig von der Oberfläche und den Oberflächenfehlern (Kratzern) unterschieden. Eine zuverlässige Auszählung kann gewährleistet werden.

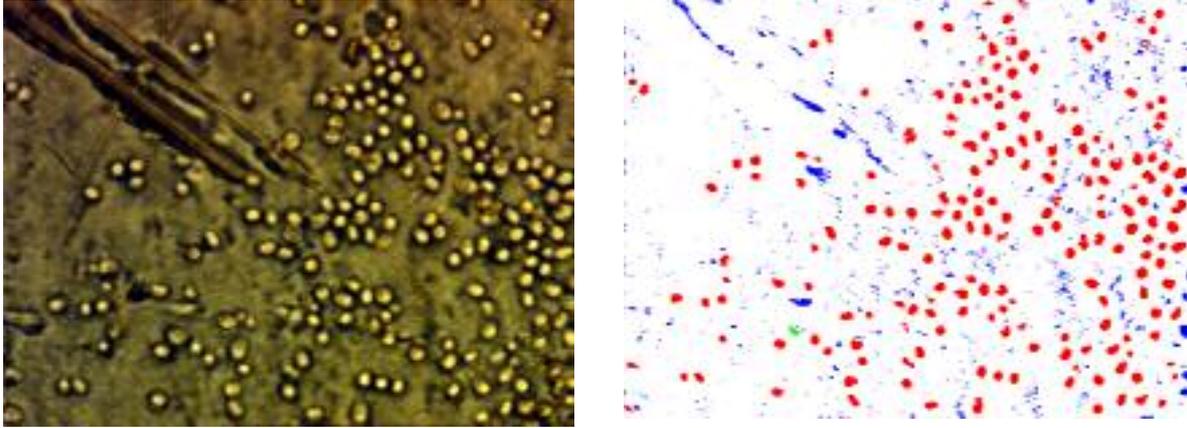


Bild 3.16 Vergleich zwischen Originalaufnahme am Mikroskop (links) und mit Bildanalyse bearbeiteter Aufnahme (rechts)

Auf sehr rauhen Oberflächen gestaltet sich die Auswertung der Partikelanzahl mit der automatischen Bildanalyse im Auflichtmodus schwierig. Speziell die Hefezellen unterscheiden sich auf rauhen Oberflächen farblich nur sehr schwach von der Oberfläche. Es wurden deshalb Färbemethoden wie Methylenblau, Neutralrot, Methylgrün und Acridinorange getestet. Der Fluoreszenzfarbstoff Acridin erwies sich als Methode der Wahl.

Acridinorange der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen* wird in einer 1:10.000 Lösung mit Leitungswasser oder in physiologischer Kochsalzlösung hergestellt. Acridinorange weist in Abhängigkeit von der Konzentration eine unterschiedliche Fluoreszenzfarbe auf. In höheren Konzentrationen ist sie rot und in stärker verdünnten Lösungen grün. Tote Zellen nehmen größere Mengen an Acridinorange auf als lebende. In Suspensionen können prinzipiell mit Überschuß an Fluoreszenzfarbstoff lebende von toten Zellen unterschieden werden. Eine eindeutige Differenzierung ist nicht immer möglich, da z.B. bei bestimmten Zellstrukturen die partielle Farbstoffspeicherung so stark sein kann, daß auch lebende Zellen eine rote Fluoreszenz aufweisen. Die Färbelösung wird auf die an der Oberfläche haftenden Hefezellen mit einer Impföse gegeben. Die Einwirkzeit beträgt ca. 30 s. Danach wird das Acridinorange von der Oberfläche mit Wasser abgespült und im Mikroskop vermessen.

Das Mikroskop ist für die Fluoreszenzmessungen mit einem „Auflichtfluoreszenz-Kondensator“ und mit einer „Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 50“ sowie dem Filtersatz mit Blau-Anregung (450-490 nm) einschließlich entsprechender Erreger- und Sperrfilter auszustatten. Die verwendeten Zusatzoptionen stammen von der Firma *Leitz, Wetzlar*. Die gefärbten Hefezellen können eindeutig von der Oberfläche

unterschieden werden (Bild 3.17). In Vorversuchen wurde getestet, ob die Färbung der Hefezellen einen Einfluß auf deren Trennkräfte hat. Dazu wurden Hefezellen auf der glatten, optisch leicht zu untersuchenden Oberfläche „orig. elpol.“ mit und ohne Acridinorangefärbung über die Zentrifugenmethode und die Bildanalyse vermessen.

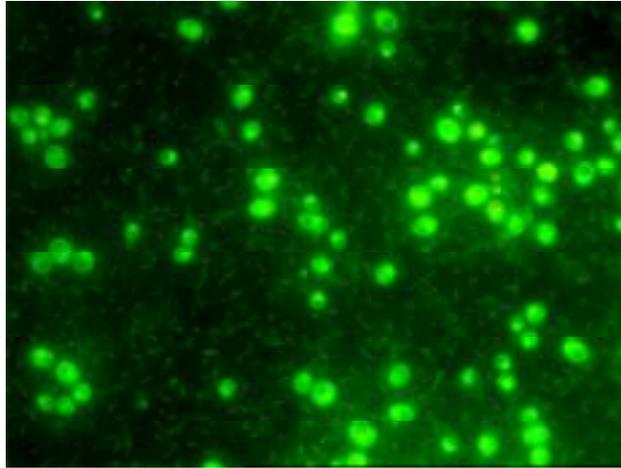


Bild 3.17 Mit dem Fluoreszenzfarbstoff Acridin angefärbte Hefezellen

3.4 Beschreibung der Kontaktwinkelmessung auf Oberflächen zur Ermittlung der Hamaker Konstante

Das verwendete Kontaktwinkelmeßgerät „Contact Angle System OCA 20“ der Firma *Data Physics, Bad Vibel* besteht aus einem verstellbaren Probenstisch, einem Mehrfachdosiersystem mit zwei elektronischen Spritzenmodulen, einer CCD-Videokamera sowie der dazugehörigen Software. Sowohl die Steuerung der Tropfendosierung als auch die Bildauswertung erfolgt mittels eines PC.

Die Einhaltung von Standardbedingungen ermöglicht die Messung reproduzierbarer Kontaktwinkel. Der zu messende Flüssigkeitstropfen sollte so klein wie möglich sein, um Kugelform oder ellipsoide Form möglichst ideal anzunähern. Als Standardtropfenvolumen wurde 1 μl festgelegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kontaktwinkelmessung mit drei verschiedenen Meßflüssigkeiten (destilliertes Wasser, Methyljodid und Dimethylsulfoxid) durchgeführt. Vor der Kontaktwinkelmessung wurde das Probenmaterial mit einem Tuch und Aceton gereinigt und auf dem Probenstisch positioniert. Je Probe und Flüssigkeit wurden 5 Kontaktwinkel gemessen. Mittels des elektronischen Spritzenmoduls (Hamilton 500-Spritze) wird ein definierter Tropfen nach der „Sessile Drop“-Methode auf die Probe aufgebracht. Das Bild des Tropfens wurde aufgenommen und seine Kontur durch die Software nachgezeichnet. Am Dreiphasenpunkt wurde eine Tangente angelegt und der Kontaktwinkel gemessen (Bild 3.18). Die Winkel links und rechts im Bild sind nahezu gleich. Es kann von einer homogenen Oberfläche in diesem Bereich des Tropfens ausgegangen werden.

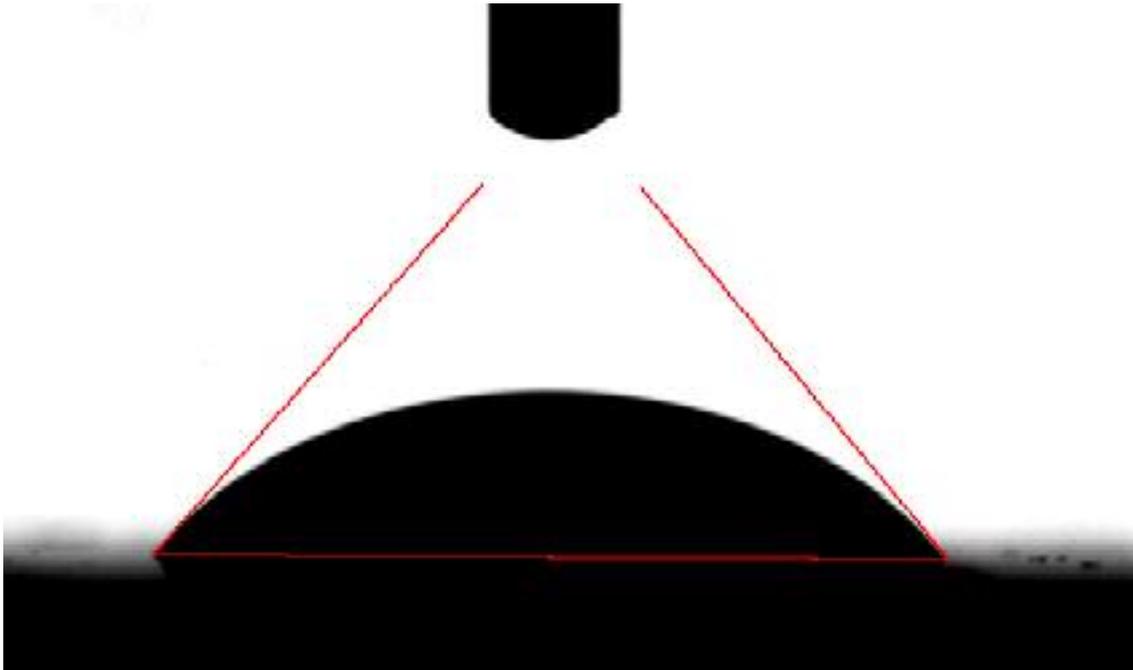


Bild 3.18 Tropfen mit angelegten Tangenten (Winkel: links 52,4°, rechts 52,0°)

Mit der vorhandenen Software kann aus dem gemessenen Kontaktwinkel anhand verschiedener Modelle die Oberflächenenergie errechnet werden. Hier kommt die „Equation of State“-Theorie zur Anwendung. Einige charakteristische Eigenschaften der Testflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Im allgemeinen sind bei der Messung der Oberflächenenergie Hystereseeffekte und die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Oberflächenrauheit zu beachten. Hier wurde nur der Vorrückwinkel zur Charakterisierung der Oberfläche herangezogen.

Tabelle 3.5 Testflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie und deren charakteristische Eigenschaften

Flüssigkeit	Dichte [kg/m ³]	Oberflächenspannung [mN/m]	Siedetemperatur [°C]
Destilliertes Wasser	998	72,8	100
Dimethylsulfoxid	1101	44,0	189
Methylenjodid	3325	50,8	181

3.5 Bestimmung des Zeta-Potentials

Zur Versuchsdurchführung wurde der Partikelladungsdetektor „PCD 02“ der Firma *Mütek, Herrsching* verwendet. Dieser gibt das gemessene PCD-Potential in [mV] an.

Das System besteht aus der Meßapparatur und einer Meßzelle mit Goldelektroden sowie dem dazugehörigem Verdrängerkolben. Der Verdrängerkolben ist der „PCD 02-4“ der Firma *Mütek, Herrsching* mit einer Nuttiefe von 0,1 mm. Vor und nach jeder Messung ist gründlich zu reinigen. Dazu wird die Meßzelle mit Leitungswasser und einer Reagenzglasbürste vorgereinigt. Die Hauptreinigung geschieht mit einer Lösung aus 0,5 l Aceton, 1,25 l Wasser und 500 g Natriumbromid. Wird die Meßzelle über einen längeren Zeitraum nicht benötigt, wird sie zusammen mit dem Verdrängerkolben in destilliertem Wasser aufbewahrt. In die gereinigte Meßzelle wurden jeweils 10 ml Testflüssigkeit mit einer Pipette gegeben. Beide Goldelektroden waren mit Flüssigkeit bedeckt. Reproduzierbare Messungen verlangen eine konstante und gut homogenisierte Probenahme. Über den Verdrängerkolben wird zur Abdichtung ein Teflonring gezogen. Zur Kolbenbewegung wird der Motor eingeschaltet. Das Display gibt einen schwankenden Potentialwert an, der sich nach etwa 1-2 Minuten stabilisiert und abgelesen werden kann. Das PCD-Potential wird in der Praxis mit dem Strömungspotential gleichgesetzt.

Die PCD-Messung der Partikelsuspension soll prüfen, ob die elektrostatischen Einflüsse (Zusammensetzung der Hefe oder des Leitungswassers) bei den Messungen konstant bleiben. Hierzu wurde das PCD-Signal der Hefesuspension aus 150 ml Leitungswasser und 2 g Hefe mehrmals unabhängig voneinander im Abstand von jeweils 1 Stunde mit dem PCD vermessen. Darüber hinaus wird bei jeder Suspension nach 48 Stunden Standzeit nochmals das Potential gemessen. Diese Standzeit entspricht der Zeit, in der die Hefen auf den Metallplättchen als Batch-Kultur anhaften können.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde ermittelt, wie sich das PCD-Potential der Hefezellen während des Absterbens verändert. Die Hefesuspension wurde aus 150 ml destilliertem Wasser und 2 g Hefe hergestellt. Durch die Differenz des osmotischen Drucks zwischen Zellinnerem und destilliertem Wasser sterben die Hefezellen mit der Zeit ab. Das PCD-Potential der Hefesuspensionen wurde nach jeweils 30 Minuten gemessen. Zur Kontrolle des Absterbeanteils während der 30 Minuten diente der Lebend-Tot-Nachweis mit Methylblau.

Die Absolutwerte des mit dem PCD gemessenen Potentials sind stark vom pH-Wert der Suspension abhängig. Zur Vermeidung pH-Wert-bedingter Schwankungen bei der Ermittlung des Zeta-Potentials der Partikel, sollte im Plateaubereich des sogenannten pH-Profiles gearbeitet werden. Geringe Schwankungen des pH-Wertes führen somit zu kaum merkbaren Änderungen des Zeta-Potentials. Das pH-Profil wird durch Zugabe von 0,1 N NaOH bzw. 0,1 N HCl der Firma *Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen* zur Meßsuspension erstellt. Anschließend wird die jeweilige Suspension mit Kochsalz auf eine konstante Leitfähigkeit von 90 $\mu\text{S}/\text{cm}$ eingestellt. Die Leitfähigkeit wurde mit dem Gerät „PURE WATER TEST“ der Firma *Hanna Instruments Deutschland GmbH, Kehl am Rhein* bestimmt. Der pH-Wert der Suspensionen liegt zwischen $\text{pH} = 8,5$ und $\text{pH} = 3,5$ und ist in Schritte von 0,5 unterteilt. Die Einstellung und Kontrolle des pH-Wertes wurde mit nichtblutenden pH-Indikatorstäbchen der Firma *Merck KGaA, Darmstadt* durchgeführt.

Mit Hilfe von Standards („Zeta-Potential Transfer Standard“ der Firma *Malvern Instruments Ltd., Herrenberg*) mit konstantem Zeta-Potential kann eine meßzellenabhängige Gerade zur graphischen Ermittlung des Zeta-Potentials aus dem PCD-Potential hergestellt werden. Der Standard ist in Spritzen verpackt und hat ein definiertes Zeta-Potential von $-50 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$. Jede Spritze beinhaltet 10 ml des Standards. Eine Dreifachmessung des PCD Potentials vom Standard liefert als erstes Wertepaar einen Punkt zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen PCD-Potential und Zeta-Potential. Als zweiter Punkt zur Ermittlung der Kalibriergeraden dient der Nulldurchgang des Graphen PCD-Potential über Zeta-Potential. Eine statistische Absicherung des Zusammenhangs durch Messung weiterer PCD-Potentiale mit Lösungen unterschiedlichen Zeta-Potentials ist anzustreben.

Suspensionen unbekanntem Zeta-Potentials können mittels Messung des PCD-Potentials (Strömungspotentials) über die Kalibriergerade bei sonst konstanten Bedingungen charakterisiert werden. Das Zeta-Potential wird definitionsgemäß mit dem Stern-Potential gleich gesetzt. Die elektrostatischen Bedingungen sind definiert.

3.6 Beschreibung der statistischen Auswertung der Ergebnisse durch lineare Regression

Bei Zufallsexperimenten, in denen Variablen eine Rolle spielen, können diese zueinander statistisch in Beziehung gesetzt werden [52]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Konfidenzintervalle für den Mittelwert einer Meßreihe bestimmt. Die Herleitung zur Berechnung der Regressionsgeraden und Konfidenzintervalle für den Mittelwert ist in KREYSZIG [52] erläutert. Die Regressionsgerade ist auf den im Auswertungs-Diagramm angegebenen Wertebereich beschränkt. Es kann nicht problemlos extrapoliert werden. Bei dieser Art von statistischer Auswertung ist Voraussetzung, Annahmen über die Art der Verteilung der Meßwerte zu machen bzw. die mathematisch-physikalischen Gesetze der Verteilung zu kennen. Die Länge des Konfidenzintervalls für den Mittelwert kann nach [52] berechnet werden. Diese Länge hängt außer von der Wahl der Vertrauenswahrscheinlichkeit (hier: 95 %) und von der vorgegebenen Stichprobe noch entscheidend von der „Ausdehnung“ der Abszisse ab. Für den Mittelwert der auf der Abszisse aufgetragenen Werte ist die Länge des Konfidenzintervalls am kleinsten. Je mehr der Wert vom Mittelwert der Abszisse entfernt ist, desto größer wird die Länge der Konfidenzintervalls. Die Ergebnisse der Wertepaare aus den Messungen unterstützen sich bei Annahme oder Kenntnis eines Zusammenhangs gegenseitig. Als Ergebnis wird der statistische Zusammenhang als Meßpunkte, Regressionsgerade und sich um den Mittelwert verjüngender Schlauch an Konfidenzintervallen in einem Diagramm dargestellt. Ein Beispiel mit willkürlichen Zahlenwerten ist in Bild 3.19 dargestellt.

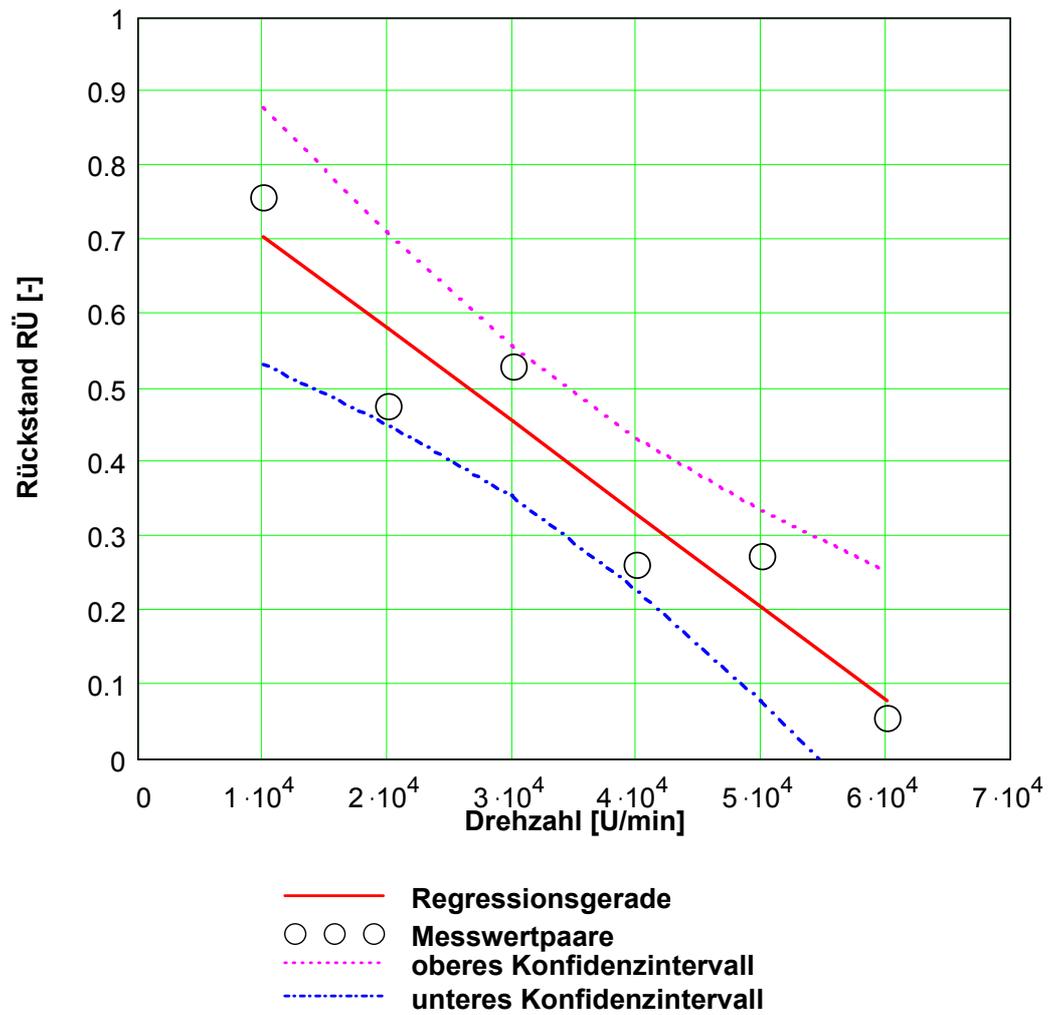


Bild 3.19 Statistische Auswertung der Meßwerte über die Methode der Konfidenzintervalle der Mittelwerte (Zahlenwerte sind willkürlich)

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kontaktwinkelmessung und Hamaker Konstanten

4.1.1 Gemessene Oberflächenenergien

Die Oberflächenenergie wurde über Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Dazu wurden jeweils fünf Einzeltropfen von drei verschiedenen Testflüssigkeiten auf die zu analysierenden Oberflächen gelegt (Reinigung mit Tuch und Aceton) und statisch die Kontaktwinkel bestimmt. Pro Testoberfläche wurden jeweils drei Plättchen statistisch aus einer Vielzahl von Oberflächen gewählt. Bild 4.1 zeigt die Ergebnisse mit einem Konfidenzintervall für 95 % Vertrauenswahrscheinlichkeit. Diese Vertrauenswahrscheinlichkeit wurde bei der statistischen Auswertung aller nachfolgenden Ergebnisse herangezogen.

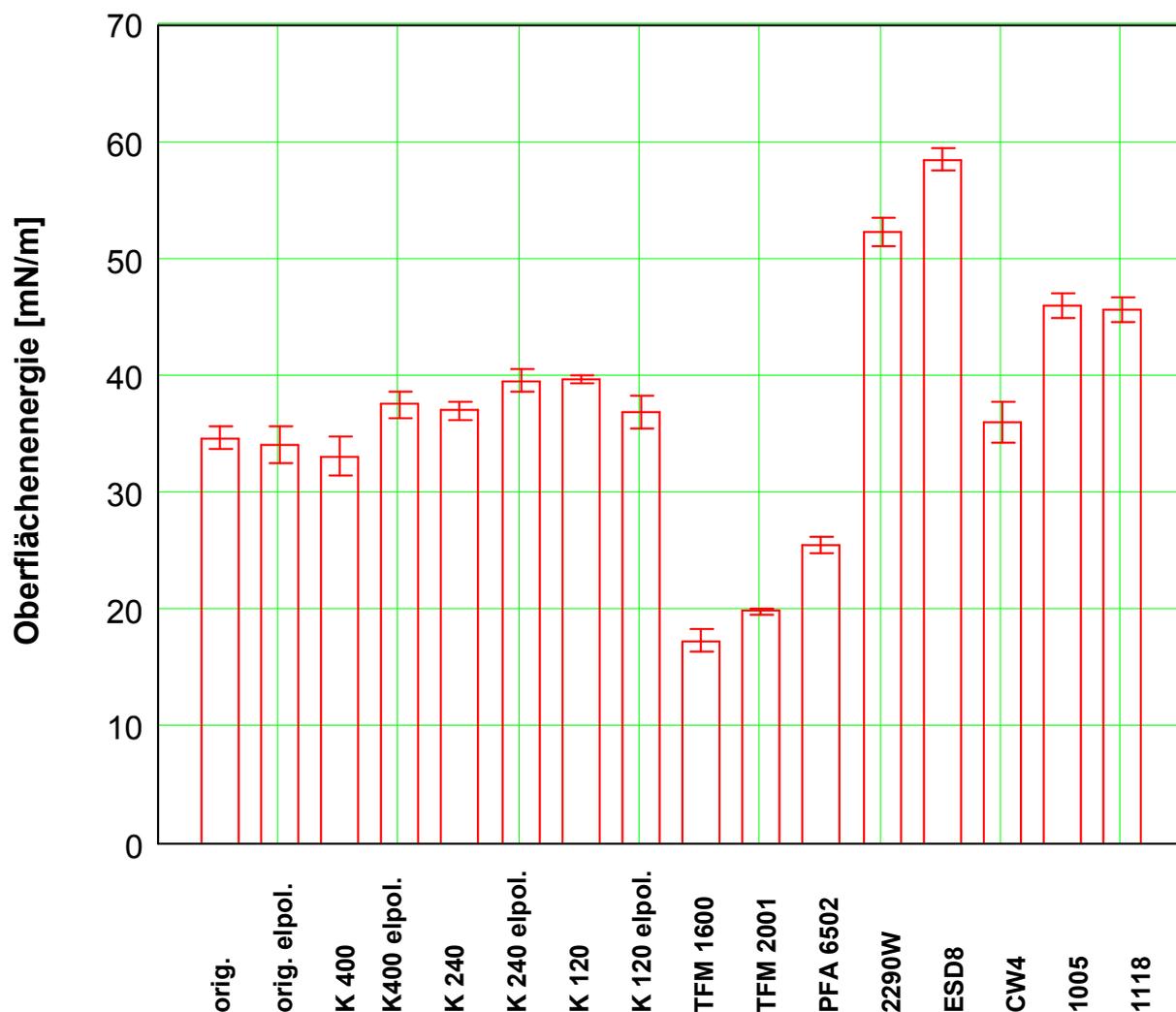


Bild 4.1 Oberflächenenergien der Testoberflächen

Die Oberflächenenergie der Edelstahlproben (orig., orig. elpol., K 400, K 400 elpol., K 240, K 240 elpol., K 120 und K 120 elpol.) liegen alle in der gleichen Größenordnung und haben einen Wert zwischen 35 und 40 mN/m. Durch die Adsorption von Wasser aus der Luft werden aus den hochenergetischen Stählen an der Grenzschicht zwischen Oberfläche und Tropfen Stahloberflächen niedrigerer Oberflächenenergie. Diese mit der Kontaktwinkelmethode vermessenen (niedrigeren) Werte müssen nach [43] und [45] zur Berechnung der Haftkräfte angesetzt werden. Die Werte der Oberflächenenergie des Kunststoffes PTFE (TFM 1600, TFM 2001, PFA 6506) sind niedriger als die der Stahloberflächen. Sie liegen um 20 mN/m. Wu [128] hat vergleichbare Werte für PTFE- und Stahloberflächen gemessen. Die Emailproben (2290W, ESD8, CW4, 1005, 1118) weisen die höchste Oberflächenenergie der untersuchten Oberflächen auf. Die Werte der Emailproben schwanken stark. Sie variieren zwischen 35 und 60 mN/m. Die Gründe hierfür liegen im Herstellungsprozeß der jeweiligen Emailoberfläche.

4.1.2 Ermittlung der Hamaker Konstanten aus der Oberflächenenergie

Mit den Ergebnissen der Oberflächenenergiemessungen lassen sich über Gleichung (2.23) die Hamaker Konstanten der Testoberflächen annähern. Die Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1 Hamaker Konstanten der Testoberflächen berechnet auf Grundlage von Kontaktwinkelmessungen

Testoberflächen	Oberflächenenergie [mN/m]	Hamaker Konstante [J]
orig.	34,6 ± 1,2	7,1 · 10 ⁻²⁰
orig. elpol.	34,0 ± 2,3	7,0 · 10 ⁻²⁰
K 400	33,0 ± 1,1	6,8 · 10 ⁻²⁰
K 400 elpol.	37,4 ± 0,6	7,7 · 10 ⁻²⁰
K 240	37,0 ± 2,4	7,6 · 10 ⁻²⁰
K 240 elpol.	39,5 ± 1,5	8,1 · 10 ⁻²⁰
K 120	39,7 ± 2,4	8,2 · 10 ⁻²⁰
K 120 elpol.	36,9 ± 3,0	7,8 · 10 ⁻²⁰
TFM 1600	17,3 ± 1,8	3,6 · 10 ⁻²⁰
TFM 2001	19,8 ± 1,8	4,1 · 10 ⁻²⁰
PFA 6502	25,5 ± 2,3	5,2 · 10 ⁻²⁰
2290W	52,3 ± 0,9	10,7 · 10 ⁻²⁰
ESD8	58,4 ± 1,0	12,0 · 10 ⁻²⁰
CW4	36,0 ± 2,0	7,4 · 10 ⁻²⁰
1005	45,9 ± 2,8	9,4 · 10 ⁻²⁰
1118	45,6 ± 1,2	9,4 · 10 ⁻²⁰

Die Werte von Email schwanken stark. Die Emailuntersuchungen wurden v.a. mit 2290W durchgeführt. Der Meßwert dieser Oberflächen wird im folgenden angewandt. Die jeweiligen Einzelwerte der Materialgruppen Stahl, PTFE sind vergleichbar. Deshalb wird im folgenden eine Hamaker Konstante für die Gruppe aus dem Mittelwert der einzelnen Hamaker Konstanten festgelegt. Die möglichen Messungenauigkeiten bei der Kontaktwinkelbestimmung und die vereinfachten Annahmen zur Theorie der Errechnung der Hamaker Konstante aus der Oberflächenenergie rechtfertigen die Mittelwertbildung für jede Materialgruppe. Für Glaskugeln, Hefezellen und Wasser konnten keine Hamaker Konstanten mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau für die Kontaktwinkelmessung ermittelt werden. Deshalb wurden Werte aus der Literatur [121] entnommen. Die Messwerte wurden ebenfalls mit den Werten aus der Tabelle nach VISSER [121] verglichen. Der Vergleich ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Edelstahl wurde mit Fe_2O_3 , Email und Glaskugeln mit SiO_2 und Hefezellen mit dem „sehr organischen“ Stoff Benzen angenähert. Die VISSER-Tabelle gibt für die jeweilige Materialgruppe oftmals eine Spannbreite an Hamaker Konstanten an. Die Mittelwerte sind in Tabelle 4.2 aufgetragen. Die Literaturwerte sind mit den gemessenen Werten in der gleichen Größenordnung. Abweichungen, speziell bei Stahl, sind zu erkennen. Die nicht homogene Zusammensetzung der Oberflächen (z.B. Legierung aus mehreren Stahlsorten) könnte für die Abweichungen verantwortlich sein. Weiterhin könnte die Reinigung mit Aceton nicht ausreichend sein, um mögliche Verunreinigungen zu beseitigen. Ein Ausglühen der Oberflächen könnte Abhilfe schaffen. Da die Werte für die Partikeln aus der Literaturtabelle entnommen werden mußten, wird für alle weiteren Berechnungen ebenfalls mit den Literaturwerten weitergearbeitet.

Tabelle 4.2 Gemessene Hamaker Konstanten (Mittelwert) und Vergleichswerte aus der Literatur [121]

Testmaterialien	Hamaker Konstante (Mittelwert gemessen) [J]	Hamaker Konstante (Mittelwert aus der Literatur [121]) [J]
Stahl	$7,5 \cdot 10^{-20}$	$23,2 \cdot 10^{-20}$
PTFE	$4,5 \cdot 10^{-20}$	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Email	$10,0 \cdot 10^{-20}$	$16,4 \cdot 10^{-20}$
Glaskugeln	kein Wert ermittelt	$16,4 \cdot 10^{-20}$
Hefezellen	kein Wert ermittelt	$23,8 \cdot 10^{-20}$
Wasser als Medium	kein Wert ermittelt	$4,4 \cdot 10^{-20}$

4.2 Messung der R_a - und rms-Rauheit der Testoberflächen

Die Rauheit der Stahloberflächen (arithmetischer (R_a) und der quadratische Mittenrauhwert (R_q oder rms)) wurden im Labor der Firma *Poligrat GmbH, München* und bei der *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin* bestimmt. Die Ergebnisse waren nahezu identisch. Da die Email- und die PTFE-Oberflächen ausschließlich bei der *BAM* vermessen wurden, wird im Verlauf dieser Arbeit mit den Ergebnissen der *BAM* gearbeitet. Bild 4.2 zeigt die R_a -Werte der jeweiligen Oberfläche, Bild 4.3 die rms-Rauheit.

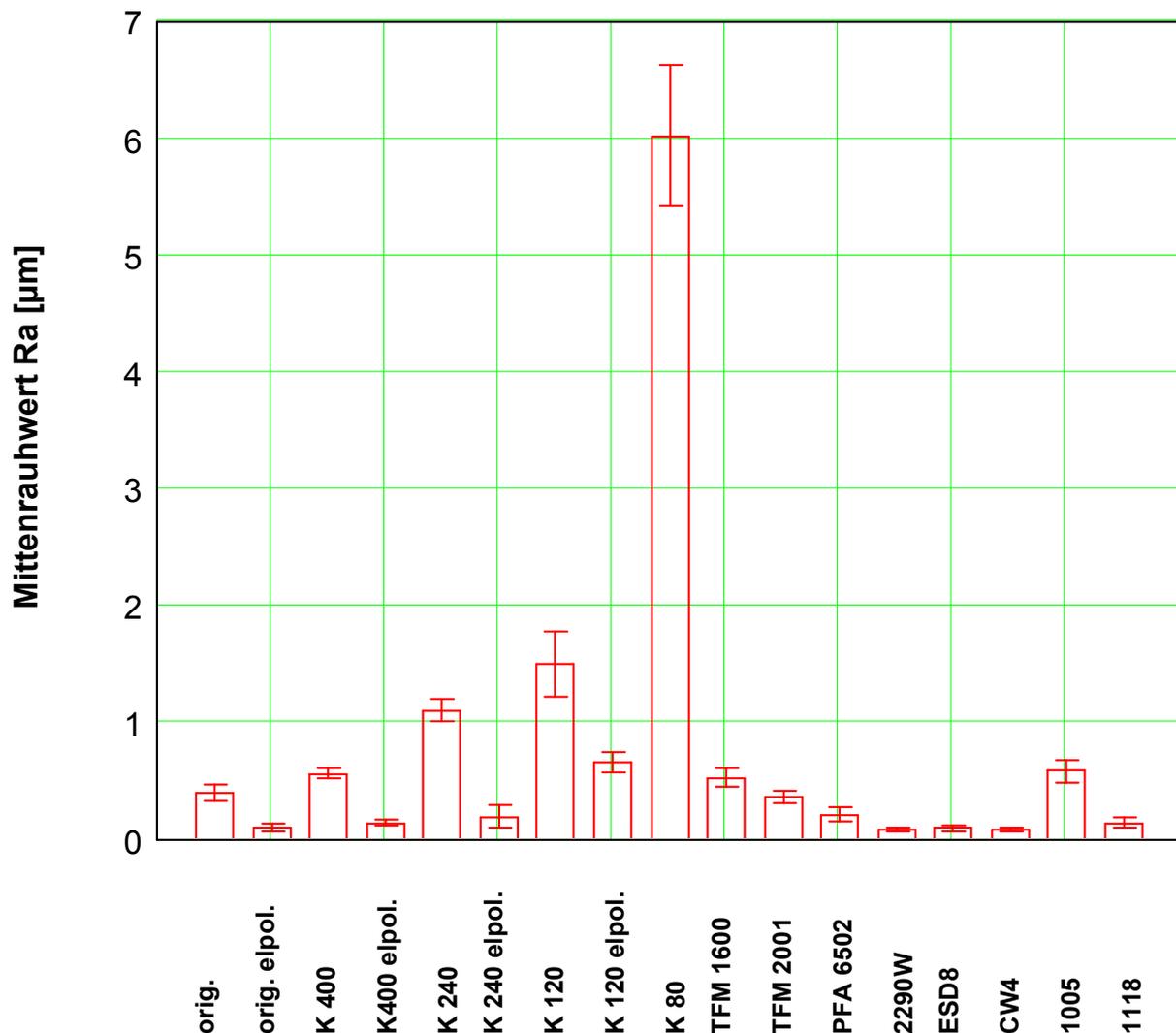


Bild 4.2 Arithmetischer Mittenrauhwert R_a der Testoberflächen

Der R_a -Wert bzw. die rms-Rauheit der Oberfläche wurde aus einer Dreifachbestimmung mit einer Länge der Meßstrecke $l = 5,8$ mm bestimmt. Die geschliffenen Stahloberflächen haben höhere Rauheiten als die polierten Stahloberflächen. Die Rauheit verhält sich indirekt proportional zur Körnung des Schleifpapiers. Die PTFE- wie auch die Email-Oberflächen weisen eine Rauheit auf, die im Bereich der polierten Stahloberflächen liegt. K 80 als Extremwert für sehr raue Oberflächen hebt sich

deutlich von den übrigen Oberflächen ab. In der Praxis spielen derart raue Oberflächen keine Rolle. In der Lebensmittelindustrie ist eine Oberfläche mit einem R_a -Wert kleiner $0,8 \mu\text{m}$ Standard. Die rms-Rauheit zeigt für jede Oberfläche andere Absolutwerte als der R_a -Wert, die Tendenz wird auch hier sehr gut wiedergespiegelt. Den Mikrorauheiten überlagerte Nanorauheiten wurden bei der hier untersuchten Fragestellung nicht berücksichtigt, da Nanorauheiten auf technischen Oberflächen in der Praxis durch Oberflächenbearbeitung im Gegensatz zu Mikrorauheiten nicht bewusst geändert werden können.

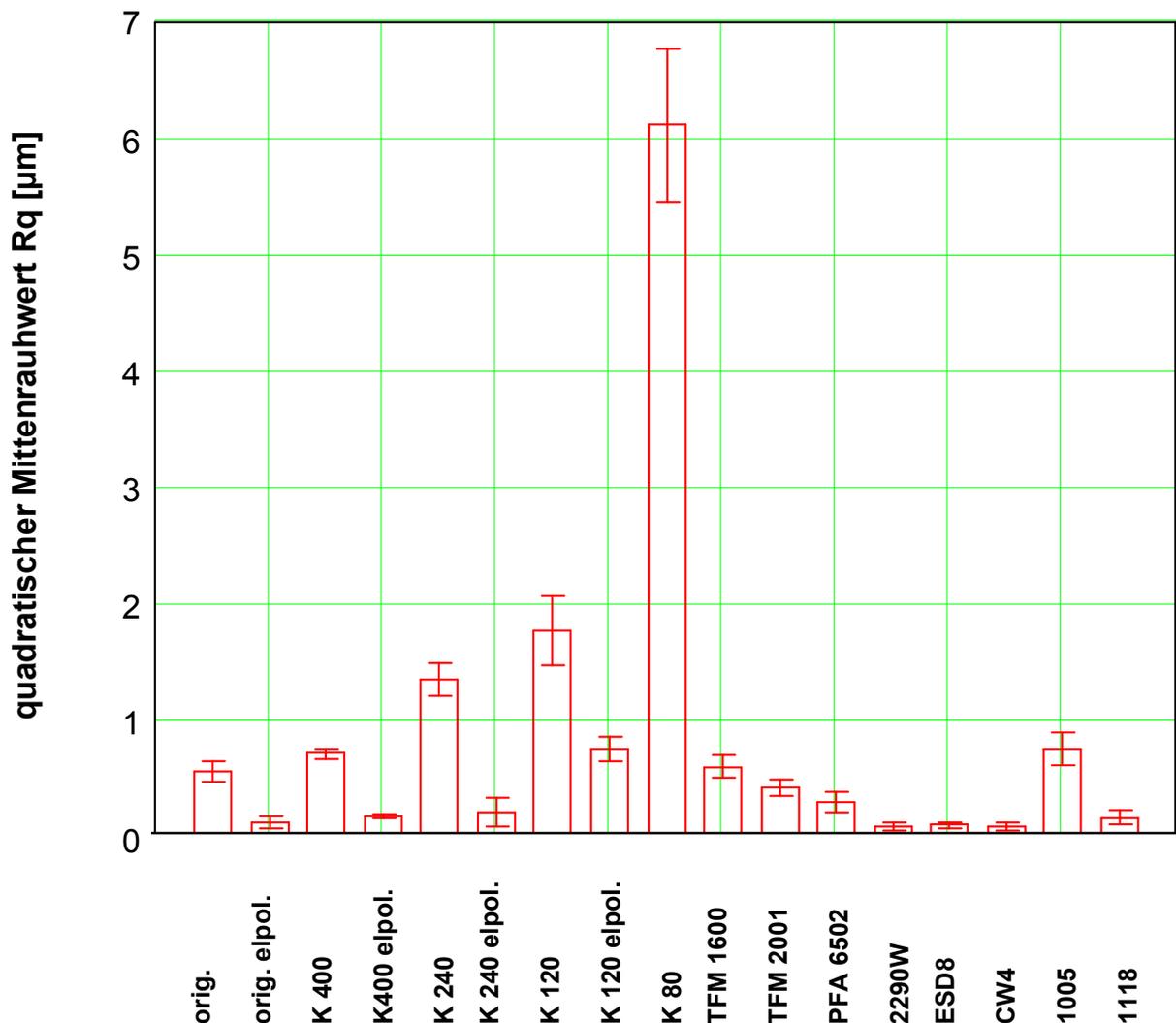


Bild 4.3 Quadratischer Mittenrauhwert R_q (rms) der Testoberflächen

4.3 Bestimmung des Zeta-Potentials über PCD Messung

4.3.1 Funktioneller Zusammenhang zwischen PCD- und Zeta-Potential

Der „materialabhängige“ Teil der Haftkräfte, die Hamaker Konstante der van der Waals Kraft, kann bei definierten Partikelgrößen und -abständen über Kontakt-

winkelmessungen bestimmt werden. In Luft sind bei den hier untersuchten Stoffen die elektrostatischen Kräfte zu vernachlässigen [122]. Sollen Haftkräfte in wässrigen Lösungen untersucht werden (z.B. Hefesuspension), können die elektrostatischen Kräfte von entscheidender Bedeutung sein. Die elektrostatische Abstoßungsenergie kann über Gleichung (2.27) berechnet werden. Neben der Zusammensetzung des Elektrolyts (Anzahl und Wertigkeit der Ionen) muß das Zeta-Potential bekannt sein. Dies wurde über die Messung des PCD- bzw. Strömungspotentials ermittelt. Zur Erstellung der Geraden des funktionellen Zusammenhangs wurde ein Wertepaar, neben dem Nulldurchgang, über eine Lösung bekannten Zeta-Potentials bestimmt. Der gemittelte Wert der Dreifachbestimmung für das PCD-Potential des Zeta-Potential-Standards (50 mV) ergab -1452 mV. Die Abhängigkeit ist in Bild 4.4 dargestellt. Über diesen Zusammenhang können die Zeta-Potentiale unbekannter Lösungen bzw. Suspensionen durch Bestimmung des PCD-Potentials ermittelt werden. Dieser Zusammenhang wurde am Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde von ILBERG [132] festgestellt. Geringe Schwankungen beim PCD-Potential haben praktisch kaum Auswirkung auf den Verlauf der Gerade.

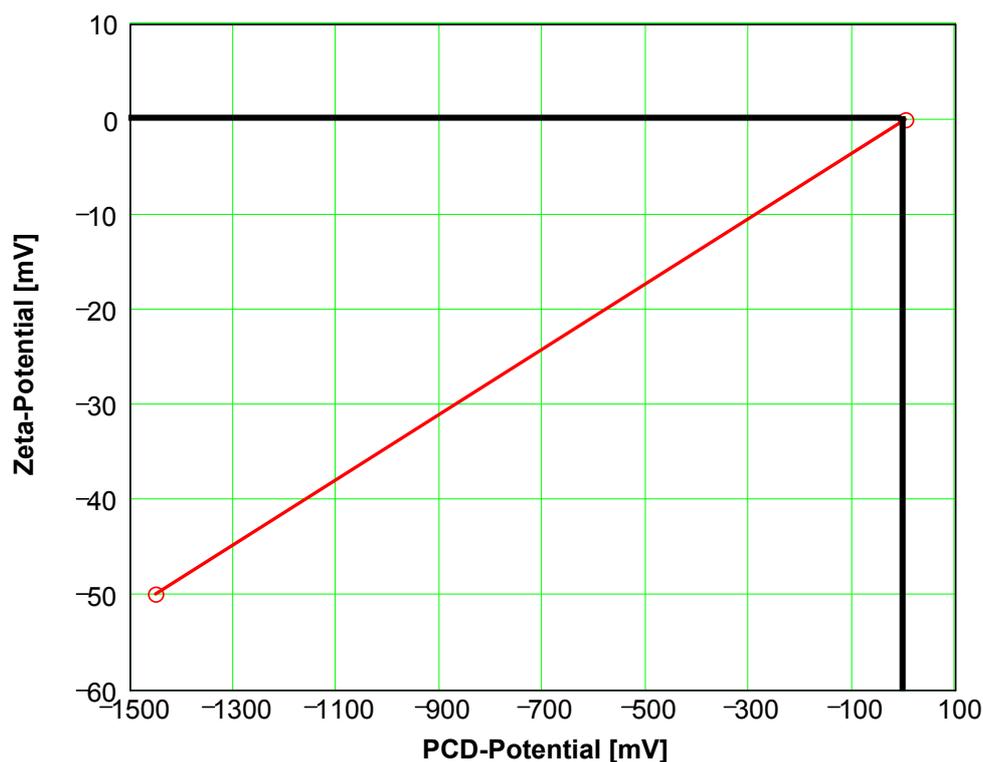


Bild 4.4 Zusammenhang zwischen Zeta- und PCD-Potential

4.3.2 Zeta-Potential der Glaskugeln, Hefezellen und Testoberflächen

Die Größe des gemessenen Potentials ist stark von dem pH-Wert der Suspension abhängig. Das Wasser zum Herstellen der Suspension kann durch die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft von einem Anfangswert etwa pH 6,5 bis 7,0 in den

sauerem Bereich verschoben werden. Daher wurde der Zusammenhang von Zeta-Potential und pH-Wert experimentell vermessen (pH-Profil). Das pH-Profil wurde durch Zugabe von 0,1 N NaOH und 0,1 N HCl zur Suspension ermittelt. Die Leitfähigkeit wurde mit 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ konstant gehalten. Das pH-Profil der Hefezellen in Leitungswasser ist beispielhaft in Bild 4.5 dargestellt. Im Bereich zwischen pH 4 und pH 6 ist ein Plateau festzustellen. Der pH-Wert der auf 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ Leitfähigkeit eingestellten Hefesuspension liegt um pH 6 und somit im Plateaubereich des pH-Profiles. Die Wertigkeit der Ionen des Wassers wurde mit $z_1 = 2$ festgelegt. Konstante elektrostatische Verhältnisse können angenommen werden. Die Hefesuspension mit Leitungswasser zeigt ein PCD-Potential von etwa 250 mV und kann über den Zusammenhang aus Bild 4.4 als Zeta-Potential mit -8 mV bestimmt werden. Der isoelektrische Punkt dieser Suspension liegt deutlich im saueren Bereich bei pH 2,5. Die Messungen des PCD-Potentials in Leitungswasser setzen voraus, daß sich die Zusammensetzung des Leitungswassers im Laufe der Versuchsdurchführung nicht wesentlich ändert. Dazu wurde die Leitfähigkeit, der pH-Wert und das Strömungspotential über vier Wochen täglich zweimal geprüft. Die Abweichungen sind unter 2 % des Mittelwertes. Das Leitungswasser kann als konstant angesehen werden.

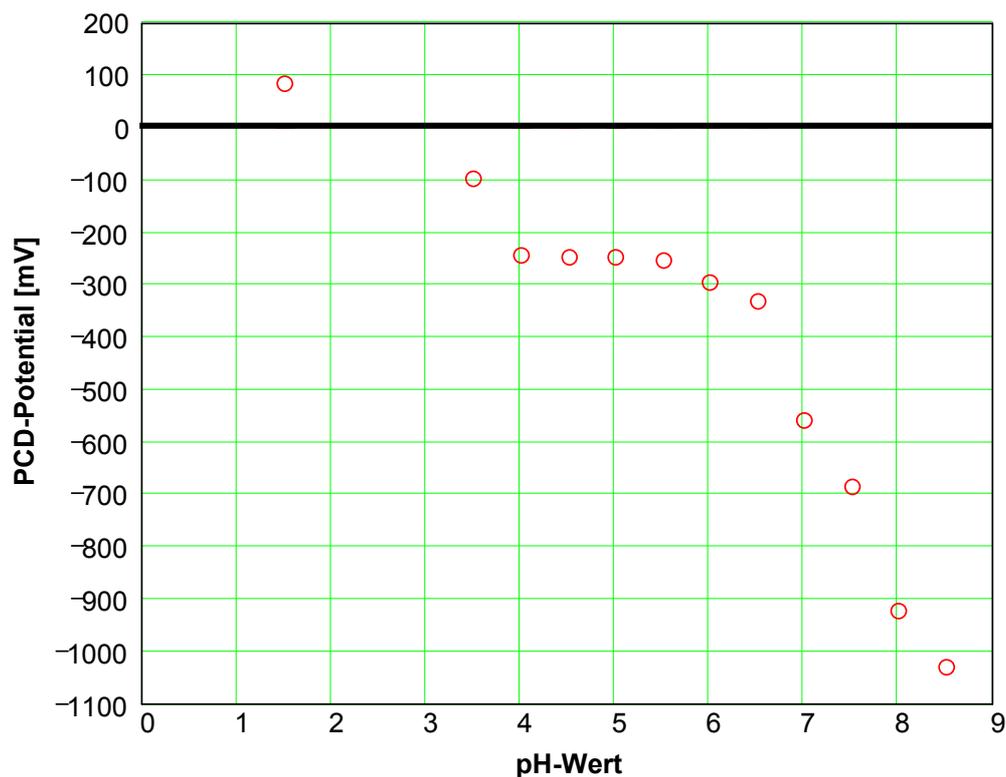


Bild 4.5 pH-Abhängigkeit des PCD-Potentials der Hefesuspension

Voraussetzung, um das Zeta-Potential der Partikeln mit dem Stern-Potential gleichsetzen zu dürfen, ist die Annahme einer großen Schichtdicke der elektrostatischen Doppelschicht bzw. einer geringen Elektrolytkonzentration

(determiniert die Lage der Scherebene). Deshalb wurde ein weiteres pH-Profil mit einer Hefesuspension in destilliertem Wasser bei $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ erstellt. In dieser kurzen Meßzeit sterben die Hefezellen in destilliertem Wasser nicht ab. Methylenblau-Färbungen zeigen einen unveränderten Lebend-Anteil im Vergleich zur Suspension in Leitungswasser. Der Plateaubereich zwischen pH 4 und pH 6,5 weist ein PCD-Potential von etwa -1100 mV auf. Dies entspricht über die Gerade aus Bild 4.4 einem Zeta-Potential der Hefezelle von -38 mV , das mit dem Stern-Potential gleichgesetzt werden darf. Für die Suspension mit Glaskugeln konnte bei gleicher Versuchsdurchführung ein Zeta-Potential von -43 mV bestimmt werden.

Bei der Firma *EHW Thale Email GmbH, Thale* wurde ebenfalls über PCD Messung das Zeta-Potential der Emailproben auf -35 mV und das der Stahlproben auf -21 mV bestimmt. Alle Werte sind im Plateaubereich zwischen pH 4 und etwa pH 6. Vergleichbare Werte sind in der Literatur [65, 100] beschrieben.

4.3.3 Zeta-Potential in Abhängigkeit der Konzentration der Partikel- bzw. Hefesuspension

Die Hefesuspension wurde mit einer Zellkonzentration von etwa 7 Mio. Zellen pro ml angesetzt. Die Konzentration wurde sowohl photometrisch als auch mit der Thoma Zählkammer bestimmt. Es wurde untersucht, ob das Potential der Suspension von der Verdünnung abhängt. Die Ergebnisse in Bild 4.6 zeigen, daß das PCD-Potential der Hefesuspension unabhängig von der Verdünnung einen nahezu konstanten Wert von -1150 mV (entspricht einem Zeta-Potential von -38 mV) annimmt. Vergleichbares gilt für die Glaskugelsuspension.

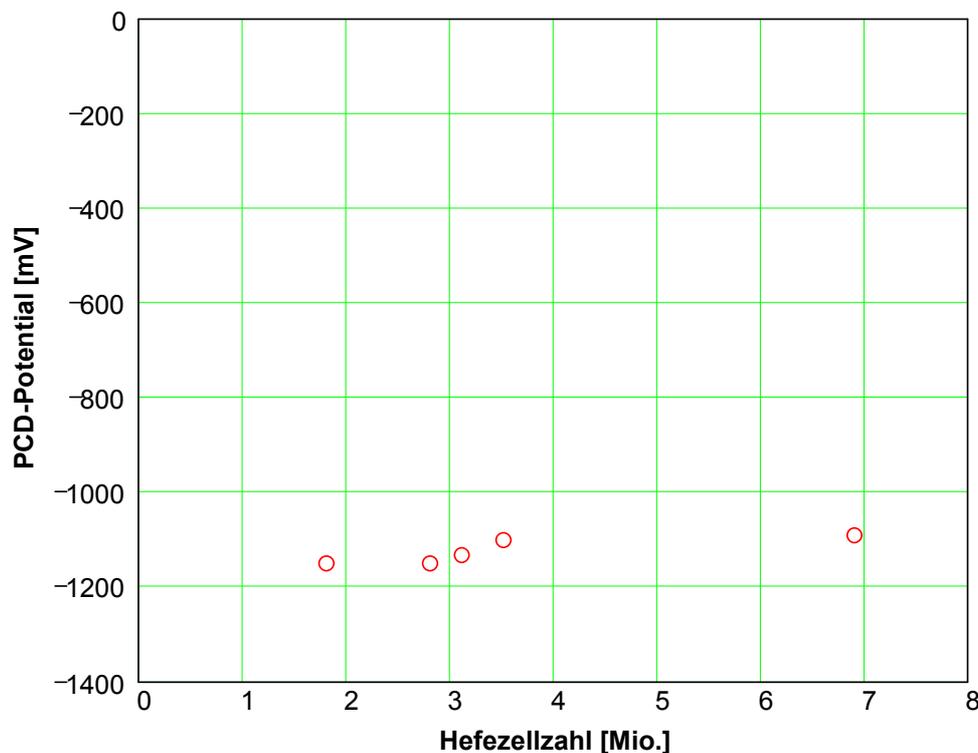


Bild 4.6 Abhängigkeit des PCD-Potentials von der Hefezellzahl

4.3.4 Zeta-Potential in Abhängigkeit der Standzeit der Hefesuspension

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollte herausgefunden werden, ob die elektrostatischen Verhältnisse der Hefesuspension über die Zeit beeinflusst werden bzw. die Hefen die Elektrostatik aktiv beeinflussen können. Zur Vorbereitung der Hefesuspension wurden wie für die Messungen 2 g Hefe in 150 ml Leitungswasser suspendiert. Die Vermessung der Hefesuspension über einen Zeitraum von 48 Stunden führte zu einem mittleren PCD-Potentialwert von -229 mV und einem Konfidenzintervall von 1 mV. In einer weiteren Versuchsreihe wurde von Hefesuspensionen acht Stunden lang, nach jeweils 30 Minuten das PCD-Potential bestimmt. Es ergab sich jeweils der gleiche Wert. Während der 48 Stunden änderten die suspendierten Hefen ihr Potential nicht.

4.4 Berechnung der Haftkräfte

4.4.1 Haftung ideal glatter, starrer Partikeln

Für ideal glatte, starre Partikeln errechnen sich die van der Waals Haftkräfte nach Gleichung (2.1). Es wird angenommen, daß die Partikeln mit der Oberfläche in Kontakt sind. Deshalb wird für den Abstand a zwischen Partikeln und Oberfläche der Anpassungsparameter $a_0 = 0,4$ nm eingesetzt. Als Partikeldurchmesser wird der d_{50} -Wert aus der Partikelgrößenverteilung ($d_{50(\text{Hefe})} = 5,45$ μm und $d_{50(\text{Glas})} = 22,30$ μm) verwendet. Die Hamaker Konstanten für die einzelnen Materialien sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.3 Errechnete Haftkräfte des idealen Kugel-Platte-Modells unterschiedlicher Materialkombinationen

Partikel - Oberfläche - Medium	H_{132} [J]	F_{vdW} [N]	F_{el} [N]	F_{Kap} [N]
Hefe - Stahl - Luft	$23,5 \cdot 10^{-20}$	$-6,7 \cdot 10^{-7}$	-	$-2,8 \cdot 10^{-6}$
Hefe - Stahl - Wasser	$7,6 \cdot 10^{-20}$	$-2,1 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	-
Hefe - PTFE - Luft	$11,5 \cdot 10^{-20}$	$-3,2 \cdot 10^{-7}$	-	$-2,8 \cdot 10^{-6}$
Hefe - PTFE - Wasser	$0,8 \cdot 10^{-20}$	$-2,3 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	-
Hefe - Email - Luft	$19,8 \cdot 10^{-20}$	$-5,6 \cdot 10^{-7}$	-	$-2,8 \cdot 10^{-6}$
Hefe - Email - Wasser	$5,4 \cdot 10^{-20}$	$-1,5 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	-
Glaskugeln - Stahl - Luft	$19,5 \cdot 10^{-20}$	$-2,3 \cdot 10^{-6}$	-	$-1,1 \cdot 10^{-5}$
Glaskugeln - Stahl - Wasser	$5,3 \cdot 10^{-20}$	$-6,2 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	-
Glaskugeln - PTFE - Luft	$9,6 \cdot 10^{-20}$	$-1,3 \cdot 10^{-6}$	-	$-1,1 \cdot 10^{-5}$
Glaskugeln - PTFE - Wasser	$0,5 \cdot 10^{-20}$	$-5,8 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	-
Glaskugeln - Email - Luft	$16,4 \cdot 10^{-20}$	$-1,9 \cdot 10^{-6}$	-	$-1,1 \cdot 10^{-5}$
Glaskugeln - Email - Wasser	$3,8 \cdot 10^{-20}$	$-4,4 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	-

Bei Kombination unterschiedlicher Materialien als Haftpartner oder bei in Flüssigkeiten suspendierten Haftsystemen wird eine gemeinsame Hamaker Konstante H_{132} über die Gleichungen (2.4) und (2.5) errechnet. Die Hamaker Konstanten H_{132} sowie die theoretisch berechneten Kräfte F_{vdW} , F_{el} und F_{Kap} sind der Tabelle 4.3 zu entnehmen. Anziehende Kräfte sind negativ, abstoßende positiv definiert.

Für das System Hefezelle auf Stahl in Wasser ergibt sich beispielhaft mit $d_{50} = 5,45 \mu\text{m}$ und mit der Hamaker Konstante $H_{132} = 7,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ eine van der Waals Kraft des idealen Systems von $F_{vdW} = -2,1 \cdot 10^{-7} \text{ N}$. Die elektrostatischen Kräfte in Luft sind zu vernachlässigen [59, 60, 102]. In flüssigem Medium können sie nach Gleichung (2.27) berechnet werden. Mit der „mittleren“ Wertigkeit der Ionen von $z_i = 2$ und der Anzahl der Ionen von $n = 6 \cdot 10^{23}$ [48] kann die elektrostatische Kraft von Hefezellen bei einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$ zu $7,3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$ abgeschätzt werden. Für die Kapillarkräfte ergibt sich nach Gleichung (2.33) mit dem halben Zentriwinkel $\Phi = 20^\circ$ und der Annahme Randwinkel gleich null bei Hefezellen eine Kapillarkraft von $-2,8 \cdot 10^{-6} \text{ N}$.

Die Hamaker Konstanten bestimmen u.a. die Größe der van der Waals Kraft. Niederenergetische Oberflächen zeigen geringe van der Waals Kräfte bei sonst gleichen Bedingungen. Die Hamaker Konstanten von Haftsystemen in Wasser sind um etwa den Faktor 10 geringer als die in Luft. Elektrostatische Kräfte sind im Kontaktbereich meist kleiner als die van der Waals Kräfte. Eine Ausnahme bildet PTFE, bei dem die rechnerische van der Waals Kraft kleiner als die elektrostatische Abstoßung ist. Die Kapillarkräfte überwiegen bei Vorhandensein die anderen Haftkräfte um etwa den Faktor 10.

4.4.2 Haftkräfte nicht ideal glatter, starrer Körper

Rauhe Oberflächen können im Gegensatz zu glatten Oberflächen die Haftkräfte im Haftsystem reduzieren. Deshalb wurden mathematische Zusammenhänge entwickelt, wie die Rauheit der Oberfläche in die Berechnung mit einfließen kann. Beim Haftkraftmodell nach Rumpf wurde von einer auf der Oberfläche liegenden Rauheit in Halbkugelform ausgegangen. Der Radius r der Rauheit ist für in der Praxis eingesetzte unregelmäßige Oberflächen schwer zu bestimmen. Die Ansätze Rumpfs können mit den derzeitigen Rauheitsmessmethoden schwer direkt in einen Kraftwert umgesetzt werden. Rabinovich benutzte das Rumpf Modell, um sein Modell darauf aufzubauen. Mit Gleichung (2.52) kann nach dem modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich der van der Waals Kraftanteil unter dem Einfluß der Rauheit errechnet werden. Der Einfluß der Rauheit ist bei elektrostatischen und Kapillarkräften vernachlässigbar. Für die gemessene rms-Rauheit (Bild 4.3) und die Hamaker Konstante des Systems lassen sich die van der Waals Kräfte eines Haftsystems mit rauhen Oberflächen bestimmen. Einige berechnete Haftkraftwerte sind beispielhaft in

Tabelle 4.4 dargestellt. Die Berechnungen nach dem Rabinovich Modell sind prinzipiell den Berechnungen nach dem modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich ähnlich.

Tabelle 4.4 Van der Waals Kräfte im modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich

Partikel - Oberfläche - Medium	F_{vdW} [N] (modifiziertes Rumpf Modell nach Rabinovich)
Hefe - orig. - Wasser	$-5,1 \cdot 10^{-8}$
Hefe - orig. elpol. - Wasser	$-1,4 \cdot 10^{-8}$
Hefe - K 400 - Wasser	$-6,1 \cdot 10^{-8}$
Hefe - K 240 - Wasser	$-9,2 \cdot 10^{-8}$
Hefe - K 120 - Wasser	$-1,1 \cdot 10^{-7}$
Hefe - TFM 2001 - Wasser	$-4,3 \cdot 10^{-8}$
Hefe - 2290W - Wasser	$-7,9 \cdot 10^{-9}$
Glaskugeln - orig. - Wasser	$-4,3 \cdot 10^{-8}$
Glaskugeln - K 400 - Wasser	$-5,4 \cdot 10^{-8}$
Glaskugeln - K 240 - Wasser	$-9,4 \cdot 10^{-8}$
Glaskugeln - K 120 - Wasser	$-1,2 \cdot 10^{-7}$
Glaskugeln - TFM 2001 - Wasser	$-3,1 \cdot 10^{-9}$
Glaskugeln - 2290W - Wasser	$-5,8 \cdot 10^{-9}$

Die van der Waals Kräfte im modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich sind je nach Haftsystum um den Faktor 10 bis 100 geringer als die des ideal glatten Modells (vgl. Tabelle 4.3). Die Rauheiten vergrößern den Abstand und reduzieren dadurch die Haftkraft. Auf diesem niedrigeren Niveau weisen die rauheren Oberflächen größere Haftkräfte in Relation zu glatteren Oberflächen auf. Das modifizierte Rumpf Modell nach Rabinovich ist definitionsgemäß nur für kleine Rauheiten der Oberflächen entwickelt worden. Die polierten Oberflächen erfüllen die Randbedingungen der Herleitung. Van der Waals Kräfte auf Oberflächen mit größeren Rauheiten, wie die geschliffenen Oberflächen, könnten definitionsgemäß mit diesem Modell nicht vorherberechnet werden.

4.4.3 Haftkraftverstärkung bei der Partikelhaftung

Die Haftkräfte von Partikeln im idealen System können durch Deformation der Partikeln und / oder der Oberfläche vergrößert werden. Über die Herleitungen von Johnson-Kendall-Roberts (JKR) in Gleichung (2.57) und Derjaguin-Muller-Toporov

(DMT) in Gleichung (2.58) kann über die Oberflächenenergie der Anteil der van der Waals Kraft berechnet werden. Die Theorien sind ähnlich. Mögliche Meßungenauigkeiten kompensieren die Unterschiede in den Ergebnissen der theoretischen Herleitungen. Die Annahme weiche Kugel auf weicher Oberfläche (JKR) ist für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien nicht zutreffend. Weiche Kugel auf harter Oberfläche (DMT) könnte für das Haftsystem Hefe auf Oberfläche angewendet werden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Für die Berechnungen in Wasser sind die Oberflächenenergien aus den Kontaktwinkelmessungen nicht direkt zu verwenden. Im Fluid ist die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper der einflußgebende Parameter. Über die Young-Gleichung (2.12) und mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Kontaktwinkeln bei den jeweiligen Flüssigkeiten ist jedoch zu erkennen, daß die Grenzflächenspannung in der gleichen Größenordnung wie die Oberflächenenergie des Feststoffs liegt.

Tabelle 4.5 Berechnung der Haftkräfte über das JKR- und DMT-Modell

Partikel - Oberfläche - Medium	F_{JKR} [N]	F_{DMT} [N]
Hefe - Stahl - Wasser	$-9,4 \cdot 10^{-7}$	$-1,3 \cdot 10^{-6}$
Hefe - PTFE - Wasser	$-5,4 \cdot 10^{-7}$	$-7,2 \cdot 10^{-7}$
Hefe - Email - Wasser	$-1,2 \cdot 10^{-6}$	$-1,6 \cdot 10^{-6}$
Glaskugeln - Stahl - Wasser	$-3,8 \cdot 10^{-6}$	$-5,1 \cdot 10^{-6}$
Glaskugeln - PTFE - Wasser	$-2,2 \cdot 10^{-6}$	$-2,9 \cdot 10^{-6}$
Glaskugeln - Email - Wasser	$-5,0 \cdot 10^{-6}$	$-6,7 \cdot 10^{-6}$

Die berechneten Werte sind in der Größenordnung der Ergebnisse des ideal glatten, starren Partikels und größer als die nach dem modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich. Einen genaue Kenntnis über die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper würde die Berechnung nach JKR und DMT optimieren. Die Unterschiede von zwei bis drei Zehnerpotenzen können jedoch nicht kompensiert werden. Die Rauheit der Oberfläche wird in diesen Modellen nur über mögliche Veränderung der Oberflächenenergie berücksichtigt.

4.5 Bestimmung der Trennkräfte normal zur Oberfläche mit dem Atomic Force Microscope

4.5.1 Federkonstanten der AFM Cantilever

4.5.1.1 Errechnung der Federkonstante aus den Maßen

Die Berechnung der Federkonstante eines dreieckigen Cantilevers aus den Maßen wurde über Gleichung (2.61) durchgeführt. Dazu wurden die Abmaße eines Cantilevers mit den REM ermittelt. Die Werte für einen der vermessenen Cantilever NP-O20 „lang-dick“ sind: Länge $l_c = 198,57 \mu\text{m}$, Basisbreite $b_c = 143,43 \mu\text{m}$, Schenkelbreite $w = 24,74 \mu\text{m}$ und Dicke des Cantilevers $t = 0,74 \mu\text{m}$. Der E-Modul der Cantilever ist nach [118] 150 GPa. Die Federkonstante des Cantilevers ergibt sich zu $D_{\text{dreieckig}} = 0,09 \text{ N/m}$. Die Herstellerangabe mit $0,12 \text{ N/m}$ ist um ein Drittel höher als der berechnete Wert. Dies kann an den möglichen Meßfehlern bei der Bestimmung der Cantilever-Abmaße liegen. Da jedoch alle vermessenen Cantilever zu einem höheren Wert für die Federkonstante in der Größenordnung von einem Drittel führen, könnten die Abweichungen aus der Angabe des Wertes für den E-Modul herrühren. Durch die mehrfache Beschichtung des Cantilevers mit unterschiedlichen Materialien ist die Berechnung des E-Moduls nicht mehr trivial. Der Mittelwert aus den E-Moduli der Einzelbeschichtungen reicht nicht aus, um den „wahren“ E-Modul des Cantilevers zu ermitteln. Zudem müssten die Schichtdicken und die Materialien der Schichten möglichst exakt bekannt sein.

4.5.1.2 Bestimmung der Federkonstante des Cantilevers über die Methode der angehängten Masse

Zur Ermittlung der Federkonstante der Cantilever mit der Methode der angehängten Masse wurden Glaskugeln definierter Größe und Dichte über Adhäsion an den Cantilever gehängt. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der angehängten Masse wurde mit dem AFM aufgezeichnet. In Bild 4.7 ist beispielhaft eine mit dem AFM aufgezeichnete Resonanzfrequenz eines blanken Cantilevers ohne zusätzlich angehängte Masse dargestellt. Das Maximum der Kurve liegt bei diesem Cantilever bei 19,15 kHz.

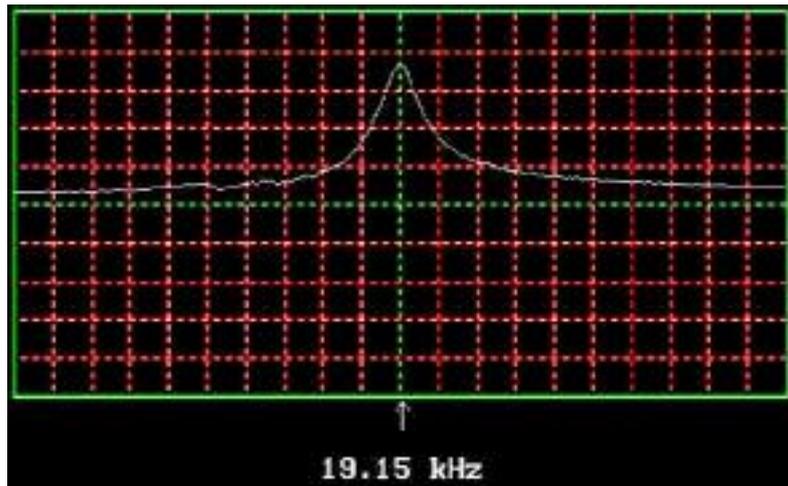


Bild 4.7 Resonanzfrequenz eines Cantilevers am AFM

Bild 4.8 zeigt die über die Methode der angehängten Masse bestimmten Federkonstanten D_{Masse} . Es wurden je Cantilever vier Glaskugeln unterschiedlichen Durchmessers einzeln an den Cantilever gehängt und die Resonanzfrequenz bestimmt. Die aus der Resonanzfrequenz errechneten Werte für D_{Masse} sind gut miteinander vergleichbar. Sie liegen mit leichten Schwankungen für diesen Cantilever (derselbe der schon mit dem REM vermessen wurde) bei $D_{\text{Masse}} = 0,05 \text{ N/m}$. Die Schwankungen sind auf mögliche Meßfehler bei der Bestimmung des Partikeldurchmessers der angehängten Glaskugeln über die Bildanalyse zurückzuführen. Die weiteren für die Untersuchungen eingesetzten Cantilever wurden ebenfalls vermessen. Die Schwankungen der Federkonstanten zwischen den Cantilevern sind gering. Die Herstellung der Cantilever dieses Wafers mit insgesamt 100 Cantilevern scheint sehr homogen gewesen zu sein. Dennoch wurde für jeden Versuch zur Auswertung der Kraft-Weg-Kurven die jeweils vorher bestimmte Federkonstante verwendet. Nach den Versuchen wurde die Federkonstante nochmals ermittelt. Sind große Abweichungen zu erkennen, könnte die Feder während der Messungen beschädigt worden sein und falsche Ergebnisse liefern. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgekommen. Die Federkonstante D_{Masse} liegt in jedem Fall sowohl unter der Herstellerangabe als auch unter den aus den Maßen berechneten.

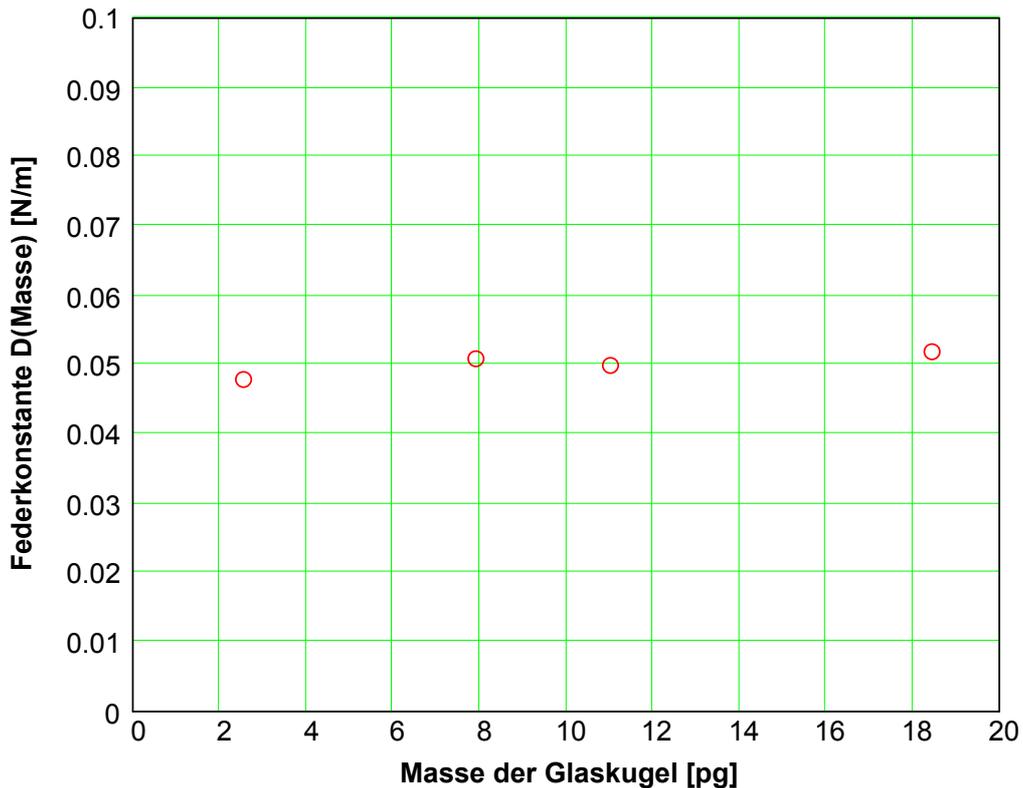


Bild 4.8 Federkonstante nach der Methode der angehängten Masse D_{Masse} als Funktion der angehängten Masse der Glaskugel

4.5.1.3 Messung der Federkonstante über thermisch induzierte Fluktuation

Zur Überprüfung der Meßwerte aus den oben beschriebenen Methoden, wurde derselbe Cantilever zusätzlich noch mit einer dritten Möglichkeit zur Bestimmung der Federkonstante getestet. Bei der Methode der thermisch induzierten Fluktuation (thermisches Rauschen) wurde der blanke Cantilever in das AFM eingespannt und automatisch die mittlere quadratische Auslenkung durch Brown'sche Molekularbewegung bei gemessener Temperatur bestimmt. Über Gleichung (2.64) kann die Federkonstante D_{Rauschen} errechnet werden. Für den Cantilever wurde für $T = 301 \text{ K}$ und der mittleren quadratischen Auslenkung $\hat{z}^2 = 0,092 \text{ nm}^2$ die Federkonstante zu $D_{\text{Rauschen}} = 0,045 \text{ N/m}$ errechnet. Dieser Wert wurde durch zwei weitere Messungen an darauffolgenden Tagen bestätigt. Die mit dem thermischen Rauschen bestimmte Federkonstante ist etwas niedriger als die mit der Methode der angehängten Massen. Sie unterscheiden sich jedoch nur um etwa 10 %.

4.5.1.4 Vergleich der Möglichkeiten zur Bestimmung der Federkonstante

Prinzipiell ist es möglich, die Federkonstanten der AFM Cantilever über verschiedene Methoden zu bestimmen. Die Methode zur Ermittlung der Federkonstante aus den Maßen ist sehr zeitaufwendig, da die Abmaße an vielen Orten des Cantilevers mit dem REM bestimmt werden müssen. Zudem können strukturelle Defekte am

einzelnen Cantilever nicht detektiert werden. Sollten die Abmaße über das REM ermittelt worden sein, ist der Wert für den E-Modul des Cantilevers dennoch nicht exakt bekannt. Als schnellste Möglichkeit erwies sich die Bestimmung der Federkonstante über thermisches Rauschen. Die Methode der angehängten Masse ist sehr genau aber auch zeitaufwendig. In der Literatur wird diese Methode ebenfalls als die genaueste beschrieben [12, 14]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei allen verwendeten Cantilevern die Federkonstante über die Methode der angehängten Masse und die des thermischen Rauschens bestimmt. Beide lieferten vergleichbare Ergebnisse. Zudem konnten strukturelle Defekte des Cantilevers vor, während und nach der Messung im AFM geprüft werden. Zum Errechnen der Trennkraft wurde die Ermittlung der Federkonstante D_{Masse} als Methode der Wahl verwendet.

4.5.2 Trennkraftmessung verschiedener Haftsysteeme am AFM

Mit dem AFM wurden Kraft-Weg-Kurven (vgl. Bild 4.9) aufgenommen. Der Weg z , der nötig ist, um das Testpartikel von der Oberfläche abzulösen, konnte automatisch über das Programm „Force“ aus den Rohdaten der Kraft-Weg-Kurve bestimmt werden. Wird der Weg z mit der ermittelten Federkonstante D_{Masse} multipliziert ergibt sich nach Gleichung (2.59) die mit dem AFM gemessene Trennkraft F_{AFM} .

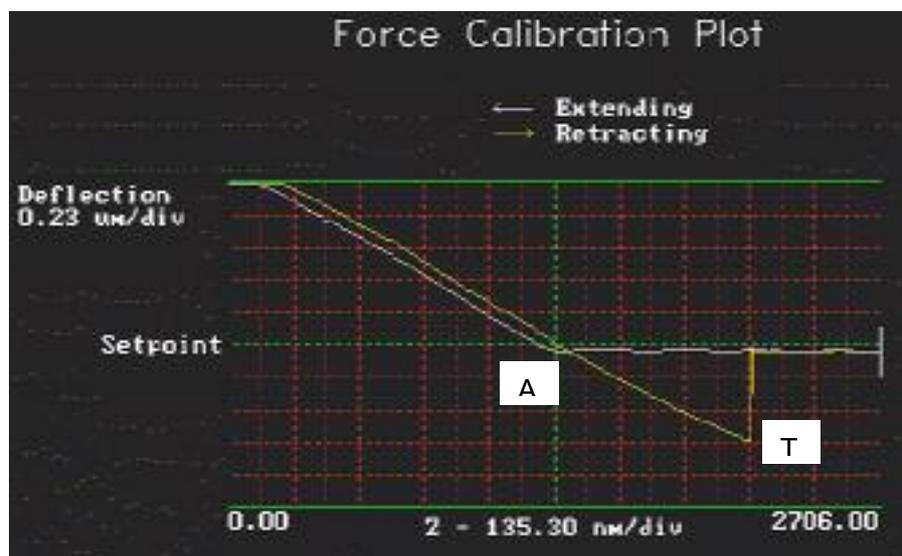


Bild 4.9 Mit dem AFM bestimmte Kraft-Weg-Kurve

Im linken Teil des Bild 4.9 ist eine leichte Hysterese der Annäherungskurve (Extending) zu der Trennkraftkurve (Retracting) zu erkennen. Das Programm „Force“ errechnet die Distanz z zwischen dem Minimum der Annäherungskurve (Bild 4.9 A) und dem der Trennkraftkurve (Bild 4.9 T). Da die Kurven durch Hysterese etwas voneinander abweichen, entstehen Fehler. Der Absolutwert des Fehlers ist mit kleiner 5 % zu vernachlässigen.

4.5.2.1 Vergleich von AFM Messungen an einem Punkt mit denen einer Matrix über die Oberfläche

Die Messungen am AFM wurden in zwei Weisen durchgeführt. Es wurde von den an den Cantilever mit definierter Federkonstante geklebten Partikeln 250 mal die Trennkraft an einem Ort der Testoberfläche gemessen (Test zur Reproduzierbarkeit der Trennkraft je Oberfläche). Weiterhin wurden 400 verschiedene Orte der selben Oberfläche in einem definierten Raster (Matrix) automatisch abgefahren und 400 Trennkraften bestimmt. Die Ermittlung der Homogenität der Oberfläche bezüglich Haftkraft bzw. Oberflächenbeschaffenheit ist Ziel dieser Meßreihe. Bei der Auswertung wurden auf der Abszisse die gemessenen Trennkraften und auf der Ordinate die Häufigkeit der gemessenen Kraft aufgetragen. Bild 4.10 stellt beispielhaft die Ergebnisse der Trennkraftbestimmung von Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Wasser an einem Ort (250 Kurven) und Bild 4.11 aus der Matrixmessung (400 Kurven) dar.

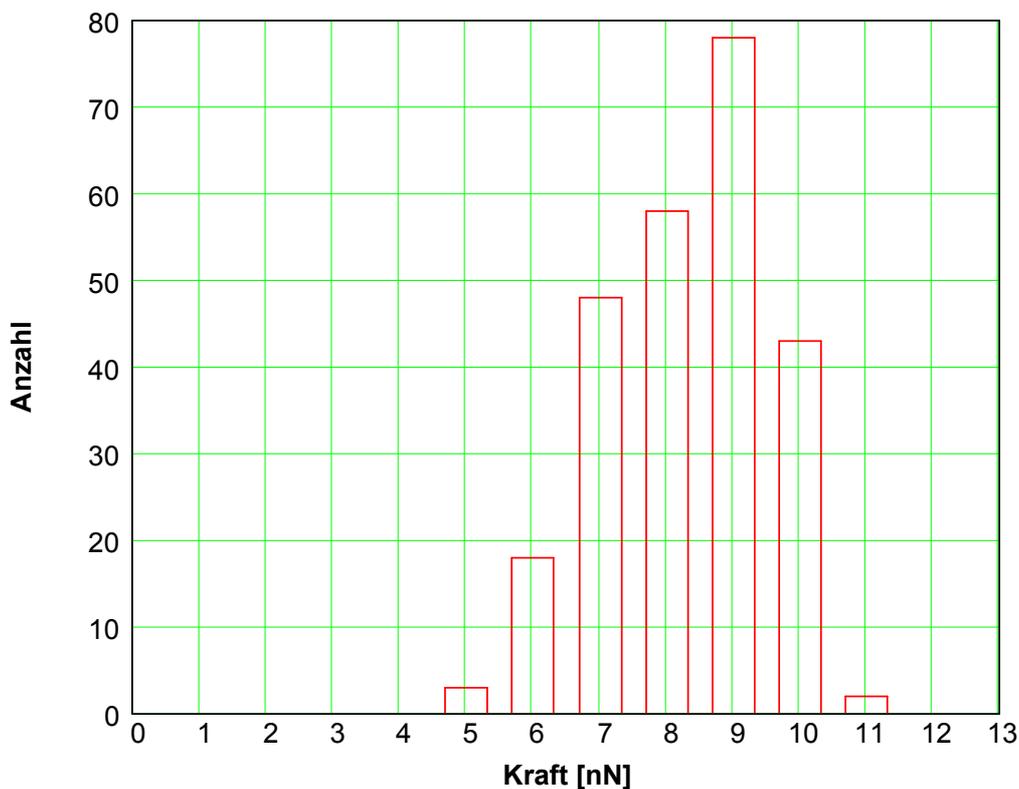


Bild 4.10 Trennkraftbestimmung einer Hefezelle auf Stahl orig. elpol. in Wasser mit dem AFM an einem Ort der Probenoberfläche

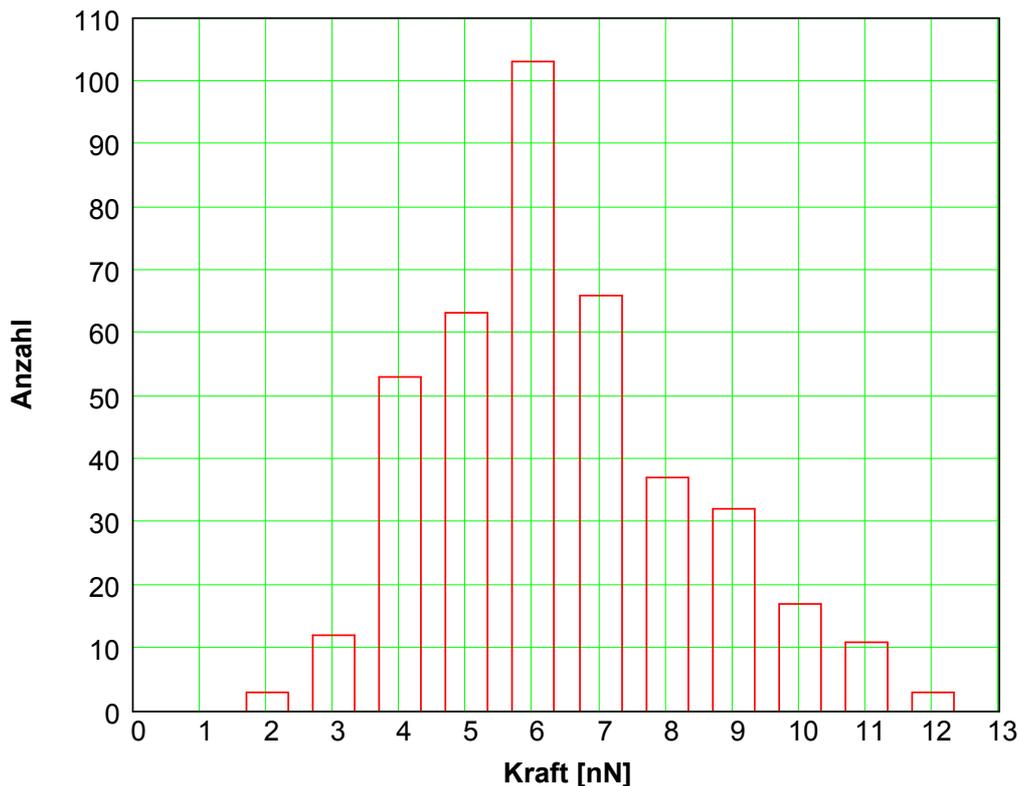


Bild 4.11 Trennkraftmessung einer Hefezelle auf Stahl orig. elpol. in Wasser mit dem AFM bei einer Matrixmessung

Vergleichbare Kurvenverläufe mit höheren Absolutwerten wurden auch mit Glaskugeln erzielt. Bei den Messungen an einem Ort als auch bei den Messungen in der Matrix ist eine Trennkraftverteilung um einen Maximalwert zu erkennen. Die Streuung der Messungen könnte möglicherweise mit einer Deformation der Partikeln und Oberflächen im Verlauf der Versuchsphase erklärt werden. Untersuchungen zeigten, daß die Größe der Trennkräfte in diesem Versuchsaufbau keine Funktion der Anzahlhäufigkeit der Kontakte im Versuchsablauf mit der Oberfläche ist. Hohe und geringe Trennkräfte treten statistisch verteilt über die Meßzeit auf. Weiterhin könnte die Rauheit der Oberfläche die Trennkräfte beeinflussen. Bei Messungen an einem Ort kann die Rauheit prinzipiell keinen Einfluß auf die Streuung haben, da immer der gleiche Ort vermessen wurde. Bei Matrixmessungen könnte das Partikel auf Orte unterschiedlicher Rauheit treffen. Eine Streuung der Trennkräfte wäre die Folge. Die mit dem AFM gemessenen Trennkräfte für die Matrixmessung (sowohl Mittelwert und Maximalwert der Verteilung) liegen in der gleichen Größenordnung wie die der Messung an einem Ort, so daß die Matrixmessung von Stahl orig. elpol. ebenfalls von der statistischen Streuung der Trennkräfte als von der Rauheitsabhängigkeit dominiert wird. Durch die sehr gut vergleichbaren Werte zwischen Ort- und Matrixmessung konnte bei dieser Oberfläche die Homogenität bezüglich Trennkraft festgestellt werden. Gleiches gilt für die anderen polierten Stahl- und Email- sowie die PTFE-Oberflächen.

Bei den geschliffenen, rauhen Stahloberflächen sind die Haftkraftverteilungen je Oberfläche (Mittelwert und Breite der Streuung) an einem Ort mit denen der Matrixmessung ebenfalls gut miteinander vergleichbar. Die Streuung um den Mittelwert nimmt jedoch im Vergleich zu den polierten Oberflächen deutlich zu. Ein Beispiel zeigt Bild 4.12. Die Streuung der Trennkräfte der Matrixmessung ist nicht mehr auf etwa zehn nN für die ermittelte Trennkraft „begrenzt“, sondern verläuft für die Hefe auf Stahl K 120 in Wasser zwischen 0 und etwa 200 nN. Die häufigsten Werte sind im Bereich niedriger Kräfte zu finden. Diese Streuung beruht neben der statistischen Streuung zusätzlich auf der sehr rauhen Oberfläche der geschliffenen Stahlprobe K 120. Die Trennkräfte werden durch die Abstandsvergrößerung der Partikeln zur Oberfläche verringert. Die Trennkräfte an einem Ort unterliegen bei den rauhen Oberflächen ebenfalls einer deutlich höheren Streuung im Vergleich zu den polierten Oberflächen. Die Annahme, dass bei jeder Messung an einem Ort exakt dieselbe Stelle getroffen wird, kann durch diese Untersuchungen nicht bestätigt werden. Bei polierten Oberflächen haben die leichten Abweichungen des jeweiligen Meßortes kaum Einfluß. Bei den rauhen Oberflächen ist der Einfluß durch die breite Streuung deutlich zu erkennen.

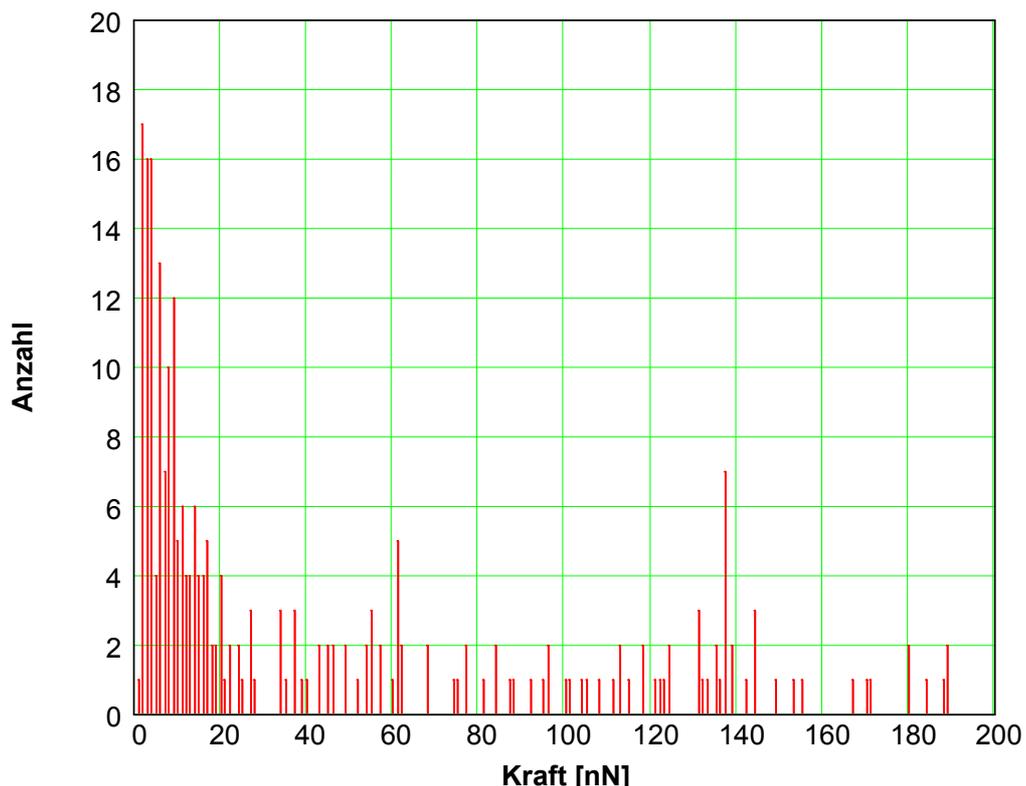


Bild 4.12 Matrix der AFM-Trennkräfte von Hefe auf Stahl K 120 in Wasser

Werden die Trennkraftmessungen aller Testoberflächen mit dem AFM miteinander verglichen, weisen die Matrixmessungen eine (etwas) breitere Streuung der Trennkräfte auf als die an einem Ort der Probenoberfläche. Sie bewegen sich trotz breiter Streuung in der gleichen Größenordnung. Polierte Oberflächen zeigen jedoch

im Vergleich zu geschliffenen Oberflächen tendenziell größere Haftkräfte. Im folgenden werden zur Charakterisierung des Haftsystems die Mittelwerte der Haftkraftverteilungen und deren Konfidenzintervall bei 95 % Vertrauenswahrscheinlichkeit miteinander verglichen. Ein Vergleich der Mittelwerte der Matrixmessung und der Messung von Hefezellen in Luft an einem Ort auf den Testoberflächen ist Bild 4.13 zu entnehmen. Der linke der beiden Balken pro Oberfläche ist jeweils der Wert für die Messung der Trennkraft an einem Ort. Der rechte der beiden Balken stellt die Matrixmessung dar. Die Werte unterscheiden sich bei einem Vertrauensbereich von 95 % nicht. Deshalb wurden für die weiteren Auswertungen die Ergebnisse der Matrixmessung herangezogen, da hierbei 400 statt 250 Kurven bzw. Kräfte pro Oberfläche ermittelt wurden. Die Matrixmessungen geben einen besseren Überblick über die Gesamtheit der Oberfläche. Für die Glaskugeln konnte das gleiche festgestellt werden.

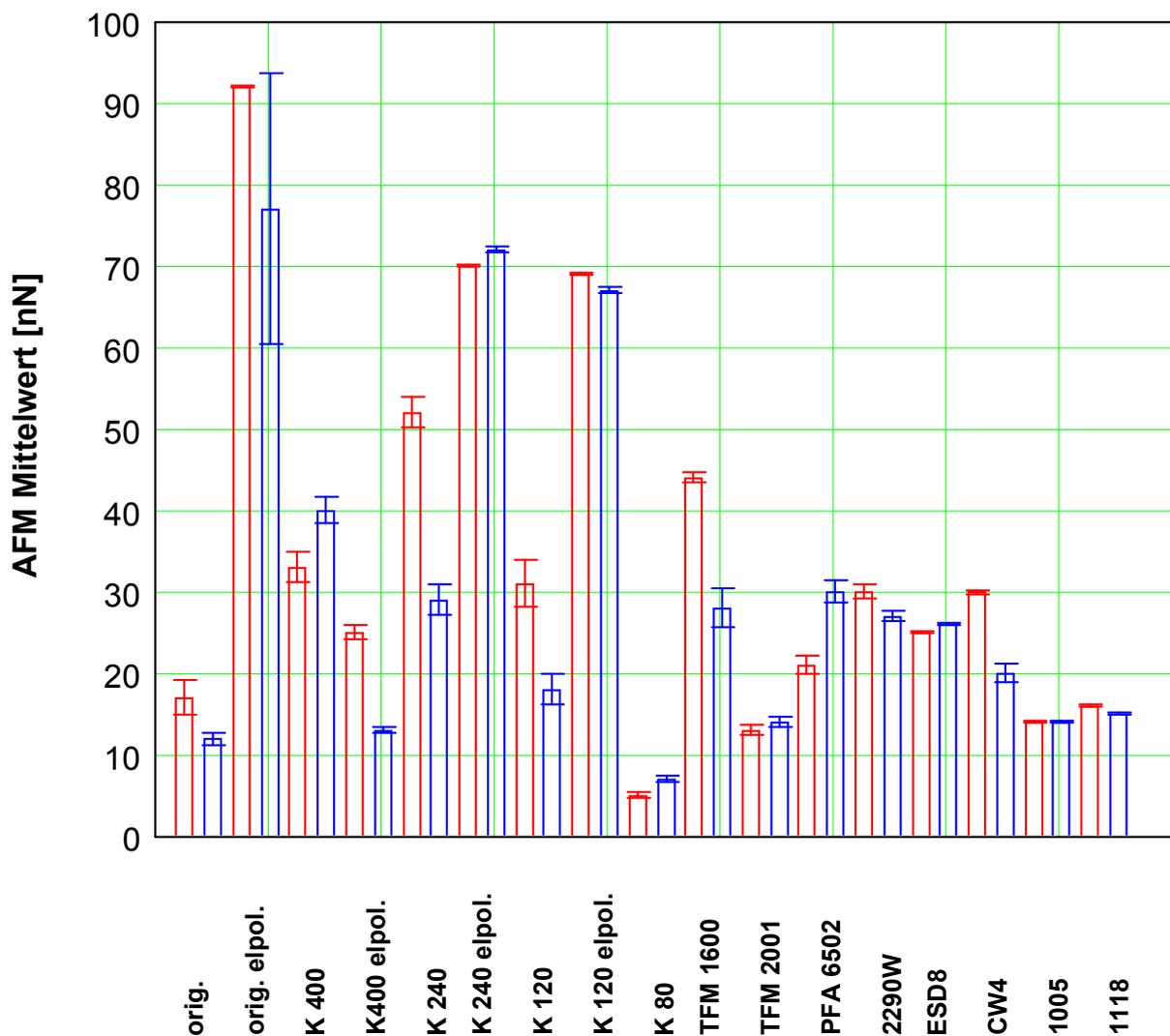


Bild 4.13 Vergleich der AFM-Trennkräfte von Hefezellen in Luft an einem Ort (jeweils linker Balken) und in der Matrixmessung (jeweils rechter Balken) bei unterschiedlichen Oberflächen

4.5.2.2 Vergleich der AFM Messungen in Luft und in Wasser als das Haftsystem umgebende Medium

Für den Vergleich der Trennkräfte der Partikeln in Luft und in Wasser wurden die Oberflächen auf dem Scanner des AFM positioniert. Die präparierten Cantilever wurden je nach Untersuchung in den Tipholder für Flüssigkeit (Fluidzelle) oder in den für trockene Systeme eingespannt. Die Ergebnisse für Hefezellen auf den Testoberflächen sind in Bild 4.14 dargestellt. Der linke der beiden Balken je Testoberfläche stellt die Trennkraftmessungen in Luft dar, der rechte die in Wasser.

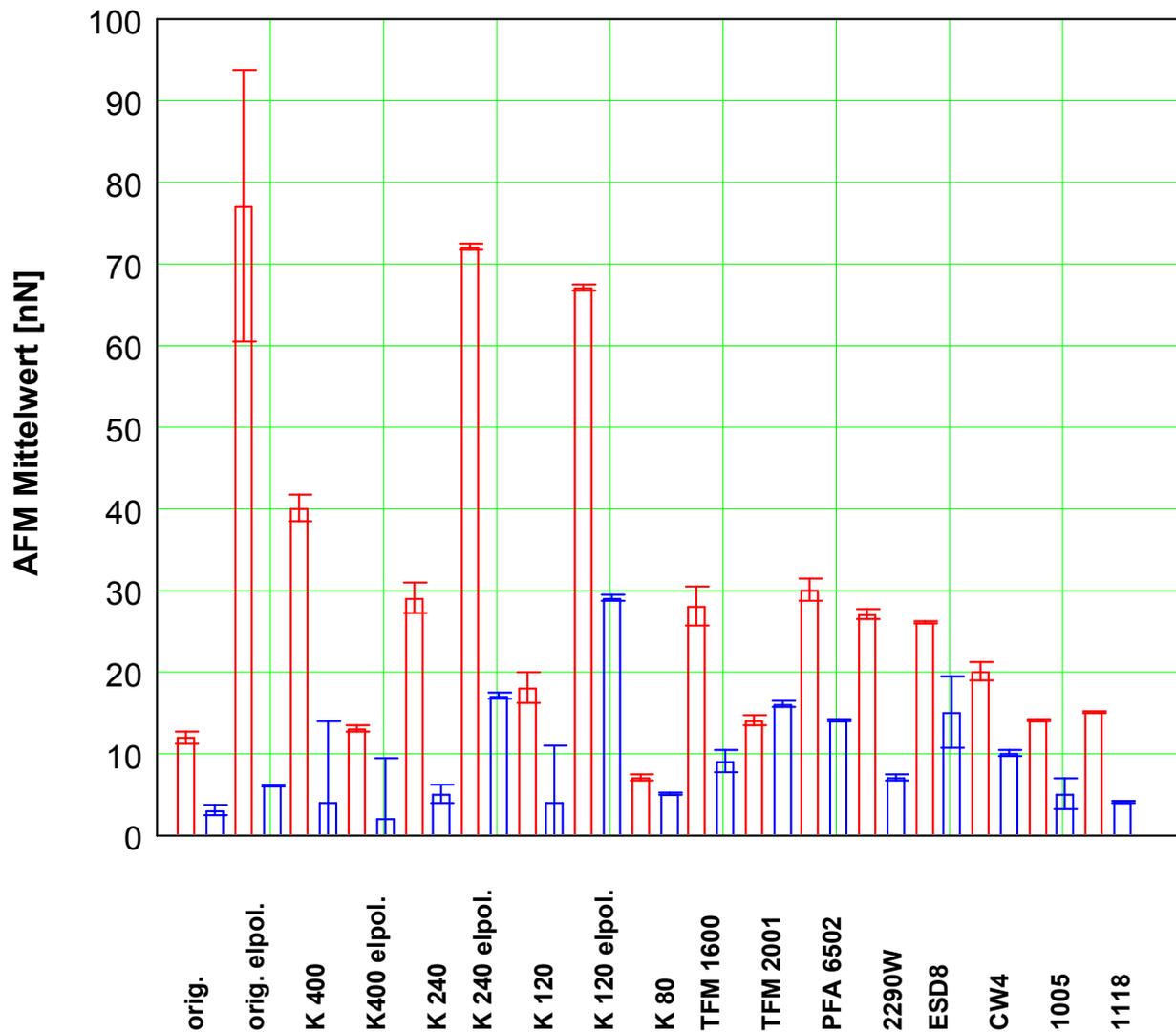


Bild 4.14 Vergleich der AFM-Ergebnisse der Trennkraft für Hefezellen auf den Probenoberflächen in gasförmiger (jeweils linker Balken) und in flüssiger Umgebung (jeweils rechter Balken)

Die Trennkräfte in Luft sind stets höher als in Wasser. Dies ist evtl. auf die geringeren van der Waals Kräfte in Wasser und die in Luft zusätzlich anziehend wirkenden Kapillarkräfte zurückzuführen. Die Kapillarkräfte können die Haftkräfte zwischen Partikeln und Oberfläche deutlich erhöhen. Die Erhöhung der Kräfte durch die

Kapillarwirkung war jedoch nicht in der Größenordnung, wie es die Berechnungen mit den theoretischen Methoden vorhersagen würden. Die Berechnung würde eine noch größere Differenz zwischen den Trennkräften in Luft und in Wasser im Bereich von zwei bis drei Zehnerpotenzen ergeben. Grund für die kleineren Trennkräfte ist wahrscheinlich die relativ geringe Luftfeuchte im Verlauf der Versuche. Während der Messungen am AFM war die relative Luftfeuchte kleiner 50 %. Abhängig von der Wasseradsorption an der Oberfläche (Hydrophilität) ist die Ausbildung einer „voll wirkenden“ Kapillare zu beobachten [81]. Diese hängt u.a. von der Oberflächenrauheit ab. Die Kapillarkräfte sind zwar auch bei geringer relativer Luftfeuchte vorhanden, jedoch nicht derart dominierend. Dies konnte durch die Messungen bestätigt werden. Bild 4.14 zeigt bei den rauhen Oberflächen K 400 und K 120 ein Konfidenzintervall, das auch im negativen Kraftbereich verläuft. Bei derart rauhen Oberflächen waren die Schwankungen in den Messwerten groß. Deshalb ergibt sich rechnerisch ein Konfidenzintervall für den negativen Bereich. Physikalisch ist dies nicht möglich und wird deshalb nicht aufgetragen. Die Messung in Wasser brachte grundsätzlich geringere Werte für die Trennkräfte. In der Praxis sind fast ausschließlich die Trennkräfte von suspendierten oder in wässrigen Suspensionen haftenden Mikroorganismen (Hefen) relevant. Angetrocknete Rückstände von Mikroorganismen sind schwer abzureinigen.

Als Referenzmessung für „totes“ Material wurden Trennkraftmessungen am AFM mit Glaskugeln durchgeführt. Die Resultate sind in Bild 4.15 nach der gleichen Vorgehensweise wie in Bild 4.14 zusammengestellt.

Das Verhältnis der Kräfte in gasförmiger bzw. flüssiger Umgebung ist mit denen aus den Messungen mit Hefe vergleichbar. Die Abreinigung von Feststoffpartikeln in Trockenheit hat weitaus größere praktische Bedeutung als die von angetrockneten Hefezellen. Die Trennkräfte zwischen Glaskugeln und Oberfläche sind höher als die zwischen Hefezellen und Oberflächen. Eine Erläuterung dazu wird in Kapitel 4.5.2.4 gegeben.

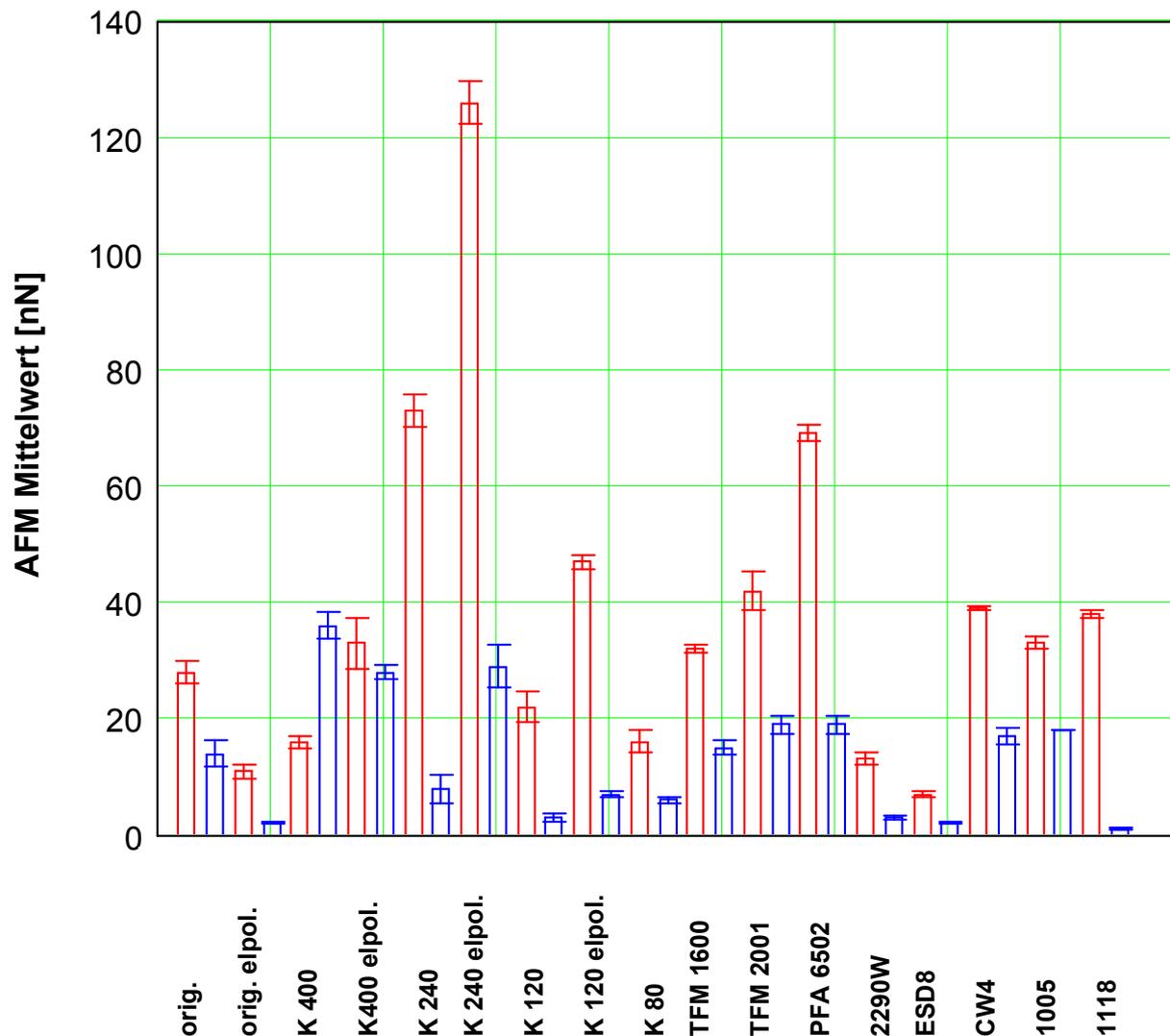


Bild 4.15 Vergleich der AFM-Trennkraftergebnisse für Glaskugeln auf den Testoberflächen in gasförmiger (jeweils linker Balken) und in flüssiger Umgebung (jeweils rechter Balken)

4.5.2.3 Zusammenhang zwischen Oberflächentopographie und Trennkraft

Werden die Testoberflächen miteinander verglichen, zeigen die glatt polierten Stahloberflächen größere Trennkraft als die rauheren (z.B. Bild 4.14). Durch die glattere elektropolierte Oberfläche können die Partikeln eine größere Kontaktfläche und damit größere Haftkräfte ausbilden. Speziell bei Hefen, die durch ihre mechanischen Eigenschaften im Gegensatz zu den Glaskugeln höherer Deformation unterliegen, ist dieser Effekt deutlich erkennbar. Bei geschliffenen Oberflächen kann das Partikel aufgrund der Rauheit nur eine relativ geringe Kontaktfläche ausbilden. Die Trennkraft verringert sich. Eine definierte und regelmäßige Oberflächenrauheit könnte helfen, die Trennkraft zwischen Partikeln und Oberfläche zu minimieren. Die Gruppe der PTFE- und die der Email-Oberflächen besitzen jeweils vergleichbare Rauheiten. Innerhalb der Gruppen sind die Unterschiede der mit dem AFM ermittelten Trennkraft gering, obwohl die Hamaker Konstanten deutlich verschieden

sind. Für die hier gestellte technische Fragestellung wurden die Mikrorauheiten berücksichtigt. Überlagerte Nanorauheiten sind in der Großtechnik nicht wesentlich beeinflussbar und bleiben deshalb unberücksichtigt.

4.5.2.4 Zusammenhang zwischen Werkstoff, Partikelgröße und Trennkraft

Der Einfluß des Werkstoffs auf die Haftkraft ist ein wesentlicher Parameter. Die Materialkonstanten des Werkstoffs gehen über die Hamaker Konstante H_{132} direkt proportional in die Berechnung der Haftkraft ein. Sowohl Messungen der Oberflächenenergie als auch die Trennkraftmessungen mit dem AFM zeigen einen Unterschied zwischen den hochenergetischen Stahloberflächen und den niedrigenergetischen PTFE-Oberflächen. Die Oberflächenenergie bzw. die daraus annäherbare Hamaker Konstante ist bei PTFE-Oberflächen geringer als bei den Stahloberflächen. Unter der Voraussetzung, dass die zu vergleichenden Oberflächen ähnliche Rauheiten haben und die Trennkraft zwischen Partikeln und Oberfläche unter gleichen Bedingungen (Umgebungsmedium, Partikelmaterial, Oberflächenmaterial) bestimmt wurde, sollte das Verhältnis der gemessenen Trennkraft mit dem Verhältnis der Hamaker Konstanten der Haftsysteme in vergleichbaren Größenordnungen liegen. Das Verhältnis der Hamaker Konstanten H_{132} im Haftsystem Hefe - Stahl - Luft zu dem im Haftsystem Hefe - Stahl - Wasser ist etwa 3 (vgl. Tabelle 4.3). Das mit dem AFM gemessene Trennkraftverhältnis liegt je nach Rauheit der Oberfläche zwischen 2 und 9. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den PTFE- und Emailoberflächen. Beim Haftsystem Glaskugel - Stahl - Luft verglichen mit Glaskugel - Stahl - Wasser ist das Verhältnis etwa 3,7. Die Verhältnisse der AFM-Meßwerte liegen zwischen 1,5 und 4. Auch hier verhalten sich die PTFE- und Emailoberflächen ähnlich. Die Glaskugelmessungen kommen dem modellmässig berechneten Wert für die Haftkräfte näher als Messungen mit der Modellsubstanz Hefe. Eine eindeutige Aussage kann aufgrund dieser Ergebnisse jedoch nicht gemacht werden. Wird beispielsweise das Haftsystem Hefe - Stahl - Wasser mit Hefe - PTFE - Wasser verglichen, ist der Unterschied zwischen Hamaker Konstante und AFM-Messung noch deutlicher.

Aufgabe der Arbeit war es die „Modellverschmutzung“ (Glaskugeln oder Hefezellen) als mittlere Trennkraft je Oberfläche zu charakterisieren. Eine Abhängigkeit der Trennkraft vom Partikeldurchmesser zu bestimmen war nicht Ziel dieser Versuche.

4.6 Ermittlung der Trennkräfte normal und tangential zur Oberfläche mit der Ultrazentrifuge

4.6.1 Auswertungsprinzip am Beispiel Hefe-Stahl orig. elpol.-Wasser

Mit der Ultrazentrifuge können im Gegensatz zum AFM die Trennkräfte von vielen Partikeln gleichzeitig bestimmt werden. Zudem ist es möglich, die Zentrifugalkraft, je nach Positionierung der Testoberfläche in Relation zur Zentrifugenachse, in jedem beliebigen Winkel angreifen zu lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich die Kräfte normal und tangential zur Oberfläche bestimmt. Dazu war der Einsatz von speziell angefertigten Zentrifugenadaptern zur definierten Positionierung der Oberflächen nötig.

Am Beispiel des Haftsystems Hefe-Stahl orig. elpol.-Wasser und Kraftereinwirkung normal zur Oberfläche wird die Auswertung der Trennkraftversuche mit der Ultrazentrifuge ausführlich erläutert. Die Oberfläche Stahl orig. elpol. dient im weiteren Verlauf der Darstellung der Trennkraftergebnisse aus Ultrazentrifugemessung als Vergleichsoberfläche. Ausgehend von den gemessenen Rückständen RÜ (Quotient der Zahl an Partikeln nach dem Zentrifugieren zu der Zahl der Partikeln vor dem Zentrifugieren) aufgetragen über der eingestellten Drehzahl der Zentrifuge (Bild 4.16), wird mit dem über die Partikelgrößenverteilung der Hefezellen ermittelten d_{50} -Wert ein Diagramm erstellt, bei dem RÜ über der Zentrifugentrennkraft $F_{\text{Zentrifuge}}$ aufgezeichnet ist (Bild 4.17). Die statistische Auswertung erfolgt nach der Methode „Konfidenzintervalle der Mittelwerte“. Mit steigender Zentrifugendrehzahl bzw. Zentrifugalkraft reduziert sich der Rückstand RÜ von einem Anfangswert von 1,0 auf Werte kleiner 1,0. Sind alle ursprünglich vorhandenen Partikeln abgelöst worden, ist $RÜ = 0$. Die Bilder zeigen die als Kreise gekennzeichneten Meßwertpaare, die Regressionsgerade aus den Meßwertpaaren und als Umhüllende die beiden Grenzen des Vertrauensbereiches, das obere und untere Konfidenzintervall für den Mittelwert.

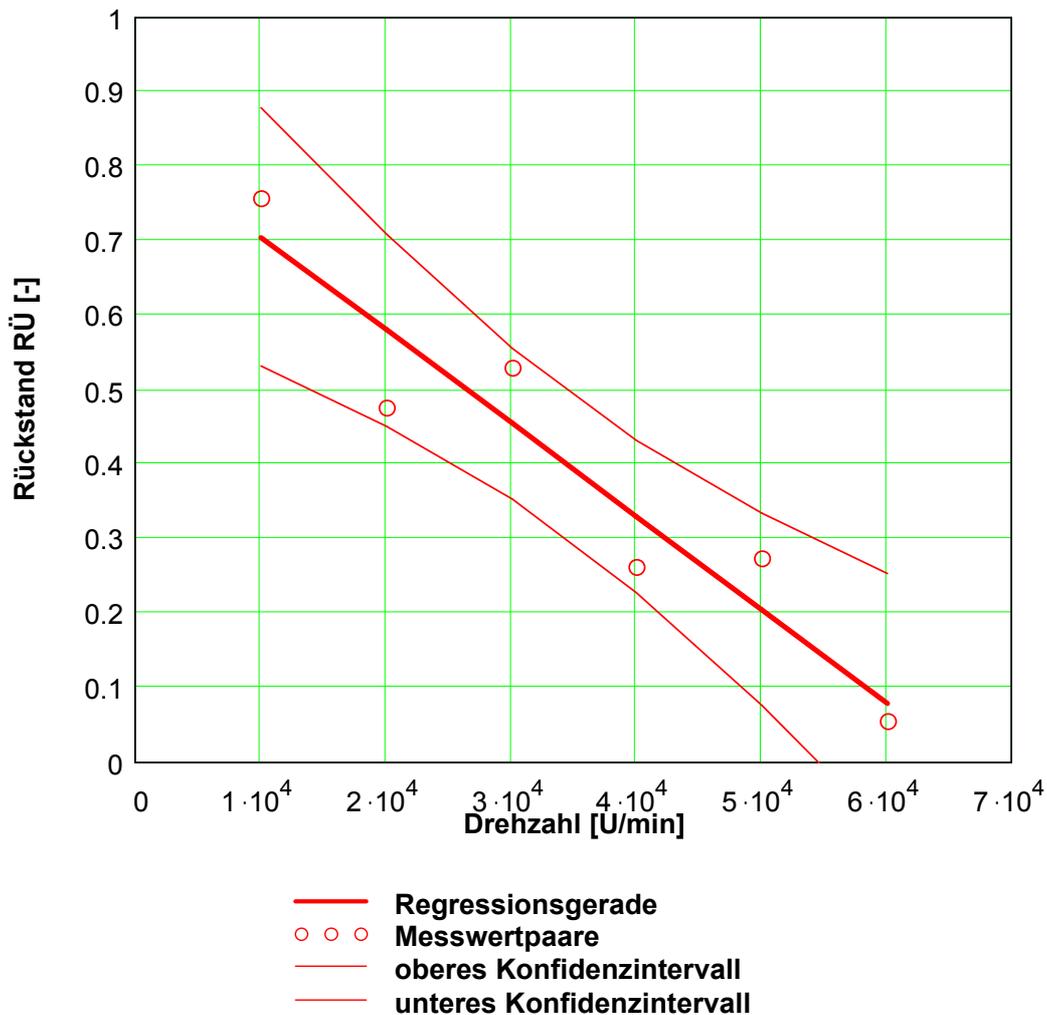


Bild 4.16 Rückstand RÜ der Hefezellen auf der Stahloberfläche orig. elpol. in Wasser über der Drehzahl der Ultrazentrifuge [U/min]

Zur Auswertung der mittleren Trennkraft $F_{\text{Zentrifuge}}$ wurde die Trennkraft der Hefezelle bei einem Rückstand von 50 % der ursprünglich vorhandenen Partikeln bzw. bei einem Ordinatenwert von 0,5 abgelesen. Die „Modellverschmutzung“ (Hefezelle oder Glaskugel) wird also über den Mittelwert der Trennkraften charakterisiert. Es ist durch die Statistik bei allen Messungen ein Bereich von möglichen Trennkraften ermittelbar. Im folgenden ist jeweils der mit der Regressionsgerade ermittelte Wert bei $R\ddot{U} = 0,5$ als für das Haftsystm charakteristisch definiert worden. Für die Trennung normal zur Oberfläche beim Haftsystm Hefe-Stahl orig. elpol.-Wasser konnte mit der Zentrifuge eine mittlere Trennkraft von etwa 4 nN bestimmt werden (Bild 4.17). Bei den lebenden Hefezellen als Testpartikeln schwanken die Rückstände um die Regressionsgerade. Werden „tote“ Glaskugeln untersucht, sind die Schwankungen geringer. Alle weiteren Versuche wurden nach demselben Prinzip ausgewertet. Die über diese Methode bestimmten mittleren Trennkraften in den definierten Haftsystmen werden miteinander verglichen. Die Regressionsgerade ist nur für den aufgetragenen Wertebereich definiert. Extrapolation ist nicht prinzipiell erlaubt. Bei einem Wert der Drehzahl von null ist der Rückstand definitionsgemäß $R = 1$.

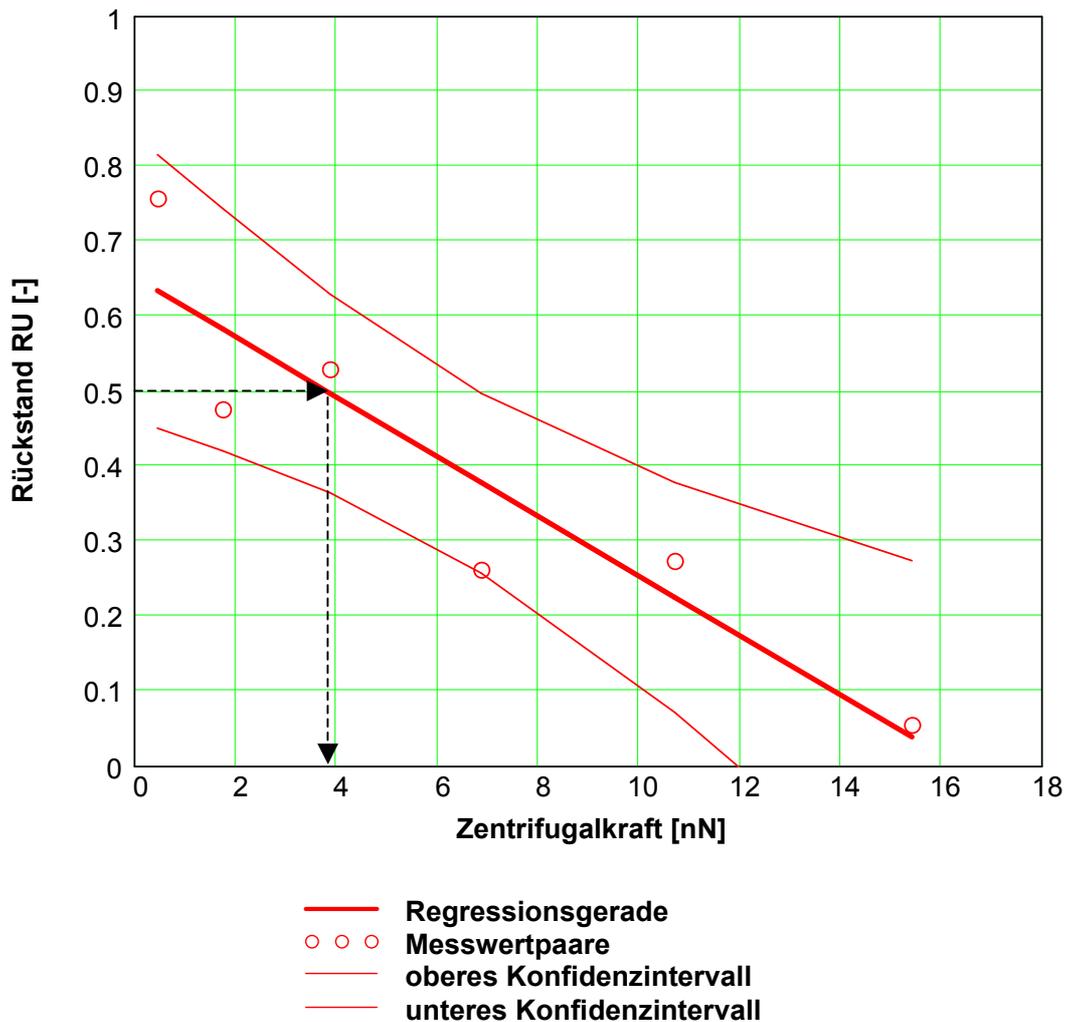


Bild 4.17 Rückstand $R\ddot{U}$ der Hefezellen auf der Stahloberfläche orig. elpol. in Wasser über der Zentrifugalkraft der Ultrazentrifuge [nN]

Wurden die Hefezellen auf glatt polierten Edelstählen untersucht, konnte die Auswertung direkt über das Auflichtmikroskop erfolgen. Bei rauhen Stahl- sowie den weißen PTFE- und den hellen Email-Oberflächen war der Kontrast zwischen Hefe und Oberfläche zur automatischen Auswertung nicht mehr ausreichend. Zur Erhöhung des Kontrastes wurden deshalb die Hefezellen mit Acridinorange, einem Fluoreszenzfarbstoff, angefärbt. Um sicherstellen zu können, dass die Färbung der Hefen keinen Einfluß auf die Trennkräfte haben, wurden die Versuche auf Stahl orig. elpol. mit gefärbten Hefezellen wiederholt. Bild 4.18 stellt den Vergleich der Trennkräfte von gefärbten und ungefärbten Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Wasser dar. Die Meßwerte, die Regressionsgerade und die Konfidenzintervalle aus beiden Versuchen überlagern sich. Ein Einfluß der Färbung auf das Trennverhalten der Hefe kann im Rahmen der statistischen Vorgaben nicht festgestellt werden. Deshalb konnte die bildanalytische Auswertung von Oberflächen mit geringem Kontrast zu den Hefezellen durch Anfärbung mit Acridinorange angewandt werden. Der Wert für die mittlere Trennkraft von gefärbten und ungefärbten Hefen auf Stahl orig. elpol. in Wasser ist etwa 4 nN.

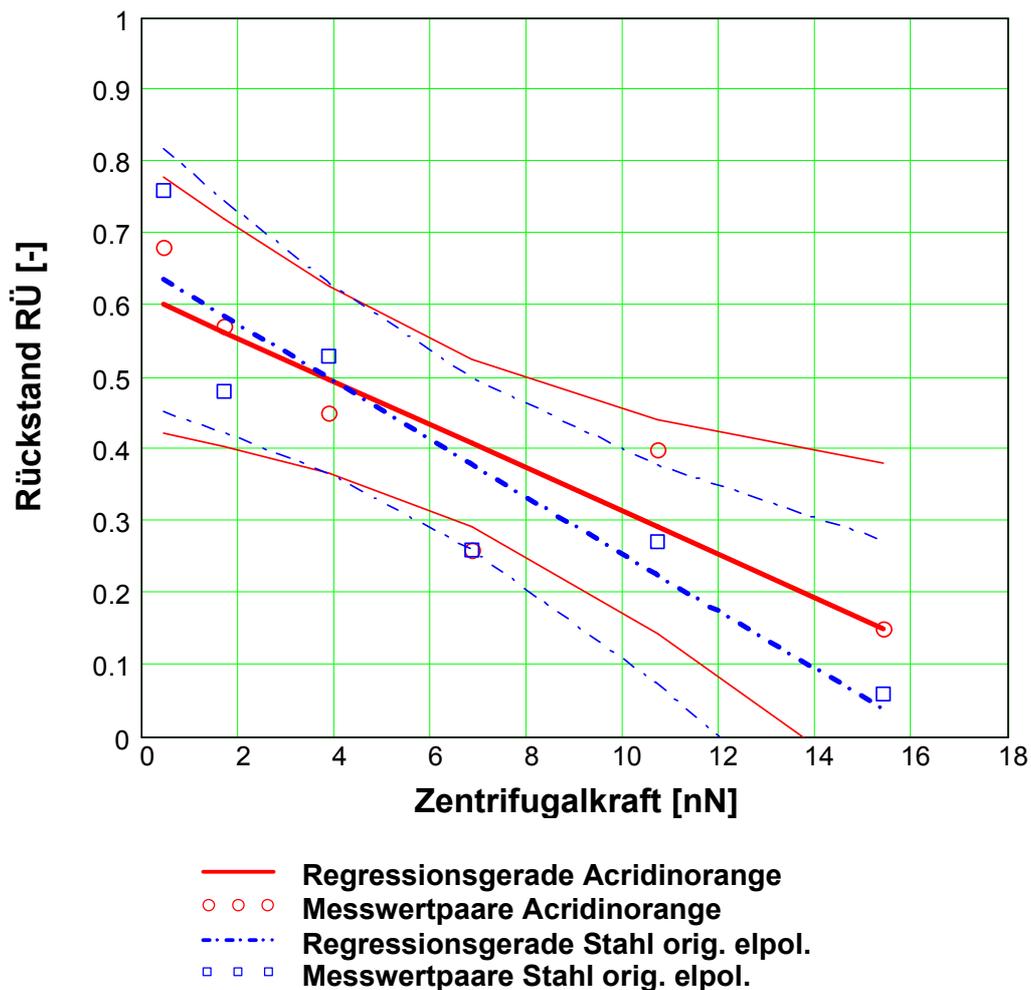


Bild 4.18 Vergleich der Trennkräfte mit der Zentrifugenmethode von Acridinorange gefärbten und ungefärbten Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Wasser normal zur Oberfläche

4.6.2 Trennkräfte mit der Ultrazentrifuge normal zur Oberfläche

Die Testoberflächen wurden zum Vergleich der Trennkräfte unterschiedlicher Haftsyste mit der Ultrazentrifuge untersucht. In Bild 4.19 sind die mittleren Trennkräfte von Glaskugeln auf den elektropolierten Stählen (orig. elpol., K 400 elpol., K 240 elpol., K 120 elpol.) in Wasser dargestellt. Die Oberflächen weisen im Rahmen der Statistik die gleiche mittlere Trennkraft von etwa 20 nN auf. Die Versuche mit Hefezellen auf den polierten Stahloberflächen in Wasser zeigen untereinander ebenfalls die gleichen Trennkräfte. Der Absolutwert ist niedriger (vgl. auch Bild 4.18) als der von Glaskugeln und liegt um 4 nN. Dies ist hauptsächlich auf den kleineren Durchmesser der Hefezellen in Relation zu den Glaskugeln zurückzuführen.

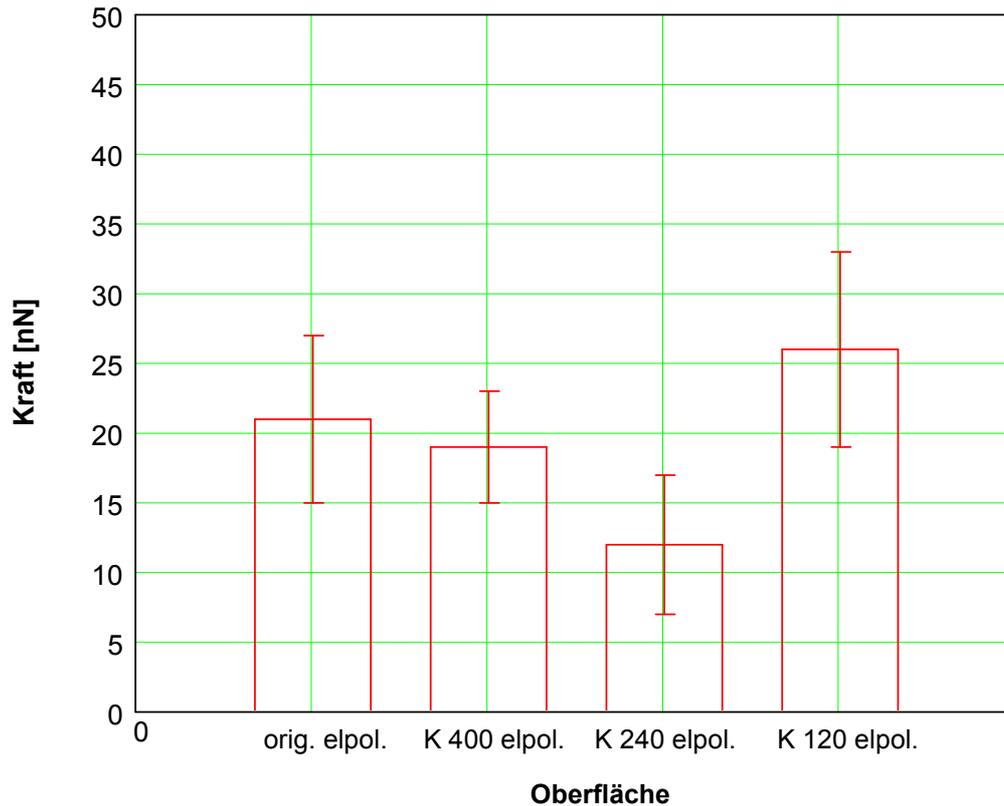


Bild 4.19 Vergleich der Trennkräfte von Glaskugeln auf polierten Stählen in Wasser aus den Zentrifugmessungen normal zur Oberfläche

Sind die Testoberflächen rau (K 400, K 240 und K 120) ergeben sich über die Färbung mit Acridinorange Trennkraftverteilungen, wie sie beispielhaft in Bild 4.20 für Hefen auf Stahl K 400 in Wasser dargestellt sind. Im Vergleich dazu sind die Meßwerte von Hefen auf Stahl orig. elpol. in Wasser dargestellt. Der gleiche Kurvenverlauf konnte auch bei den Oberflächen K 240 und K 120 festgestellt werden. Mit dem Vertrauensbereich von 95 % können die polierten Oberflächen bei Trennung normal zur Oberfläche nicht von den geschliffenen unterschieden werden, da sich die Konfidenzintervalle überschneiden.

Die Meßwertpaare und die Regressionsgeraden liegen bei allen Messungen von rauhen Oberflächen mit einer mittleren Trennkraft von etwa 1 nN unter denen der polierten Oberflächen. Rauhe Oberflächen tendieren demnach bei Kraftangriff normal zur Oberfläche zu geringeren Trennkräften als glattere. Dieses Tendenz bestätigt die Theorien und Berechnungsmethoden von RUMPF [93] und RABINOVICH [86]. Ein Vergleich der Versuche auf den Oberflächen Stahl K 80 mit den Betrachtungen von SCHMIDT [99] sollte einen Anstieg der Trennkräfte bei sehr rauhen Oberflächen ergeben. Dieser konnte nicht nachgewiesen werden. Die Stahloberflächen K 80 zeigen ebenfalls eine im Vergleich zu den polierten Stählen geringere mittlere Trennkraft. Zur statistischen Absicherung der Ergebnisse der Vorversuche müssen weitere Versuche durchgeführt werden.

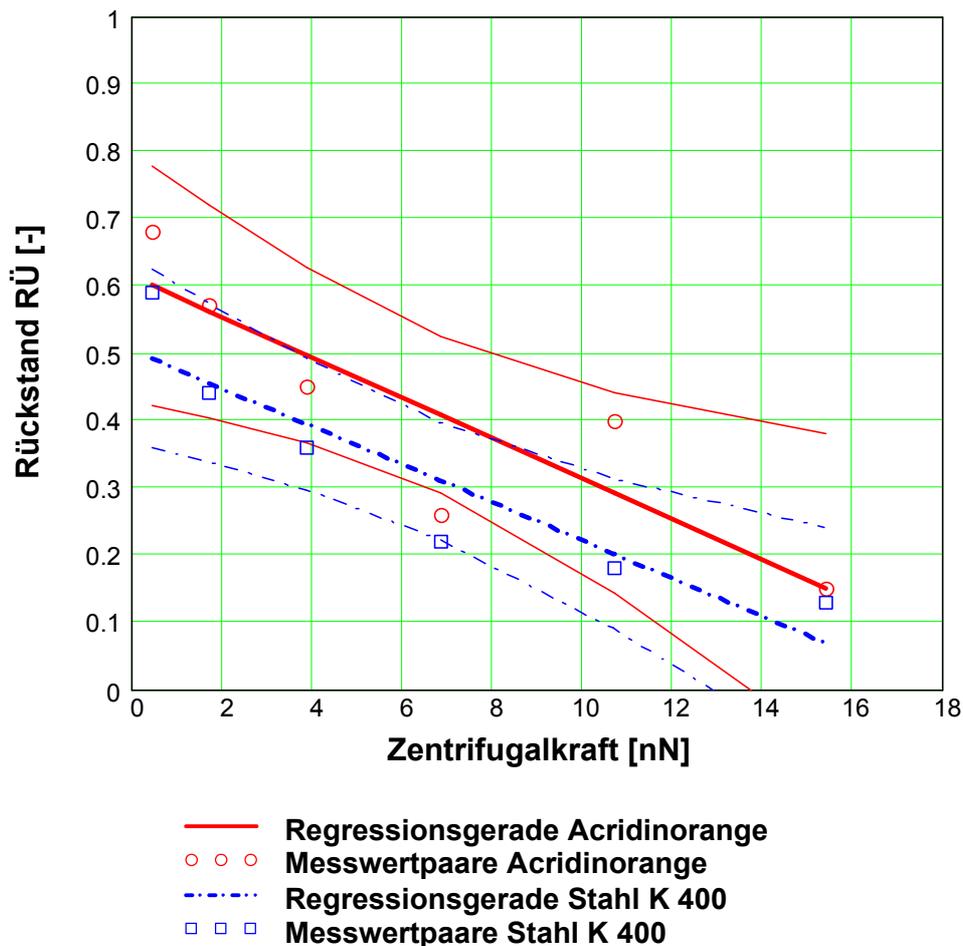


Bild 4.20 Vergleich der Trennkräfte mit der Zentrifugenmethode von Acridinorange gefärbten Hefezellen auf Stahl orig. elpol. und Stahl K 400 in Wasser normal zur Oberfläche

Glaskugeln können nicht problemlos gefärbt werden. Eine Lackierung der Glaskugeln würde die Oberflächeneigenschaften deutlich verändern. Die Glaskugelversuche konnten nur auf den Stahloberflächen K 400 und K 240 durchgeführt werden. Die sehr rauhen Oberflächen K 120 und K 80 brachten mit der hier angewendeten Auswertemethode keine reproduzierbaren Ergebnisse. Der Kontrast zwischen rauher Oberfläche und Glaskugeln war zu gering. Auch hier lagen die Werte auf rauhen Oberflächen niedriger als auf glatten. Der Wert für die mittlere Trennkraft liegt bei 15 nN.

Die Größe für die Trennkraft ändert sich entscheidend, wenn die Haftsyste me nicht mehr in Flüssigkeiten suspendiert sind, sondern von Luft umgeben werden. Die Kapillarkräfte und die relativ zum immmergierten System größeren van der Waals Kräfte können dann möglicherweise einen entscheidenden Beitrag zu den Haftkräften leisten. Dies konnte schon bei den Versuchen am AFM nachgewiesen werden. Tests mit der Ultrazentrifuge im Trockenen machen dies ebenfalls deutlich.

Bild 4.21 zeigt den Zusammenhang zwischen Trennkraft in Luft und Hefen auf der Stahl orig. elpol.

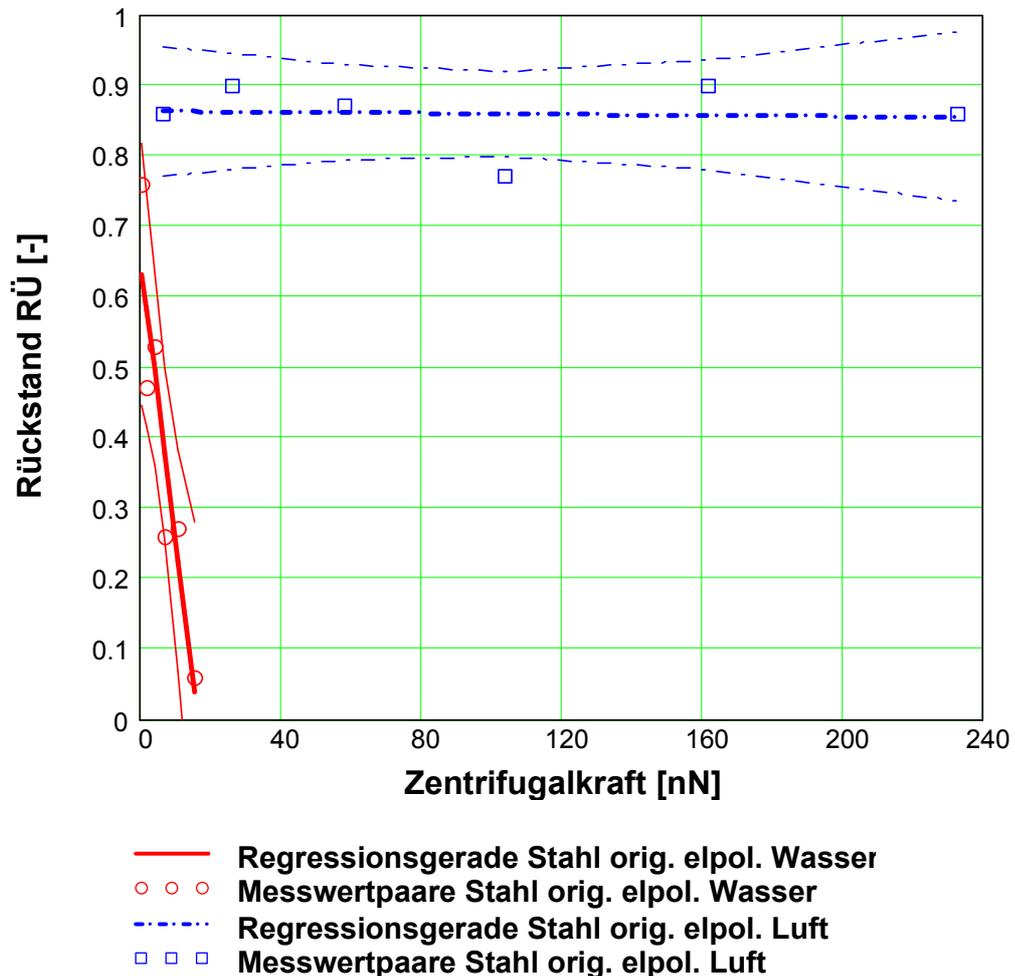


Bild 4.21 Vergleich der Trennkraften von Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Luft (48 % relative Feuchte) und in Wasser mit der Zentrifugenmethode normal zur Oberfläche

Auch mit steigender Zentrifugalkraft konnten 90 % der Hefezellen bei diesem Versuchsaufbau nicht mehr abgelöst werden. Grund für den Anstieg der Kräfte beim Antrocknen von Hefezellen ist nicht ausschließlich die zusätzlich wirkende Kapillarkraft. Beim Antrocknen können zusätzlich Eiweiße und Salze auskristallisieren, die als Feststoffbrücken zwischen Hefezelle und Oberfläche die Trennkraft enorm verstärken. Der Wert für die mittlere Trennkraft kann nicht ermittelt werden, da die Rückstände RÜ auch bei maximaler Drehzahl (entspricht etwa 600.000 g) nicht unter $RÜ = 0,5$ sinken. Die wenigen „locker“ auf der Oberfläche haftenden Partikeln (kleiner 10 % der Gesamtzahl der Partikeln) lösen sich schon bei geringen Drehzahlen.

Bei Glaskugeln in Luft erhöhen sich ebenfalls die Trennkraften merklich. Durch den größeren Durchmesser reicht die maximale Zentrifugalkraft aus, die Glaskugeln von

der Testoberfläche abzulösen. In Bild 4.22 ist beispielhaft die Trennkraftverteilung von angetrockneten Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. zu sehen. Die mittlere Trennkraft beträgt für dieses System etwa $4 \mu\text{N}$ und ist drei Zehnerpotenzen größer als in flüssiger Umgebung.

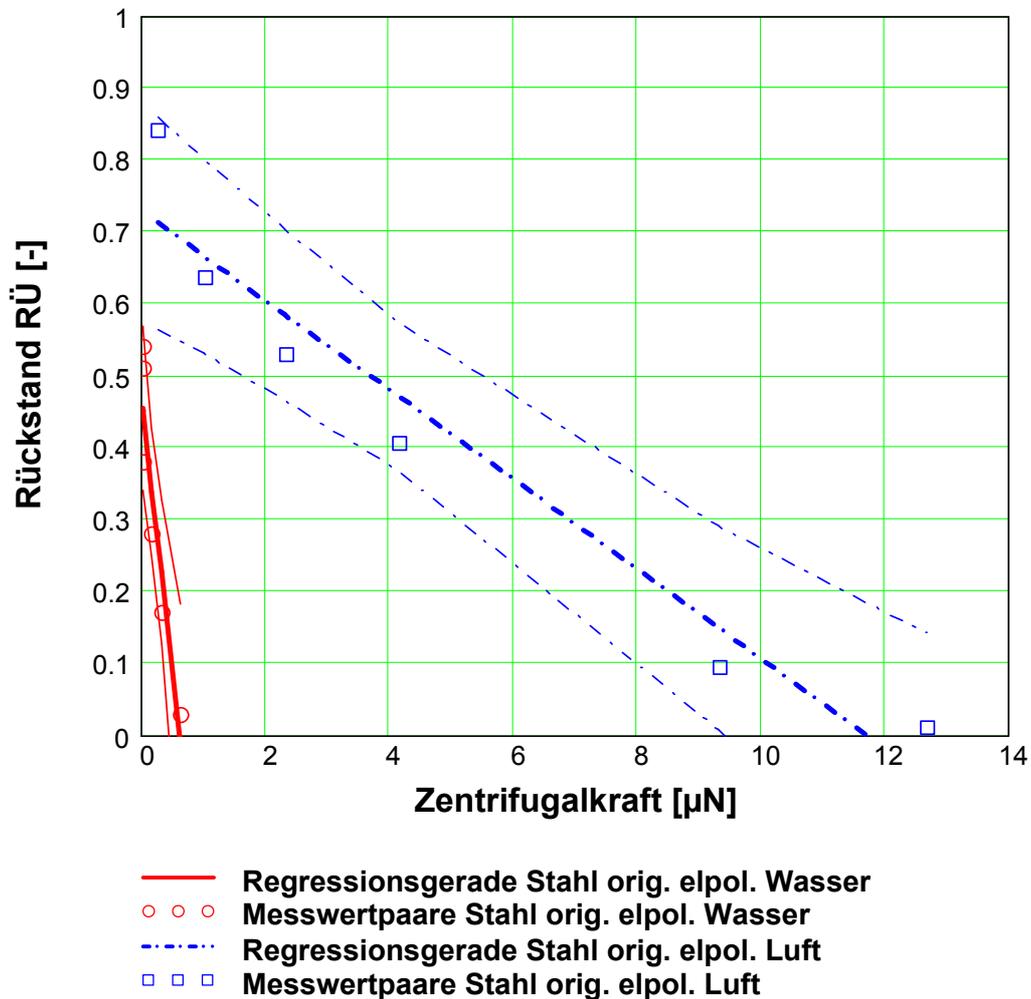


Bild 4.22 Trennkräfte von Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. in Luft (50 % relative Feuchte) und in Wasser mit der Zentrifugenmethode normal zur Oberfläche

Im Verlauf der Untersuchungen wurden die Trennkräfte mit der Ultrazentrifuge dadurch ermittelt, daß Plättchen mit haftenden Partikeln nur einmal bei definierter Drehzahl in die Zentrifuge eingebracht wurden. Anschließend wurden sie gereinigt und für die weiteren Tests vorbereitet. Folgende Meßreihe soll zeigen, ob dasselbe System von Partikeln und Oberfläche einem Intervall von Zentrifugenuntersuchungen unterzogen werden kann, ohne die Aussage der Messung zu verfälschen. Dazu wurde die Oberfläche Stahl orig. elpol. mit Glaskugeln bestreut und beginnend mit der geringsten Drehzahl dem Zentrifugenlauf z.B. in Luft unterzogen. Danach wurden die Plättchen herausgenommen, vermessen und wieder in die Zentrifuge eingesetzt.

Der nach einer höheren Drehzahl verbleibende Rückstand wird kontinuierlich bestimmt und jeweils zu der Ausgangszahl an Partikeln in Beziehung gesetzt. Dieser Versuch wurde als „Test des Einflusses der Vorgeschichte auf die Trennkraft“ bezeichnet. Das Rückstandsdiagramm ist im Bild 4.23 dargestellt.

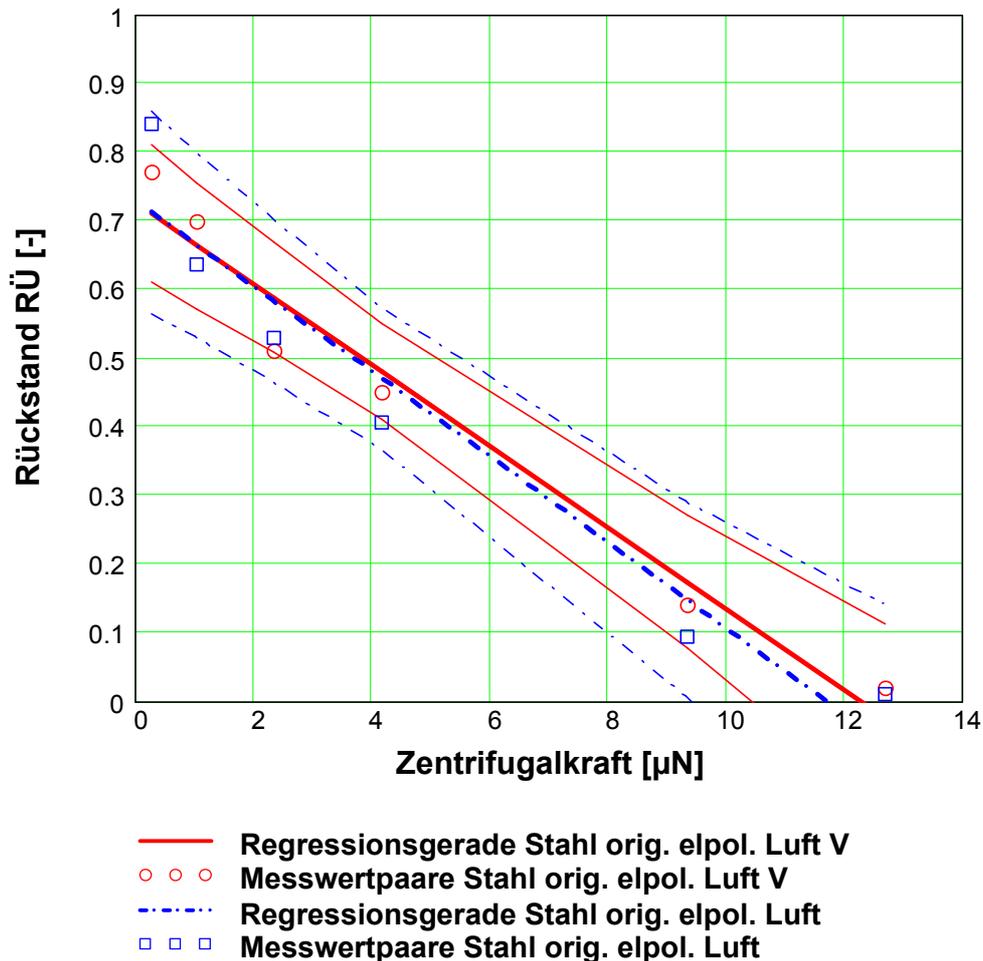


Bild 4.23 Ermittlung des Einflusses der Vorgeschichte (V) des Haftsystems Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. in Luft mit der Zentrifuge

Unter Berücksichtigung der statistischen Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95 % kann kein Unterschied zwischen den Meßkurven erkannt werden. Beim Haftsystem Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. in Luft konnte kein Einfluß der Vorgeschichte auf die Größe der Trennkraft festgestellt werden.

Durch den großen zeitlichen Aufwand für die Erstellung der Trennkraftkurve mit der Ultrazentrifuge und der Bildanalyse war es nicht wie beim AFM möglich, alle Kombinationen von Haftsystemen (Partikel-Oberfläche-Umgebungsmedium) zu untersuchen. Im wesentlichen wurden die in der Lebensmittelpraxis relevanten Stahloberflächen vermessen. Die Untersuchungen mit PTFE- und Email-Oberflächen wurden an ausgewählten Vertretern der Materialgruppe, jedoch nach dem gleichen Prinzip, durchgeführt. Die Zusammenstellung der mittleren Trennkraften von

Hefezellen normal zur Testoberfläche ist Bild 4.24 und von Glaskugeln Bild 4.25 zu entnehmen.

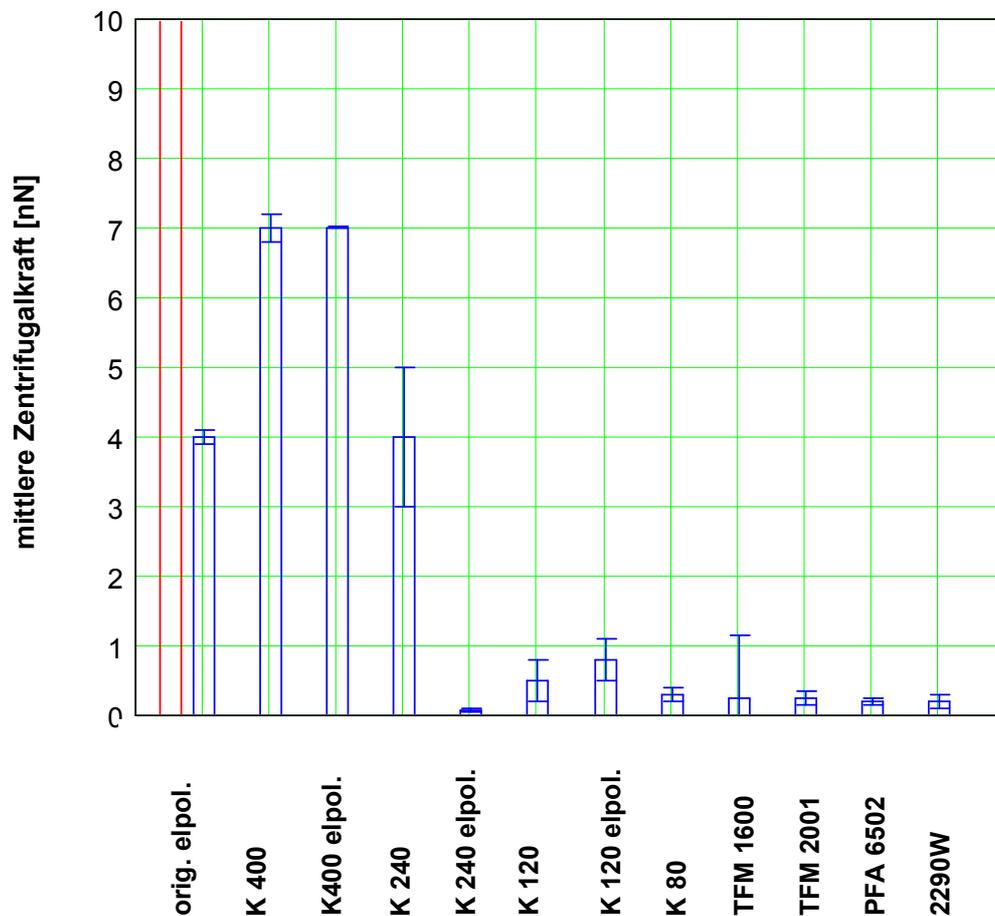


Bild 4.24 Zusammenstellung der mittleren Trennkräfte normal zur Oberfläche aus den Ultrazentrifugenmessungen für Hefezellen in trockener (linker Balken) und wässriger Umgebung

Die Zentrifugkräfte bei Hefezellen normal zur Oberfläche in Flüssigkeit sind zu denen in trockener Umgebung deutlich geringer. Für Hefen wurde ein Versuch im angetrockneten Zustand durchgeführt. Die Trennkräfte sind so groß, daß der linke Balken im Bild 4.24 nicht vollständig abzubilden ist. Die Trennkräfte auf PTFE und Email sind geringer als die auf den Stahloberflächen. Diese Werte bestätigen die AFM Messung. Das gleiche konnte für die Messungen der Trennkräfte von Glaskugeln ermittelt werden (Bild 4.25).

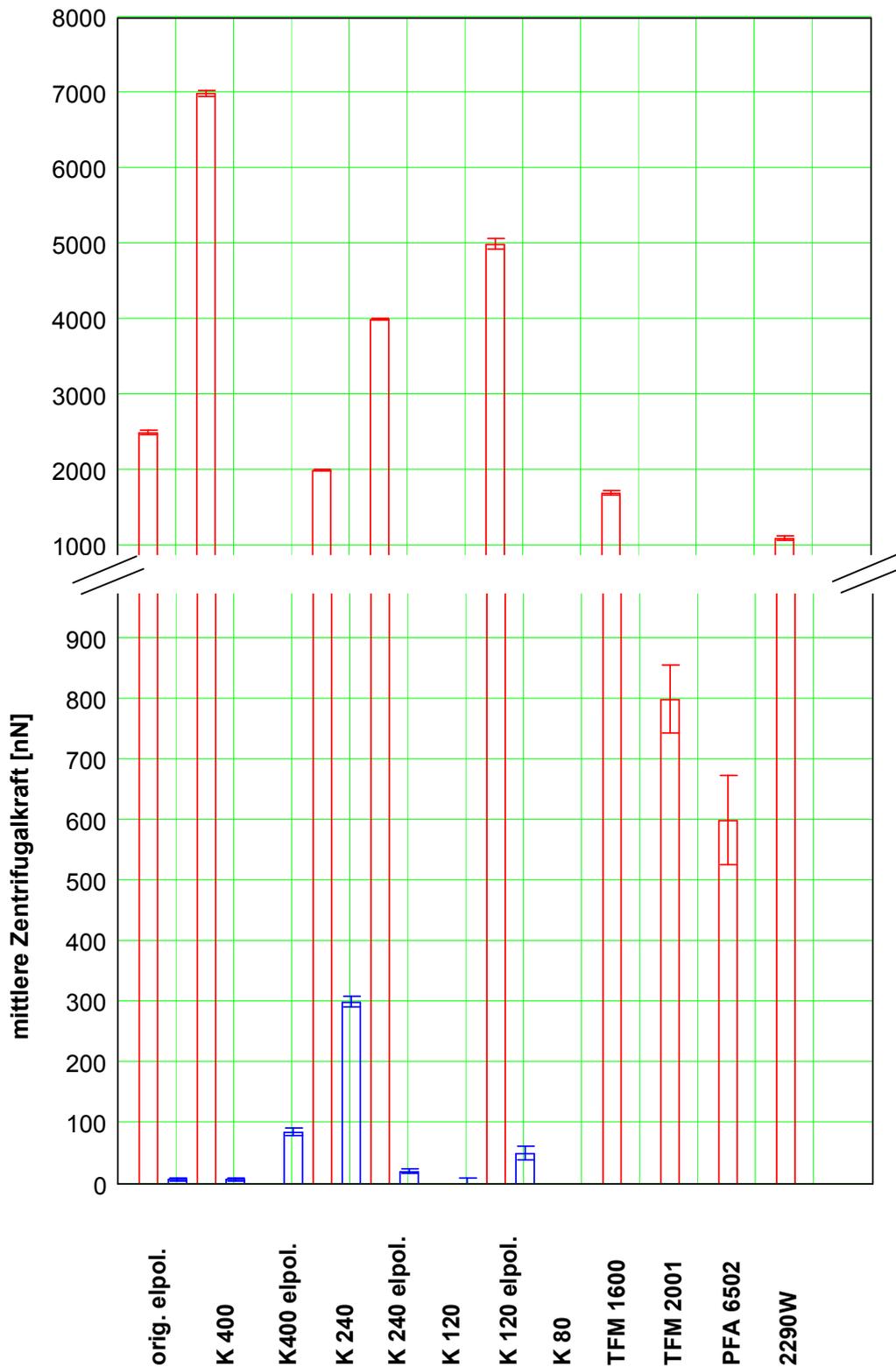


Bild 4.25 Vergleich der mittleren Trennkraften aus den Ultrazentrifugenmessungen normal zur Oberfläche für Glaskugeln in trockener (jeweils linker Balken) und wässriger Umgebung (jeweils rechter Balken)

4.6.3 Trennkraftmessung mit der Ultrazentrifuge tangential zur Oberfläche

Durch definiertes Einbringen der Testoberflächen in die Zentrifuge über einen Zentrifugenadapter war es möglich, die Trennkräfte von Partikeln tangential zur Oberfläche zu bestimmen. Bild 4.26 stellt den Vergleich von normal und tangential zur Oberfläche wirkenden Trennkräfte aus den Messungen mit der Ultrazentrifuge dar. Das Haftsystm war Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. in Luft.

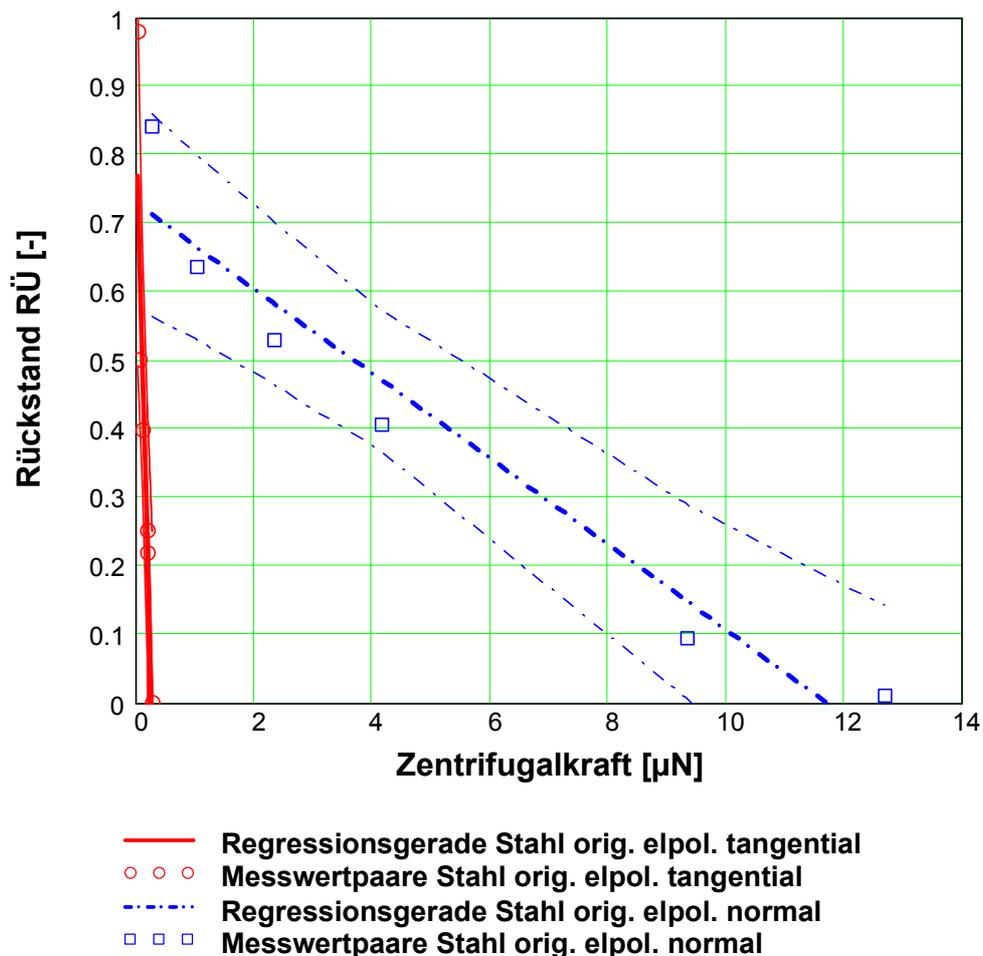


Bild 4.26 Vergleich von Zentrifugentrennkräften normal und tangential zur Oberfläche mit Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. in Luft

Die tangentialen Trennkräfte sind deutlich geringer als die normal zur Oberfläche wirkenden. Bei tangentialer Trennung ist die mittlere Trennkraft etwa 40 nN, bei normaler Trennung ist sie 4 µN. Das Verhältnis normaler zu tangentialen Zentrifugentrennkräften liegt bei dem hier untersuchten System im Bereich 100:1. Gleiches konnte schon von HEIM [33] festgestellt werden. Bei Hefen in Wasser auf Stahl orig. elpol. betrug die Trennkraft normal 4 nN und tangential zur Oberfläche 0,001 nN (Verhältnis 4000:1). Glaskugeln in Wasser weisen normal zur Oberfläche 20 nN und tangential 3 nN an Trennkraft auf. Das Verhältnis normaler zu tangentialer Trennkraft kann mit einem beginnenden Rollen der Partikeln vor dem Ablösen

begründet werden, das eine Reduktion der Trennkraft bewirkt [122]. Weitreichendere Begründungen sind auch in der Literatur nicht gegeben. Das Phänomen der Reduktion der Trennkraft durch tangentialen Kraftangriff in Relation zur Oberfläche sollte durch zusätzliche Testreihen untersucht werden.

Nach dem gleichen Prinzip wurden weitere Trennkraftversuche tangential zur Oberfläche mit den verschiedenen Haftpartnern durchgeführt. Auch hier wurden nur einige der möglichen Haftsysteeme geprüft.

Bei den Messungen tangential zur Oberfläche ist zusätzlich zu beachten, dass die geschliffenen Stahloberflächen so in den Zentrifugenadapter eingebracht werden können, dass die tangentielle Trennkraft in oder gegen die Schleifrichtung der Plättchen wirken kann. Ein möglicher Einfluß der Richtung des Schliffs auf die Trennkraft wurde untersucht.

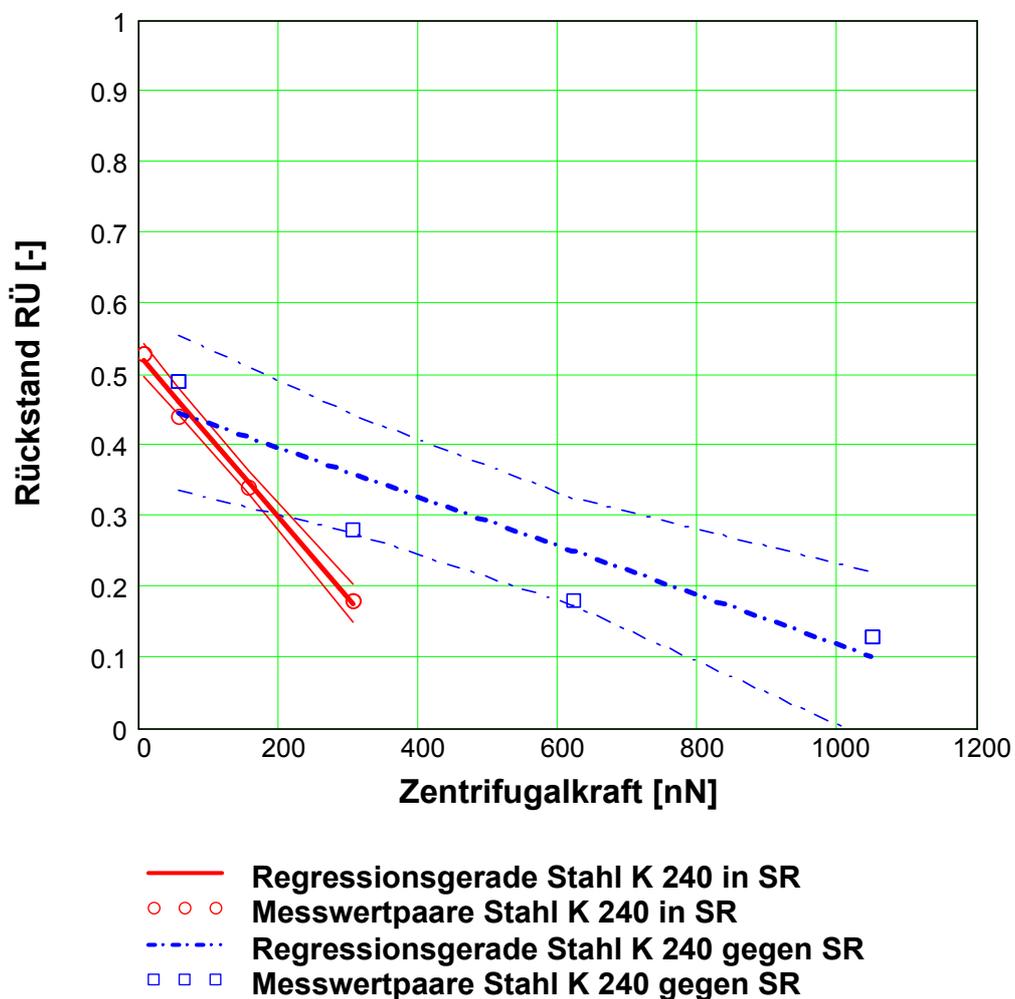


Bild 4.27 Vergleich der Trennkraften mit der Zentrifugenmethode von Glaskugeln in Wasser auf Stahl K 240 in und gegen Schleifrichtung (SR)

Bild 4.27 zeigt den Unterschied zwischen den Trennkraften von Glaskugeln in Wasser in und gegen Schleifrichtung (SR). Die Haftsysteeme zeigen beide eine mittlere Trennkraft von etwa 100 nN und unterschieden sich nicht. Zur

Charakterisierung der Oberfläche reicht der Wert für die mittlere Trennkraft in diesem Fall nicht mehr aus. Die Partikeln in Schleifrichtung werden offensichtlich schneller abgelöst als die gegen Schleifrichtung. Dies entspricht auch den Modellvorstellungen, da die Partikeln gegen Schleifrichtung zusätzlich zur Trennkraft die erhöhte „Reibung“ durch die rauhe Oberfläche überwinden müssen. Der Wert für die mittlere Trennkraft der Glaskugeln bei Stahl K 240 in Wasser normal zur Oberfläche liegt bei 300 nN. Auch hier ist das Verhältnis aus Kraft normal und tangential zur Oberfläche erkennbar, bei diesem Haftsysteem mit 3:1 jedoch nicht derart ausgeprägt. Die weiteren rauhen Stahloberflächen zeigen sehr ähnliches Verhalten.

4.6.4 Vergleich der Trennkraften normal und tangential zur Oberfläche aus Messungen mit der Ultrazentrifuge

Das Verhältnis aus Kräften normal und tangential zur Oberfläche ist bei jeder Kombination aus Partikeln bzw. Hefezellen und Oberfläche festzustellen. Die Verhältnisse sind jedoch nicht konstant. Versuche mit Glaskugeln zeigen unabhängig von der Oberfläche tendenziell ein geringeres Verhältnis als Hefezellen. Bei Glaskugeln liegt das Verhältnis je nach Oberfläche zwischen 3:1 und 100:1, bei Hefezellen in Wasser auf Stahl orig. elpol. kann es bis zu 4000:1 erreichen. Grund hierfür könnte die Deformation der Hefe im Kontaktbereich sein, die hauptsächlich die Größe der Trennkraft normal zur Oberfläche durch eine höhere Anzahl an Kontaktpunkten zwischen Hefen und Oberfläche erhöht.

4.7 Bestimmung der Trennkraften tangential zur Oberfläche mit dem Strömungskanal

Die Trennung von Partikeln über Strömungskräfte ist die in der Lebensmittel-, Pharma- und biotechnologischen Industrie am häufigsten angewandte Methode zur Überwindung der Trennkraften zwischen Schmutzpartikeln und Oberflächen. Die durch das Fluid aufgebrachte Wandschubspannung versucht das Partikel bzw. den Mikroorganismus von der Wandung zu trennen. Um definierte Verhältnisse bei den Messungen der Wandschubspannung zu erhalten, ist eine vollausgebildete Strömung im Bereich der Meßstrecke unabdingbare Voraussetzung. Deshalb wurde im ersten Schritt der Untersuchungen am Strömungskanal das Strömungsprofil vermessen. Nach der Einlaufstrecke wurden um den Bereich der Nut, in der die Testoberflächen positioniert wurden, die Differenzdrücke zwischen definierten, gleichlangen Strecken L an der Wand des Strömungskanals ermittelt. Zwischen den Meßpunkten wurden jeweils die gleichen Absolutwerte des Differenzdruckes gemessen. Wurde der Abstand zwischen den Meßpunkten verdoppelt, verdoppelte sich auch der Differenzdruck. Eine vollausgebildete Strömung in diesem Bereich kann angenommen werden. Bild 4.28 stellt die Differenzdruckmessungen im Strömungskanal in Abhängigkeit des Volumenstroms an Wasser durch den

Strömungskanal dar. Die Länge L_3 der Meßstrecke für den Differenzdruck ist die bei den Trennkraftversuchen verwendete. Die Bestimmung des Volumenstroms ist wesentlich einfacher zu handhaben als die des Differenzdrucks. Deshalb wurde im weiteren Verlauf der Versuche der zur Berechnung der auf die Partikeln wirkenden Wandschubspannung nötige Differenzdruck aus dem graphischen Zusammenhang in Bild 4.28 abgelesen. Zur Kontrolle wurden in regelmäßigen Abständen die Volumenstrommessung und die Differenzdruckmessung parallel durchgeführt. Der Zusammenhang in Bild 4.28 konnte bei den Wiederholungen bestätigt werden. Aus den Maßen des Kanals und dem Volumenstrom ergeben sich im Kanal Reynoldszahlen im Bereich 10^5 , d.h. vollturbulente Strömung. Die Dicke der laminaren Unterschicht ist bei jeder Strömungsgeschwindigkeit größer als der Partikeldurchmesser. Die Partikeln sind vollkommen in der laminaren Unterschicht.

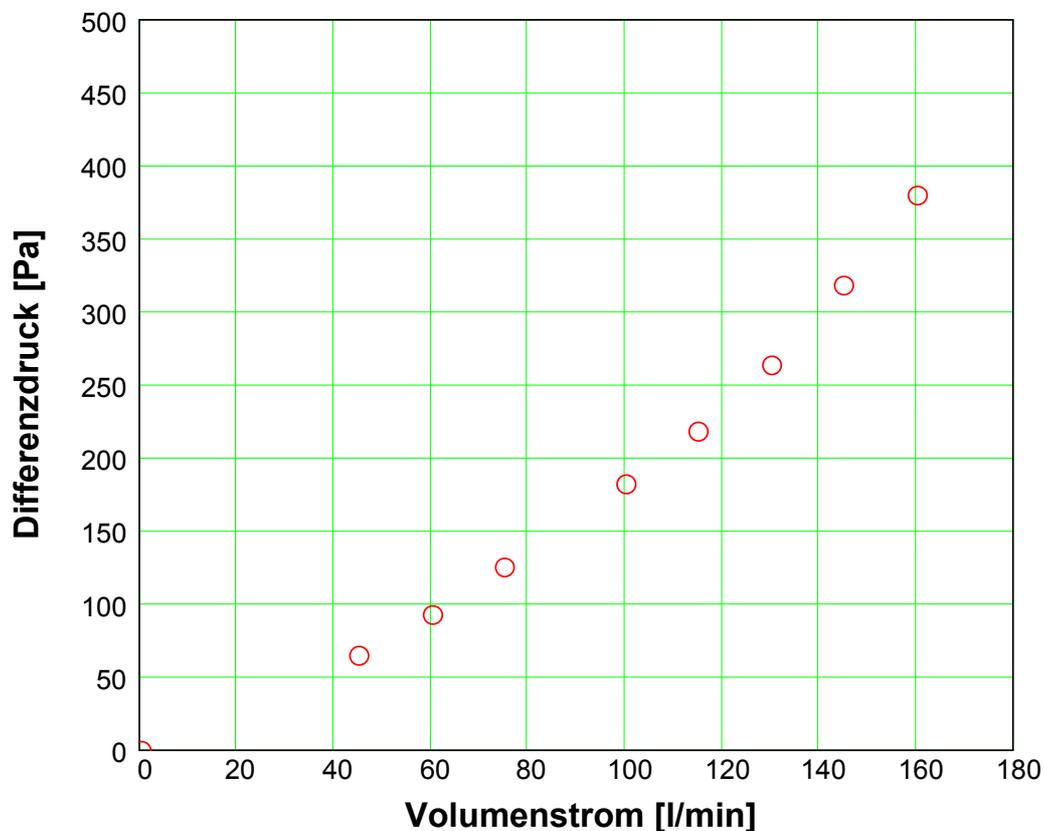


Bild 4.28 Zusammenhang zwischen Volumenstrom und Differenzdruck bei der Meßstrecke L_3 im Strömungskanal

Die Vorgehensweise beginnend mit der Aufnahme der Meßwerte bis zur Ermittlung der mittleren Trennkraft soll wiederum am Beispiel Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. dargestellt werden. Die Auswertung mit der Bildanalyse und das Ablesen der mittleren Trennkraft erfolgt analog zu den Zentrifugentests. In Bild 4.29 wird der Rückstand über dem gemessenen Volumenstrom aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen Volumenstrom und Differenzdruck sowie die geometrischen Maße des Strömungskanals sind bekannt.

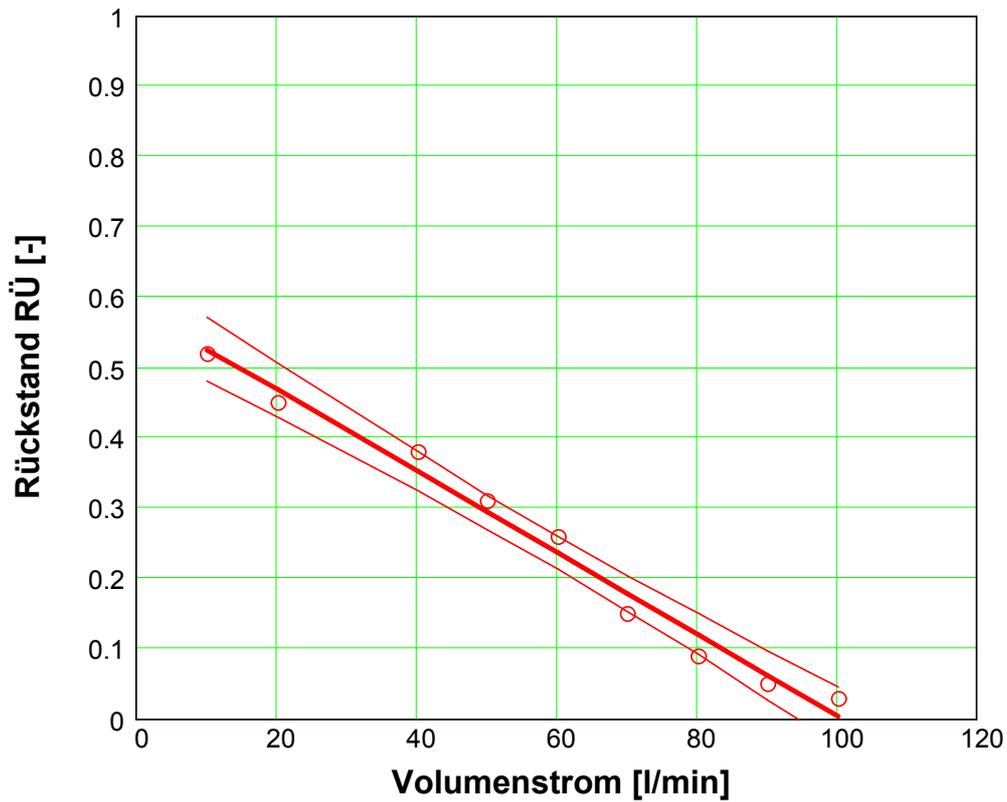


Bild 4.29 Rückstand der Glaskugeln im Strömungskanal auf Stahl orig. elpol. in Abhängigkeit des Volumenstroms im Kanal

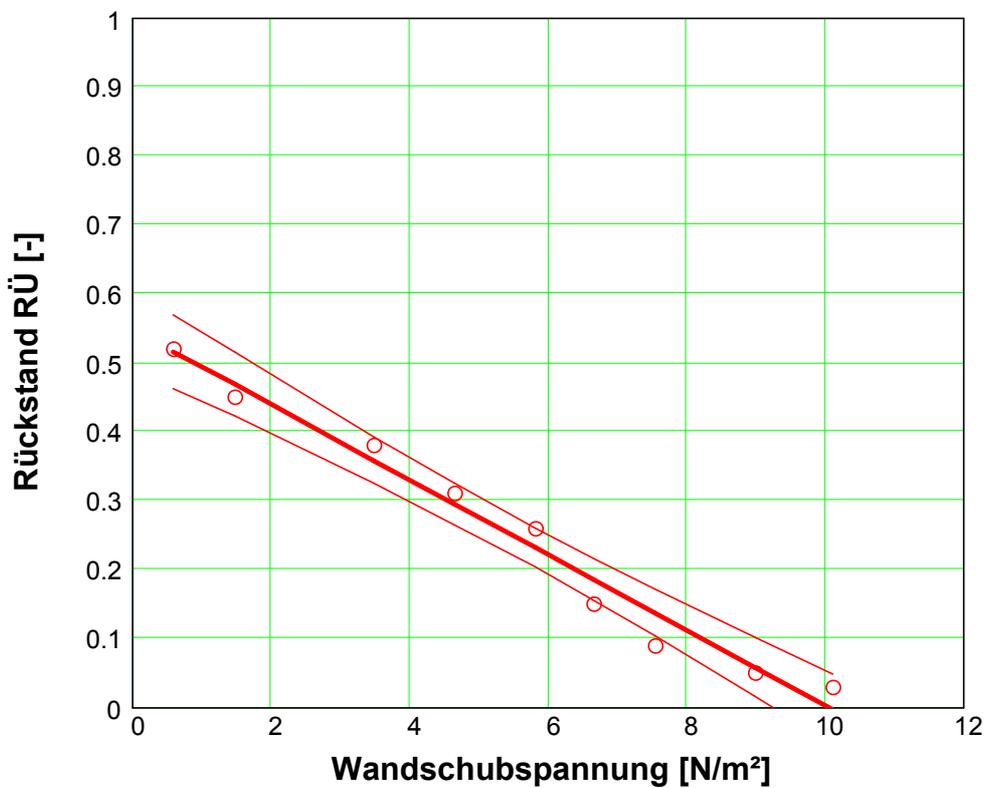


Bild 4.30 Rückstand von Glaskugeln im Strömungskanal auf Stahl orig. elpol. über der Wandschubspannung der turbulenten Strömung

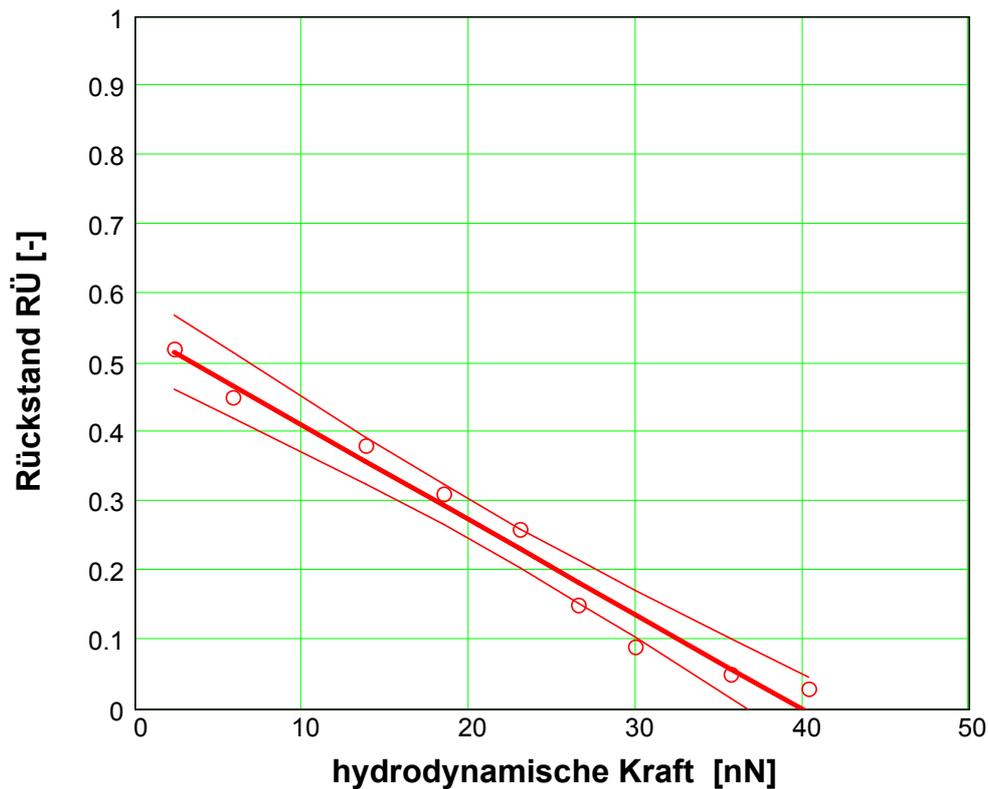


Bild 4.31 Rückstand von Glaskugeln im Strömungskanal auf orig. elpol. über der hydrodynamischen Kraft durch die Strömung

Bild 4.30 zeigt den Rückstand über der aus dem Volumenstrom ermittelten Wandschubspannung der Strömung und Bild 4.31 die daraus errechnete hydrodynamische Kraft F_{Kanal} auf die Testpartikeln. Im folgenden wird der Rückstand ausschließlich über der hydrodynamischen Kraft dargestellt. Der Rückstand im Strömungskanal sinkt ebenfalls mit steigender hydrodynamischer Kraft. Die Trennkraftverteilung resultiert aus der Partikelgrößenverteilung und der Rauheit der Oberfläche. Für das System Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. wirkt im Strömungskanal die mittlere Trennkraft $F_{\text{Kanal}} = 4 \text{ nN}$ tangential zur Oberfläche. Diese ist vergleichbar mit der tangential wirkenden mittleren Trennkraft $F_{\text{Zentrifuge}} = 3 \text{ nN}$ für dasselbe Haftsystm in der Ultrazentrifuge. Gleiches konnte für die weiteren Testoberflächen festgestellt werden.

Für Hefezellen auf Stahl orig. elpol. ergibt sich eine mittlere Trennkraft im Strömungskanal von etwa $0,1 \text{ nN}$ (Bild 4.32). Diese ist geringer als bei den Glaskugelversuchen aber im Vergleich zu den Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge (mittlere Trennkraft für dieses System $F_{\text{Zentrifuge}} = 0,001 \text{ nN}$) deutlich größer. Auch bei den anderen Oberflächen mit den haftenden Hefezellen war der gleiche Effekt zu beobachten. HAZEL [32] stellte fest, daß sich Mikroorganismen in der Strömung aktiv ausrichten, um die angreifende hydrodynamische Kraft zu minimieren. Da in der Zentrifuge die tangential wirkende Trennkraft nach einem anderen

physikalischen Prinzip aufgebracht wird als im Strömungskanal, könnte darin ein wesentlicher Grund für die höheren Kräfte liegen.

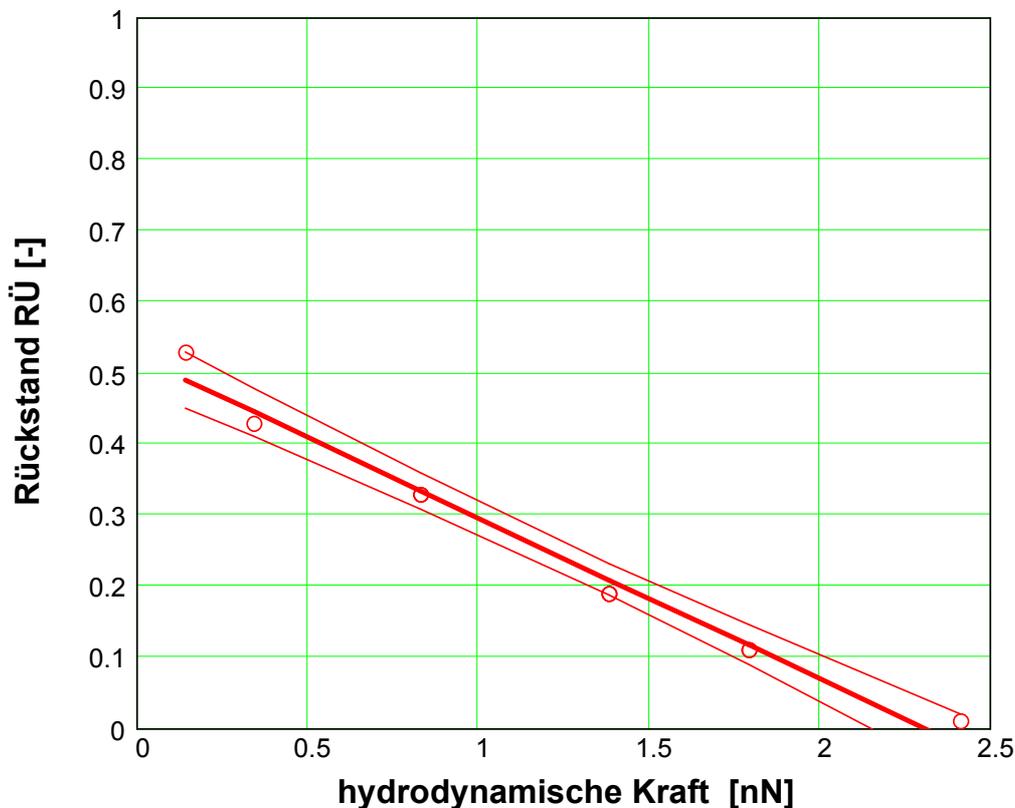


Bild 4.32 Strömungskanalergebnisse von Hefen auf Stahl orig. elpol.

Auch bei den Tests im Strömungskanal wurden die Trennkräfte auf geschliffenen Oberflächen in und gegen Schleifrichtung untersucht. Beispielhaft ist, wie bei der Zentrifugenmethode, das Haftsyst \ddot{u} m Hefezellen auf Stahl K 240 mit in und gegen Schleifrichtung wirkender Trennkraft dargestellt (Bild 4.33). Unter Ber \ddot{u} cksichtigung der statistischen Vorgaben konnte im Strömungskanal sowohl bei den Stahloberflächen K 240 als auch bei den anderen geschliffenen Oberflächen kein Unterschied festgestellt werden. Bild 4.33 der K 240 Oberfläche zeigt jedoch wie auch alle anderen geschliffenen Oberflächen tendenziell, daß die zum Ablösen einer Hefezelle in Schleifrichtung wirkende Trennkraft mit 0,8 nN geringer als die gegen Schleifrichtung mit 1,0 nN ist. Dies hat die Resultate aus den Messungen an der Ultrazentrifuge bestätigt. Die Absolutwerte der Versuche mit Glaskugeln auf den geschliffenen Oberflächen liegen im Vergleich zu Hefe absolut höher, zeigten jedoch den gleichen Trend. Beispielsweise lag der Wert für die mittlere Trennkraft bei der Oberfläche K 240 bei 23 nN in Schleifrichtung und bei 100 nN gegen Schleifrichtung. Auch hier war die Übereinstimmung mit den Versuchen an der Zentrifuge gegeben.

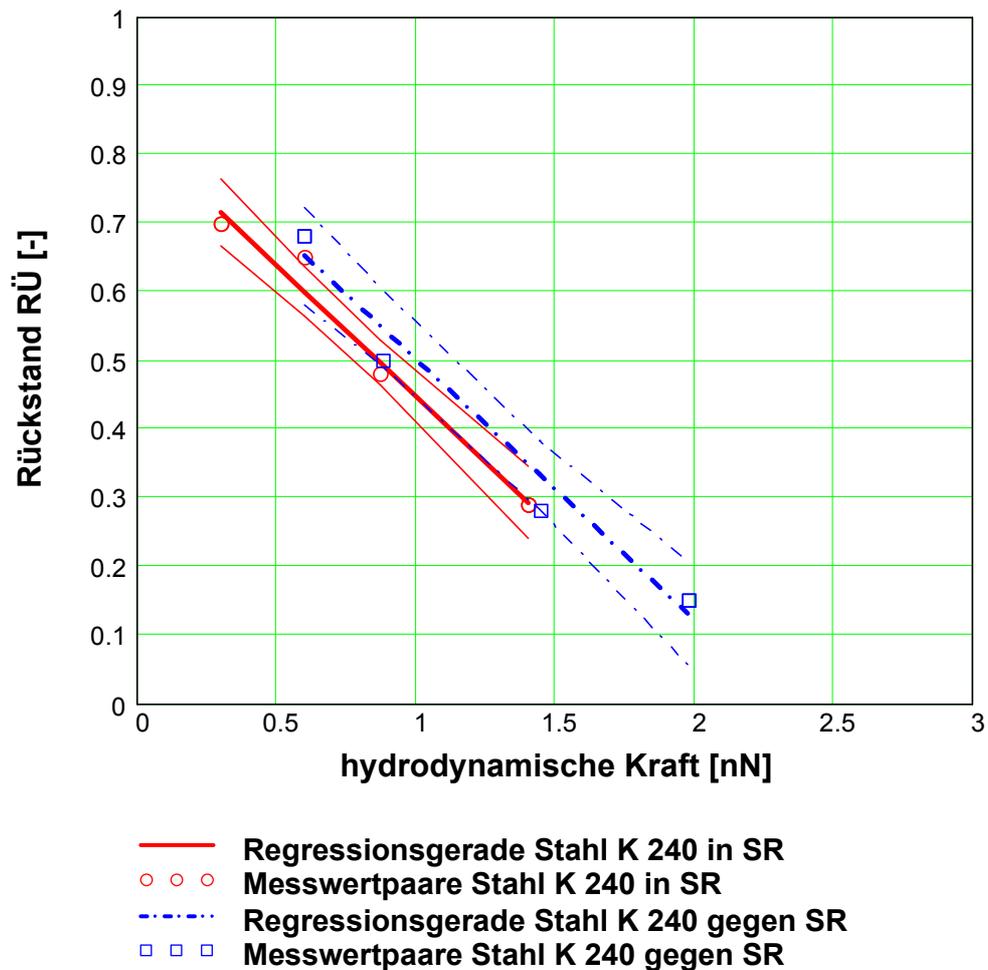


Bild 4.33 Ergebnisse im Strömungskanal bei wirkender Trennkraft auf die Hefezellen in und gegen Schleifrichtung (SR)

Eine Zusammenstellung der Trennkkräfte von Glaskugeln der untersuchten Oberflächen ist in Bild 4.34 gegeben. Die Absolutwerte zwischen tangential wirkenden Trennkäften auf rauhen Oberflächen sind größer als auf glatten Oberflächen, da die Partikeln aufgrund der erhöhten Reibung durch die Rauheit höheren Widerstandskräften ausgesetzt sind. Der Effekt der geringeren Haftkraft durch die geringere Anzahl an Kontaktpunkten mit der rauhen Oberfläche wird durch die zusätzliche Reibung im Gegensatz zur Trennung normal zur Oberfläche mehr als kompensiert. In Relation zu den glatteren Stahloberflächen K 400 steigen die tangentialen Trennkäfte der rauheren K 240 Oberfläche an. Die Trennkäfte der Hefezellen verhalten sich sehr ähnlich zu denen der Glaskugeln, die Absolutwerte sind jedoch mit etwa 1 nN geringer. Dies liegt v.a. an dem geringeren Durchmesser der Hefezellen.

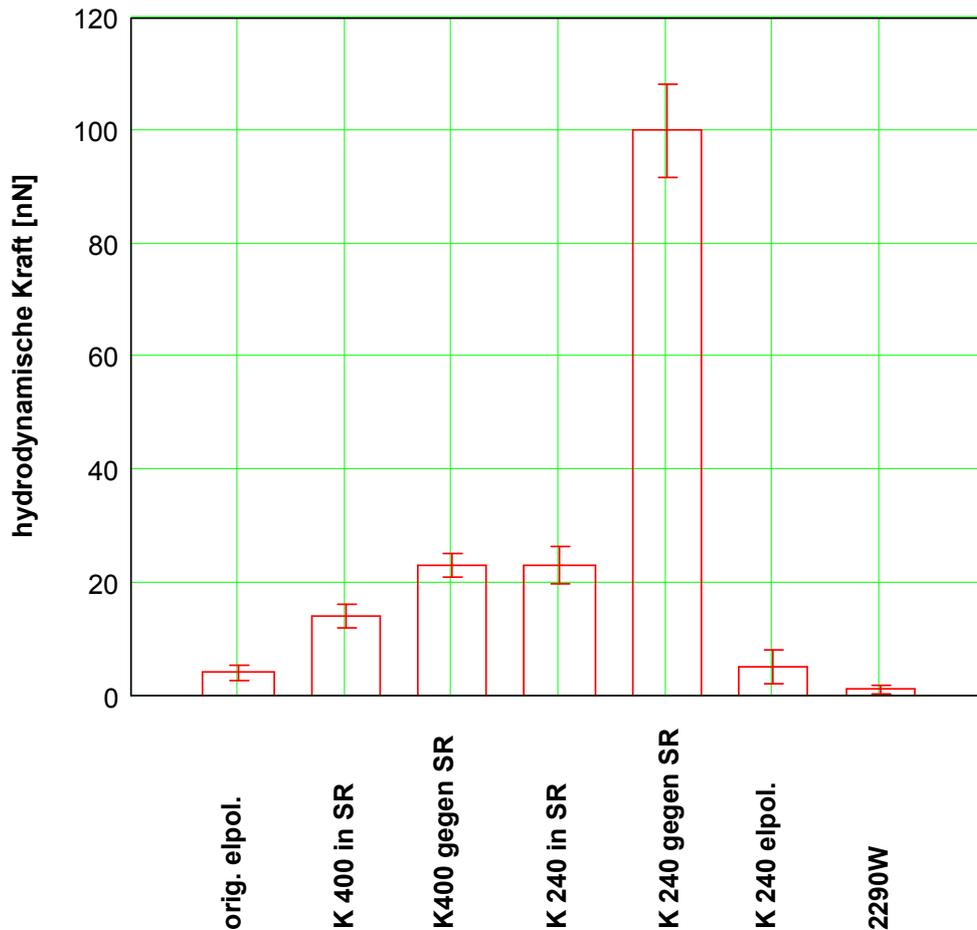


Bild 4.34 Zusammenstellung der Trennkräfte im Strömungskanal von Glaskugeln auf den Testoberflächen

Bei den Teflonoberflächen sind schon beim kleinsten definiert und reproduzierbar einstellbaren Volumenstrom von 10 l/min sowohl alle Hefezellen als auch Glaskugeln abgelöst. Die Kräfte der Strömung sind demnach größer als die nötigen Trennkräfte.

4.8 Gegenüberstellung der über das AFM, der Ultrazentrifuge und dem Strömungskanal ermittelten Trennkräfte und Vergleich mit den theoretisch berechneten Haftkräften

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß es möglich ist, die Trennkräfte von Glaskugeln und Hefezellen mit den Methoden AFM, Ultrazentrifuge und Strömungskanal zu bestimmen. Über das AFM konnte die Trennkraft ausschließlich normal, mit der Zentrifugenmethode normal und tangential und im Strömungskanal ausschließlich tangential zur Oberfläche auf das Partikel bzw. die Hefezelle wirken. Die dazu nötigen Meßgeräte wurden konstruiert und / oder auf den jeweiligen Anwendungsfall angepasst. Ferner konnten die Haftkräfte über verschiedene Theorien aus der Literatur berechnet werden. Im folgenden soll eine

Gegenüberstellung zwischen gemessenen und berechneten Werten gemacht werden.

Durch die Partikelgrößenverteilung, die Rauheit der Oberfläche und mögliche Inhomogenitäten der Materialien ist nicht nur ein Wert für die Trennkraft pro Haftsystm zu ermitteln. Bei allen Messungen konnte für das jeweilige Haftsystm eine Trennkraftverteilung um einen Mittelwert festgestellt werden. Dieser Mittelwert wurde als charakteristische Größe für das System verwendet, um es mit den anderen Systemen vergleichen zu können. Diese mittlere Trennkraft wird auch in der Literatur als Standard zur Gegenüberstellung der unterschiedlichen Materialkombinationen verwendet. Bei Verwendung einer monodispersen Fraktion von Partikeln und einer ideal glatten Oberfläche sollten bei einer für das System charakteristischen Kraft alle Partikeln zeitgleich abgelöst werden.

Bild 4.35 stellt die berechneten Haft- bzw. mittleren Trennkraften der unterschiedlichen Methoden für das System Glaskugeln, Bild 4.36 die für Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Wasser als umgebendes Medium dar. In der linken Hälfte der Bilder sind die vier Methoden der theoretischen Berechnung der Haftkräfte dargestellt: das Kugel-Platte-Modell, das modifizierte Rumpf Modell nach Rabinovich, die JKR- und die DMT-Theorie. Anschließend folgen die Meßergebnisse mit dem AFM normal zur Oberfläche, mit der Zentrifuge normal und tangential (in und gegen Schleifrichtung) und tangential mit dem Strömungskanal (in und gegen Schleifrichtung). Sowohl die Ergebnisse der Glaskugeln als auch die der Hefezellen zeigen den gleichen Verlauf. Die Absolutwerte sind jedoch durch die unterschiedlichen Materialkonstanten und Durchmesser der Partikeln verschieden. Würden bei den Hefezellen wie im Kapitel 2.5 beschrieben zusätzliche Kräfte als die van der Waals, die elektrostatische und die Kapillarkraft durch z.B. Wasserstoffbrücken oder chemische Bindungen vorhanden sein, müsste sich die gemessene Haftkraft deutlich von denen der Glaskugeln unterscheiden. Dies konnte hier nicht festgestellt werden. Wenn also noch andere Haftmechanismen eine entscheidende Rolle spielen würden [108], dann müssten diese Haftkräfte durch andere Einflüsse kompensiert werden. Um diesen Einfluß zu überprüfen, müssten die organischen Komponenten der Haftpartner definiert variiert und dabei die Oberflächeneigenschaften vermessen werden. Möglicherweise könnten dann wesentliche zusätzliche Haftmechanismen von Mikroorganismen aufgedeckt und beschrieben werden. Diese Untersuchungen bleiben weiterführenden Arbeiten vorbehalten.

Die Berechnungen nach den Theorien des Kugel-Platte-Modells, der von JKR und der nach DMT ergeben jeweils Haftkräfte die deutlich größer als die gemessenen Trennkraften liegen. Das modifizierte Rumpf Modell nach Rabinovich bezieht bei den Berechnungen die Rauheit der Oberfläche mit in die Berechnung ein. Die Reduzierung der Trennkraft durch die rauhe Oberfläche konnte mit diesem Modell, das eigentlich nur für geringe Rauheiten entwickelt wurde, dennoch gut beschrieben werden.

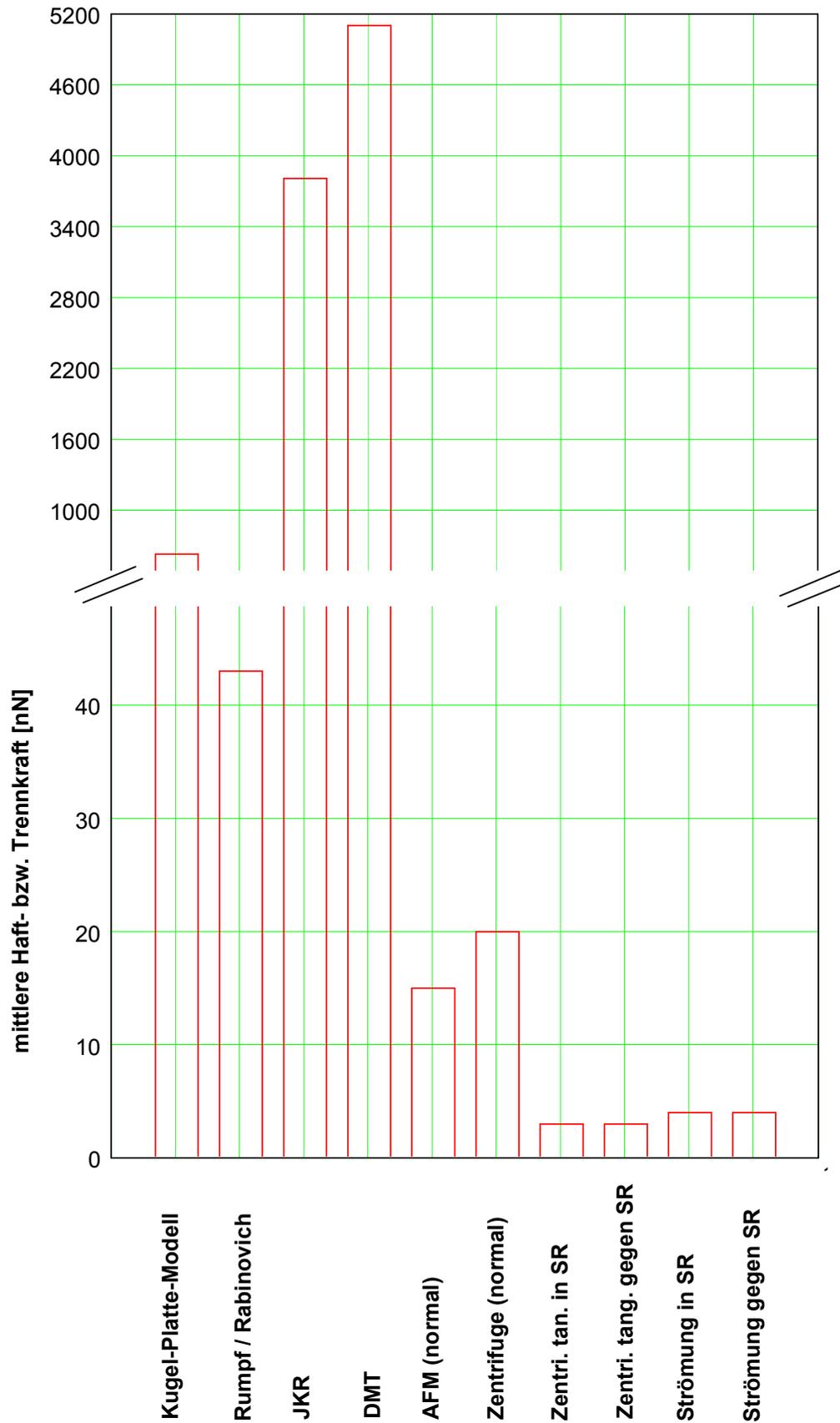


Bild 4.35 Vergleich der ermittelten Trennkräfte mit den berechneten Haftkräften am Beispiel des Haftsystems Glaskugel auf Stahl orig. elpol. in Wasser

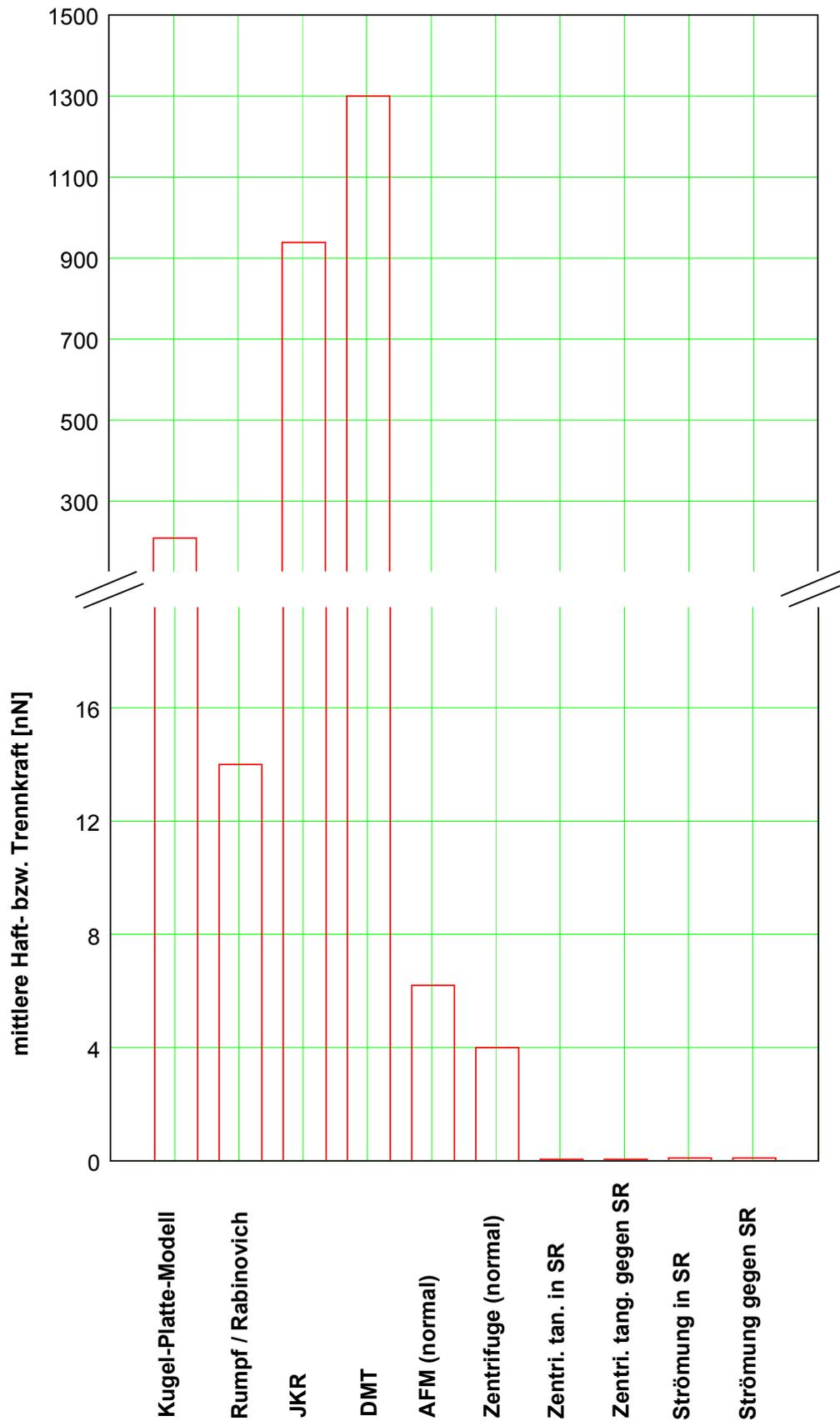


Bild 4.36 Vergleich der ermittelten Trennkräfte mit den berechneten Haftkräften am Beispiel der Haftsysteme Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Wasser

Die Messwerte liegen in der gleichen Größenordnung wie die Berechnungen. Voraussetzung für die Gültigkeit des modifizierten Rumpf Modells nach Rabinovich ist jedoch eine Oberfläche mit einer Rauheit von einigen hundert Nanometern. Dies ist speziell bei den geschliffenen Stahloberflächen nicht gegeben. Dennoch konnte die Größenordnung auch der rauhen Oberflächen mit diesem Modell vorherbestimmt werden. Die Haftkräfte, v.a. die van der Waals Haftkraft wird durch die beiden adhärenen Materialien und das umgebende Fluid dominiert.

Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie zeigen niedrige Hamaker Konstanten. Die Messungen zeigten auch, daß Niedrigenergieoberflächen geringere Trennkräfte aufweisen als hochenergetische Oberflächen. PTFE zeigt die geringsten, Stahl und Email die höchsten Trennkräfte bei gleicher Oberflächenrauheit.

Über die Berechnung der Wechselwirkung von Partikeln auf PTFE-Oberflächen in Wasser mit dem modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich und der DLVO Theorie würde sich bei geringen Abständen ($a > a_0 = 0,4 \text{ nm}$) eine Wechselwirkungsergebnisse ergeben, die eine „automatische“ Abstoßung des Partikels bewirken würde. Mit den Messmethoden konnte jedoch eine Trennkraft gemessen werden. Eine Begründung für dieses Phänomen bedarf weiterer Untersuchungen.

Ein Vergleich der Messmethoden AFM und Zentrifuge zur Bestimmung der Trennkraft normal zur Oberfläche zeigt gute Übereinstimmung, ebenso die Messung tangential zur Oberfläche mit der Zentrifuge und dem Strömungskanal. Die Trennkräfte tangential zur Oberfläche sind jedoch um Größenordnungen geringer als die normal zur Oberfläche. Dies kann mit einem Rollen der Partikel vor dem Ablösen begründet werden. Bei den tangential wirkenden Kräften auf geschliffenen Oberflächen sind die Trennkräfte in Schleifrichtung geringer als die gegen Schleifrichtung. Durch die zusätzlich zu überwindende Reibung des Partikels durch die Rauheit bei Trennung gegen Schleifrichtung ist die höhere Kraft erklärbar. Die Trennkräfte bei Hefezellen tangential zur Oberfläche (Bild 4.36 rechts) sind zwar geringer als die Trennkräfte normal zur Oberfläche. Die nötigen Kräfte zur Ablösung der Hefezellen tangential im Strömungskanal sind jedoch größer als die Kräfte tangential in der Zentrifuge. In der Literatur wird ein aktives Ausrichten der Zellen in der Strömung zur Reduzierung der hydrodynamischen Kraft dafür verantwortlich gemacht.

Durch Versuche mit Oberflächen kleiner (R_a -Wert = $0,2 \mu\text{m}$) bis großer Rauheit (R_a -Wert = $6,0 \mu\text{m}$) sollte untersucht werden, ob ein Optimum der Trennkräfte in Bezug auf die Rauheit der Oberfläche gefunden werden kann. Über die Trennkraftmessung (v.a. mit dem AFM) konnte festgestellt werden, daß bei Trennung normal zur Oberfläche die Trennkräfte auf glatt polierten Oberflächen des gleichen Materials höher sind als die auf rauheren Oberflächen. Durch die Rauheit wird die Kontaktfläche zwischen Partikeln und Oberfläche und somit die Trennkraft reduziert. Wird die Rauheit der Oberfläche hingegen auf $6,0 \mu\text{m}$ erhöht, sollte sich auch die nötige Trennkraft erhöhen, da sich Partikeln in den Rauheiten einnisten können. Dies konnte im Verlauf der Versuche nicht bestätigt werden. Auch die Kräfte auf den sehr rauhen Oberflächen normal zur Oberfläche blieben gering.

5 Zusammenfassung

In der Lebensmittelindustrie entstehen jährlich Kosten in Milliardenhöhe durch Produktverderb, Imageverlust und Schadensersatzzahlungen. Zur Garantie eines qualitativ hochwertigen Produktes ist es nötig, die Grundlagen der Reinigung und die Mechanismen der Partikelhaftung sowie Partikeltrennung zu studieren. Die Auswirkungen dieser kleinen Mikroorganismen und Schmutzpartikeln können groß sein. Aufbauend auf diesen grundlegenden Erkenntnissen der Interaktion zwischen Verschmutzung und Oberfläche bei verschiedenen Umgebungsmedien könnten Rückschlüsse gezogen werden, die eine optimale Reinigung produktberührter Bauteile zulassen würden. Sowohl die Materialkombination der Haftpartner als auch deren geometrische Maße (Durchmesser und Abstand zur Oberfläche) beeinflussen die Haftung und Trennung entscheidend. Als Testpartikeln dienten Glaskugeln und Hefezellen des Stamms *Saccharomyces cerevisiae*.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Trennkraftuntersuchungen mit dem Atomic Force Microscope (AFM), mit der Ultrazentrifuge und mit dem Strömungskanal durchgeführt. Die ermittelten Ergebnisse wurden untereinander und mit den theoretischen Berechnungen aus der Literatur verglichen. Die Haftkräfte zwischen ideal runden und glatten Partikeln sowie Oberflächen können nach dem Kugel-Platte-Modell errechnet werden. Die Hauptbestandteile der Haftkräfte sind die van der Waals, die elektrostatische und die Kapillarkraft. In der Praxis treten Deformationen der Partikeln sowie der Oberfläche auf. Ferner sind sie nicht ideal glatt sondern rau. Diese Rauheiten können die Trennkräfte reduzieren. Aufbauend auf Überlegungen Rumpfs modifizierte Rabinovich das Rumpf Modell durch Berücksichtigung der Rauheiten bei der Berechnung des van der Waals Anteils der Haftkraft. Ferner entwickelten Johnson-Kendall-Roberts (JKR) sowie Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) Theorien, bei denen die Haftkraft über Oberflächenenergiemessungen direkt errechnet werden können. Bei den realen Oberflächen kamen die Berechnungen nach dem modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich den Messungen mit der Zentrifuge und dem AFM nahe. Die anderen Modelle ergaben weitaus höhere Kräfte. Dies könnte v.a. daran liegen, daß einzelnen Materialparameter der Haftpartner und der umgebenden Flüssigkeiten auch in der Literatur nicht exakt bestimmt wurden bzw. bestimmbar sind. In vielen Fällen werden die komplexen HaftsysteM durch einfach zu beschreibende Systeme angenähert.

Über die konstruierten und / oder auf den jeweiligen Anwendungsfall adaptierten Meßmethoden zur Trennkraftbestimmung konnten Werte für die unterschiedlichen Testoberflächen gewonnen werden. Es wurden Email- und PTFE-Oberflächen mit Rauheiten in der Größenordnung $R_a = 0,2 \mu\text{m}$ sowie Stahloberflächen unterschiedlicher Rauheit (R_a -Wert von $0,2$ bis $6,0 \mu\text{m}$) untersucht. Diese Oberflächentypen werden in der verwendeten Konfiguration (Ausnahme: Stahl mit $R_a = 6,0 \mu\text{m}$) in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie eingesetzt.

Mit dem AFM konnten die Trennkräfte normal und mit der Ultrazentrifuge normal sowie tangential zur Oberfläche in flüssiger als auch gasförmiger Umgebung gemessen werden. Im Strömungskanal bewirkt die Wandschubspannung eine Kraft tangential zur Oberfläche. Die ermittelten Trennkräfte je Methode sind reproduzierbar. Die Kraft normal zur Oberfläche mit dem AFM ist für die untersuchten Haftsyste me vergleichbar mit der über die Zentrifugenmethode ermittelten. Tangential können die Trennkräfte mit der Zentrifuge und dem Strömungskanal ebenfalls in guter Übereinstimmung ermittelt werden. Sie sind geringer als die Kräfte normal zur Oberfläche. Das Verhältnis zwischen normaler und tangentialer Trennkraft liegt je nach Haftsyste m zwischen 3 : 1 (Glaskugeln) und 4000 : 1 (Hefezellen).

Werden die Trennkräfte in flüssiger Umgebung gemessen, sind sie geringer als in gasförmiger. Grund sind die in gasförmiger Umgebung zusätzlich vorhandene, stark dominierende Kapillarkraft und die unterschiedliche van der Waals Kraft durch eine größere Hamaker Konstante im gleichen Haftsyste m in gasförmiger Umgebung. Angetrockneter Schmutz ist u.a. aufgrund von Feststoffbrücken demnach schwerer abzulösen als noch angefeuchteter.

Werden die geschliffenen, rauhen Oberflächen über tangentiale Trennkräfte gereinigt ist der Verlauf des Schliffs in Relation zur Richtung der Trennkraft entscheidender Faktor. Über die Versuche konnte me ßtechnisch ein Anstieg der Trennkräfte bei Trennkraftangriff gegen die Schleifrichtung im Verhältnis zu denen in Schleifrichtung nachgewiesen werden. Die Partikeln erfahren durch die Überwindung der Rauheiten eine zusätzliche „Reibung“, die eine Trennung im Gegensatz zur Ablösung in Schleifrichtung erhöht.

Bei Trennung normal zur Oberfläche zeigten die Messungen, daß bei glatt polierten Oberflächen eine höhere Kraft angewendet werden muß als bei rauheren Oberflächen. Durch die glatte Oberfläche erhöht sich die Kontaktfläche und damit die Haftkraft der Partikeln. Demnach scheint die Forderung nach immer glatteren Oberflächen v.a. im Pharmabereich nicht sinnvoll zu sein. Diese glatten Oberflächen bedingen erhöhte Herstellungskosten, verbessern aber den Reinigungserfolg nicht. Im Gegenteil: Die Trennkräfte steigen bei glatten Oberflächen an.

Diese Arbeit zeigt Möglichkeiten auf, wie die Trennkräfte von Partikeln und Mikroorganismen über verschiedene Methoden vermessen werden können. Die „Modellverschmutzungen“ (Glaskugeln und Hefezellen) werden über den Mittelwert der gemessenen Trennkräfte charakterisiert. Ferner sind Berechnungsmodelle zusammengestellt worden, die die Vorherberechnung von Haftkräften ermöglichen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden in zukünftigen Arbeiten der Einfluß der Partikelgrößenverteilung und der Nanaorauheiten auf die Trennkraft und die Auswirkungen von Fehlstellen (Schweißnähte, Risse, Poren) und von Reinigungsmitteln und Temperatur auf die Trennkräfte untersucht. Durch den Einsatz von Reinigungsmitteln (v.a. Tenside) ändern sich die oberflächenenergetischen Zustände der Haftsyste me. Es soll geprüft werden, ob die Me ß- und Rechenmethoden für derartige Problemstellungen anwendbar sind.

6 Literaturverzeichnis

- [1] BEACHEY, E. H.: Bacterial Adherence. In: SWITALSKI, L.; HÖÖK, M.; BEACHEY, E. H. (Hrsg.): *Molecular Mechanisms of Microbial Adhesion*. New York: Springer, 1988
- [2] BONGRAND, P.: Adhesion of Cells. In: LIPOWSKY, R.; SACKMANN, E. (Hrsg.): *Handbook of Biological Physics: Structure and Dynamics of Membranes; Generic and Specific Interactions*. Amsterdam: Elsevier, 1995
- [3] BORHO, K.; POLKE, R.; WINTERMANTEL, K.: Product Properties and Process Engineering. BASF-Video-Tutorial (1993), S. 14-24
- [4] BOWEN, W. R.; NIDAL, H.; MOHIT, J.; LOVITT, R. W.; SHARIF, A. O.; WRIGHT, C. J.: The Effects of Electrostatic Interactions on the Rejection of Colloids by Membrane Pores – Visualisation and Quantification. *Chemical Engineering Science* 54 (1999), Nr. 3, S. 369-375
- [5] BOWEN, W. R.; LOVITT, R. W.; WRIGHT, C. J.: Atomic Force Microscopy Study of the Adhesion of *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Colloid and Interface Science* 237 (2001), Nr. 1, S. 54-61
- [6] BOWLING, R. A.: A Theoretical Review of Particle Adhesion. In: MITTAL, K. L. (Hrsg.): *Particles on Surfaces 2: Detection, Adhesion, and Removal*. New York: Plenum Press, 1988
- [7] BREZESINSKY, G.; MÖGEL, H.-J.: *Grenzflächen und Kolloide: Physikalisch-chemische Grundlagen*. Heidelberg: Spektrum, 1993, S. 161
- [8] BUTT, H.-J.; SIEDLE, P.; SEIFERT, K.; FENDLER, K.; SEEGER, T.; BAMBERG, E.; WEISHORN, A. L.; GOLDE, K.; ENGEL, A.: Scan Speed Limit in Atomic Force Microscopy. *Journal of Microscopy* 169 (1993), Nr. 1, S. 75-84
- [9] BUTT, H.-J.; JASCHKE, M.: Calculation of Thermal Noise in Atomic Force Microscopy. *Nanotechnology* 6 (1995), Nr. 1, S. 1-7
- [10] BUTT, H.-J.; JASCHKE, M.; DUCKER, W.: Measuring Surface Forces in Aqueous Electrolyte Solution with the Atomic Force Microscope. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 38 (1995), Nr. 2, S. 191-201
- [11] CABIB, E.; ROBERTS, R.: Synthesis of the Yeast Cell Wall and its Regulation. *Annual Review of Biochemistry* 51 (1982), S. 763-793
- [12] CAPELLA, B.; DIETLER, G.: Force-Distance Curves by Atomic Force Microscopy. *Surface Science Reports* 34 (1999), Nr. 1-3, S. 5-104
- [13] CLEAVER, J. W.; YATES, B.: Mechanism of Detachment of Colloidal Particles from a Flat Substrate in a Turbulent Flow. *Journal of Colloid and Interface Science* 44 (1973), Nr. 3, S. 464-474

- [14] CLEAVELAND, J. P.; MANNE, S.; BOCEK, D.; HANSMA, P.: A Nondestructive Method for Determining the Spring Constant of Cantilevers for Scanning Force Microscopy. *Review of Scientific Instrumentarium* 64 (1993), Nr. 2, S. 403-405
- [15] CORVEY, S. R.: Die Sieben Wege zur Effektivität. Ein Konzept zur Meisterung Ihres beruflichen und privaten Lebens. München. 3. Aufl. München: Wilhelm Heyne, 1996
- [16] DAHNEKE, B.: The Influence of Flattening on the Adhesion of Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 40 (1972), Nr. 1, S. 1-13
- [17] DEAMRE, S.; LABRAGA, L.; TOURNIER, C.: Comparison and Scaling of the Bursting Period in Rough and Smooth Walls Channel Flows. *Journal of Fluids Engineering* 121 (1999), Nr. 4, S. 735-747
- [18] DERJAGUIN, B. V.; MULLER, V. M.; TOPOROV, Y. R.: Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 53 (1975), Nr. 2, S. 314-326
- [19] DERJAGUIN, B.; LANDAU, L.: Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 14 (1941), Nr. 6, S. 633-662
- [20] DICOSIMO, F.; FACCHINI, P. J.; NEUMANN, A. W.: Plant Cell Adhesion to Polymer Surfaces as Predicted by a Thermodynamic Model and Modified by Electrostatic Interaction. *Colloids and Surfaces* 42 (1989), Nr. 3, S. 255-269
- [21] DRESCHER, H.: Neue Wasserkanäle der AVA. In: DRESCHER, H. (Hrsg.): *Jahrbuch der deutschen Luftfahrtforschung*. Göttingen: Eigenverlag, 1941
- [22] FLEMMING, H.-C.: Biofilme, Biofouling und mikrobielle Schädigung von Werkstoffen. Stuttgart, Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft, sowie Abfallwirtschaft e.V., Habil., 1994
- [23] FLORIN, E.-L.: Nanomechanik, Adhäsion und molekulare Erkennung: Eine Untersuchung mittels Kraftmikroskopie. München, Technische Universität München, Fakultät für Physik, Diss., 1995
- [24] GABIUS, H.-J.; GABIUS, S.: *Glycosciences: Status and Perspectives*. London: Chapman & Hall, 1997
- [25] GLÖB, R.; PERTSCH, P.: Systeme zur Nanopositionierung, Teil 1: Mechanik - Antriebe - Messverfahren. *F&M Piezoaktorik* 107 (1999), Nr. 9, S. 64-68
- [26] GOOD, R. J.; CHAUDHURY, M. K.: Theory of Adhesive Forces Across Interphases: The Lifshitz-van der Waals Component of Interaction and Adhesion. In: LEE, L.-H. (Hrsg.): *Fundamentals of Adhesion*. New York: Plenum Press, 1991
- [27] GREENWOOD, J. A.: The Area of Contact Between Rough Surfaces and Flats. *Journal of Lubrication Technology* (1967), Nr. 1, S. 81-91

- [28] GRISTINA, A. G.; NAYLOR, P. T.; MYRVIK, Q.: The Race for the Surface: Microbes, Tissue Cells, and Biomaterials. In: SWITALSKI, L.; HÖÖK, M.; BEACHEY, E. H. (Hrsg.): Molecular Mechanisms of Microbial Adhesion. New York: Springer, 1988
- [29] GRUNDKE, K.; BOGUMIL, T.; GIETZELT, T.; JACOBASCH, H.-J.; KWOK, D.; NEUMANN, A. W.: Wetting Measurements on Smooth, Rough and Porous Solid Surfaces. Progress in Colloid and Polymer Science 101 (1996), Nr. 1, S. 58-68
- [30] HAMAKER, H. C.: The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles. Physica IV (1937), Nr. 10, S. 1058-1072
- [31] HARBRON, R. S.; KENT, C. A.: Aspects of Cell Adhesion. In: MELO, L.F.; BOTT, T. R.; BERNARDO, C. A. (Hrsg.): Fouling Science and Technology. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988
- [32] HAZEL, A. L.; PEDLEY, T. J.: Vascular Endothelial Cells Minimize the Total Force on Their Nuclei. Biophysical Journal 78 (2000), Nr. 1, S. 47-54
- [33] HEIM, L.-O.; BLUM, J.; PREUSS, M.; BUTT, H.-J.: Adhesion and Friction between Spherical Micrometer-Sized Particles. Physical Review Letters 83 (1999), Nr. 16, S. 3328-3331
- [34] HENRICH, R.: Brautechnologische Einflüsse auf den Glykogen-, Mannan- und Glucanstoffwechsel untergäriger Hefen. München, Technische Universität, Fakultät für Brauwesen, Diss., 1969
- [35] HERTZ, H.: Über die Berührung fester elastischer Körper. Journal für Mathematik XCII (1881), Nr. 2, S. 156-171
- [36] HOFFMANN, W.: Zirkulationsreinigen (CIP) von geraden Rohren in Abhängigkeit von Oberflächenrauheit und anderer Einflussfaktoren. Kiel, Christian-Albrechts-Universität, Technische Fakultät, Diss., 1983
- [37] HUBBE, M. A.: Detachment of Colloidal Hydrated Oxide Spheres from Flat Solids Exposed to Flow: 2. Mechanism of Release. Colloids and Surfaces 16 (1985), S. 249-270
- [38] HUBBE, M. A.: Theory of Detachment of Colloidal Particles from Flat Surfaces Exposed to Flow. Colloids and Surfaces 12 (1984), S. 151-178
- [39] HUSMARK, U.: Adhesion of Bacterial Spores to Solid Surfaces. Göteborg, Chalmers University of Technology, Department of Food Science, Diss., 1993
- [40] HUSSAIN, A. K. M. F.; RAMJEE, V.: Effects of the Axisymmetric Contraction Shape on Incompressible Turbulent Flow. Journal of Fluids Engineering 3 (1976), Nr. 1, S. 58-69
- [41] HUTTER, J. L.; BECHHOEFER, J.: Calibration of Atomic-Force Microscope Tips. Review of Scientific Instrumentation 64 (1993), Nr. 7, S. 1868-1873
- [42] ISRAELACHVILI, J. N.: Adhesion Forces between Surfaces in Liquids and Condensable Vapours. Surface Science Reports 14 (1992), S. 109-159

- [43] ISRAELACHVILI, J.: Intermolecular & Surface Forces. 2. Aufl. London: Academic Press, 1998
- [44] JOHN, D. F. S.; MONTGOMERY, D. J.: Adhesion of Small Metal Spheres to Plane Metal Substrates. *Journal of Applied Physics* 42 (1971), Nr. 2, S. 663-668
- [45] JOHNSON, K. L.; KENDALL, K.; ROBERTS, A. D.: Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proceedings of the Royal Society London* 324 (1971), S. 301-313
- [46] JONES, C. R. ; ADAMS, M. R.; ZHDAN, P. A.; CHAMBERLAIN, A. H. L.: The Role of Surface Physiochemical Properties in Determining the Distribution of the Autochthonous Microflora in Mineral Water Bottles. *Journal of Applied Microbiology* 86 (1999), Nr. 6, S. 917-927
- [47] KHILNANI, A.: Cleaning Semiconductor Surfaces: Facts and Foibles. In: MITTAL, K. L. (Hrsg.): *Particles on Surfaces 1: Detection, Adhesion, and Removal*. New York: Plenum Press, 1986
- [48] KOGLIN, B.: Systematik der Dispergiermittel. *Chem.-Ing.-Tech.* 46 (1974), Nr. 17, S. 720-725
- [49] KÖHLER, U.: Entwicklung eines Meßverfahrens (PIV) zur Untersuchung von Partikelbewegungen in wandnahen turbulenten Strömungen. Clausthal, Technische Universität, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Diss., 2000
- [50] KOOTEN, T. G.; SCHAKENRAAD, J. M.; VAN DER MEI, H. C.; BUSSCHER, H.: Development and Use of a Parallel-Plate Flow Chamber for Studying Cellular Adhesion to Solid Surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research* 26 (1992), S. 725-738
- [51] KREKELER, C.: Einfluß der Oberflächeneigenschaften von Mikroorganismen auf die Adsorption an porösen Trägermaterialien und deren Anwendung als Immobilisierungsmatrix. Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Lehrstuhl für molekulare Chemie, Diss., 1991
- [52] KREYSZIG, E.: *Statistische Methoden und ihre Anwendung*. 7. Aufl. Göttingen: Vandenhoeck & Rupprecht, 1975
- [53] KRUPP, H.: Particle Adhesion: Theory and Experiment. *Advances in Colloid and Interface Science* 1 (1967), Nr. 2, S. 111-239
- [54] KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W.: Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* 81 (1999), Nr. 3, S. 167-249
- [55] LI, D.; XIE, M.; NEUMANN, A. W.: Vapour Adsorption and Contact on Hydrophobic Solid Surfaces. *Colloid and Polymer Science* 271 (1993), Nr. 5, S. 573-580
- [56] LIFSHITZ, E. M.: The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids. *Soviet Physics* 2 (1956), Nr. 1, S. 73-83

- [57] LÖFFLER, F.: Untersuchung der Haftkräfte zwischen Feststoffteilchen und Filterfaseroberflächen. Karlsruhe, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Maschinenwesen, Diss., 1965
- [58] LONDON, F.: Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. Zeitschrift für Physik 63 (1930), S. 245-279
- [59] LYKLEMA, J.: Elektrische Doppelschichten: Elektrostatik und Elektrodynamik. Chem.-Ing.-Tech. 71 (1999), Nr. 12, S. 1364-1369
- [60] LYKELMA, J.: Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume 1: Fundamentals. London: Academic Press, 2000
- [61] LYKLEMA, J.: Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume 2: Solid-Liquid Interphases. London: Academic Press, 2001
- [62] LYKLEMA, J.: Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume 3: Liquid-Fluid Interfaces. London: Academic Press, 2000
- [63] LYONS, T. P.; HOUGH, J. S.: The Role of Yeast Cell Walls in Brewing. The Brewers Digest (1970), August, S. 53-60
- [64] MÄKELÄ, P. H.: Bacterial Adherence as Target for Preventing Infection. In: SWITALSKI, L.; HÖÖK, M.; BEACHEY, E. H. (Hrsg.): Molecular Mechanisms of Microbial Adhesion. New York: Springer, 1988
- [65] MANTEL, M.; RABINOVICH, Y. I.; WIGHTMAN, J. P.; YOON, R.-H.: A Study of Hydrophobic Interactions between Stainless Steel and Silanated Glass Surface Using Atomic Force Microscopy. Journal of Colloid and Interface Science 170 (1995), Nr. 1, S. 203-214
- [66] MAUGIS, D.; POLLOCK, H. M.: Surface Forces, Deformation and Adherence at Metal Microcontacts. Acta Metallica 32 (1984), Nr. 9, S. 1323-1334
- [67] MENON, V. B.: Particle Adhesion to Surfaces: Theory of Cleaning. In: MENON, V. B. (Hrsg.): Particle Control for Semiconductor Manufacturing. Montopolis: Dekker, 1990
- [68] MOSER, S.: Van der Waals- und elektrostatische Haftkräfte. Karlsruhe, Universität (TH), Fakultät für Chemie-Ingenieurwesen, Diss., 1976
- [69] MOSER, S.; SOMMER, K.: Calculation of van der Waals Forces in Adhering Systems. Powder Technology 17 (1977), Nr. 2, S. 191-195
- [70] MÜLLER, R. H.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Messdurchführung, Dateninterpretation. Band 37. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996
- [71] MYERS, D.: Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications. 2. Aufl. New York: Wiley-VCH, 1999

- [72] NASSAUER, J.: Adsorption durch Oberflächenladung – Ein Problem der Lebensmittelverfahrenstechnik. München, Technische Universität, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwirtschaft, Habil., 1985
- [73] NEITZERT, M.: Kraftspektroskopie: Von der van-der-Waals-Wechselwirkung zur Mechanik von Einzelmolekülen. Münster, Westfälische Wilhelms-Universität, Fachbereich Physik der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Diss., 1999
- [74] NIRSCHL, H.: Partikelbewegung in Scherströmungen ohne und mit Berücksichtigung des Einflusses angrenzender Wände. In: VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 7: Strömungsmechanik, Nr. 315. Düsseldorf: VDI, 1997
- [75] NITSCHKE, W.: Strömungsmesstechnik. Berlin: Springer, 1994
- [76] Norm DIN 4768 Mai 1990. Ermittlung der Rauheitskenngrößen R_a , R_z , R_{max} mit elektrischen Tastschnittgeräten: Begriffe, Meßbedingungen
- [77] OWENS, N. F.; GINGELL, D.: Inhibition of Cell Adhesion by a Synthetic Polymer Adsorbed to Glass Shown under Defined Hydrodynamic Stress. Journal of Cell Science 87 (1987), Nr. 5, S. 667-675
- [78] PEUKERT, W.; MEHLER, C.; GÖTZINGER, M.: Application of Adsorption and Adhesion Measurements for Particle Surface Characterisation. Particle & Particle Systems Characterisation 18 (2001), Nr. 5+6, S. 229-234
- [79] PIETSCH W.; RUMPF, H.: Haftkraft, Kapillardruck, Flüssigkeitsvolumen und Grenzwinkel einer Flüssigkeit zwischen zwei Kugeln. Chem.-Ing.-Tech. 39 (1967), Nr. 15, S. 885-893
- [80] PODCZECK, F.: Particle-Particle Adhesion in Pharmaceutical Powder Handling. London: Imperial College Press, 1998
- [81] PODCZECK, F.; NEWTON, J. M.; JAMES, M. B.: Adhesion and Friction between Powders and Polymer or Aluminium Surfaces Determined by a Centrifuge Technique. Powder Technology 83 (1995), S. 201-209
- [82] POLKE, R.: Haftung von Feststoffteilchen an Festkörperoberflächen bei milden Sinterbedingungen. Chem.-Ing.-Tech. 40 (1968), Nr. 21+22, S. 1057-1060
- [83] POLKE, R.: Zur Haftung zwischen Festkörpern bei erhöhten Temperaturen. Karlsruhe, Universität (TH), Fakultät für Chemieingenieurwesen, Diss., 1971
- [84] POLZIN, J.: Zur Messung des statischen Druckes an rauen Wänden. Ingenieur-Archiv X (1999), S. 326-338
- [85] PRESTON, J. H.: The Determination of Turbulent Skin Friction by Means of Pitot Tubes. Journal of the Royal Aeronautical Society 58 (1954), Nr. 2, S. 109-121
- [86] RABINOVICH, Y. I.; ADLER, J. J.; ATA, A.; SINGH, R. K.; MOUDGIL, B. M.: Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces: I. Role of Asperity Geometry. Journal of Colloid and Interface Science 232 (2000), Nr. 1, S. 10-16

- [87] RABINOVICH, Y. I.; ADLER, J. J.; ATA, A.; SINGH, R. K.; MOUDGIL, B. M.: Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces: II. Measurement and Comparison with Theory. *Journal of Colloid and Interface Science* 232 (2000), Nr. 1, S. 17-24
- [88] RABINOVICH, Y. I.; ADLER, J. J.; ESAYANUR, M. S.; ATA, A.; SINGH, R. K.; MOUDGIL, B. M.: Capillary Forces between Surfaces with Nanoscale Roughness. *Advances in Colloid and Interface Science* 96 (2002), Nr. 1-3, S. 213-230
- [89] RANADE, M. B.: Adhesion and Removal of Fine Particles on Surfaces. *Aerosol Science and Technology* 7 (1987), Nr. 2, S. 161-176
- [90] RANADE, M. B.; MENON, V. B.; MULLINS, M. E.; DEBLER, V. L.: Adhesion and Removal of Particles. In: MITTAL, K. L. (Hrsg.): *Particles on Surfaces 1: Detection, Adhesion, and Removal*. New York: Plenum Press, 1986
- [91] REED, J.: The Adhesion of Small Particles to a Surface. In: MITTAL, K. L. (Hrsg.): *Particles on Surfaces 2: Detection, Adhesion, and Removal*. New York: Plenum Press, 1988
- [92] RIMAI, D. S.; DEMEJO, L. P.; BOWEN, R.: Mechanics of Particle Adhesion. *Journal of Adhesion Science Technology* 8 (1994), Nr. 11, S. 1333-1355
- [93] RUMPF, H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens. *Chem.-Ing.-Tech.* 46 (1974), Nr. 5, S. 1-11
- [94] RUMPF, H.: Über das Ansetzen fein verteilter Stoffe an den Wänden von Strömungskanälen. *Chem.-Ing.-Tech.* 25 (1953), Nr. 6, S. 317-327
- [95] RUMPF, H.; SOMMER, K.; STEIER, K.: Mechanismen der Haftkraftverstärkung bei der Partikelhaftung durch plastisches Verformen, Sintern und viskoelastisches Fließen. *Chem.-Ing.-Tech.* 48 (1976), Nr. 4, S. 300-307
- [96] SAGVOLDEN, G.; GIAVER, I.; PETTERSEN, E.; FEDER, J.: Cell Adhesion Force Microscopy. *Proceedings from National Academy of Sciences* 96 (1999), Nr. 1, S. 471-476
- [97] SCHAKENRAAD, J. M.; BUSSCHER, H. J.: Cell-Polymer Interactions: The Influence of Protein Adsorption. *Colloids and Surfaces* 42 (1989), Nr. 3+4, S. 331-343
- [98] SCHAULE, G.: *Bakterielle Adhäsion und Aggregation auf inerten Oberflächen: Ihre Rolle bei der Bildung von Biofilmen auf Umkehrosmose-Membranen*. München: Oldenbourg, 1992
- [99] SCHMIDT, R.: Aggregation Kinetics of *Saccharomyces cerevisiae* on Solid Surfaces. *Acta Biotechnologica* 12 (1992), Nr. 3, S. 203-212
- [100] SCHMIDT, R.: *Werkstoffverhalten in biologischen Systemen: Grundlagen, Anwendungen, Schädigungsmechanismen, Werkstoffprüfung*. 2. Aufl. Berlin: Springer, 1999

- [101] SCHMIDT, R.; WEIGL, B.; BECK, U.; REINERS, G.: Werkstoffoberflächen, Haftung und Reinigung. Lebensmittelverfahrenstechnik 48 (2003), Nr. 1+2, S. 52-53
- [102] SCHUBERT, H.: Grundlagen des Agglomerierens. Chem.-Ing.-Tech. 51 (1979), Nr. 4, S. 266-277
- [103] SCHUBERT, H.: Kapillarität in porösen Feststoffsystemen. Berlin: Springer, 1982
- [104] SCHUBERT, H.; SOMMER, K.; RUMPF, H.: Plastische Verformung des Kontaktbereiches bei der Partikelhaftung. Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976), Nr. 8, S. 716
- [105] SCHÜRCH, S.; GEHR, P.; GREEN, F.; WALLACE, J. A.; MCIVER, D. J. L.: Cell-Substrate Adhesion Affects Intracellular Motility of Pulmonary Macrophages. Colloids and Surfaces 42 (1989), Nr. 3+4, S. 271-288
- [106] SCHÜTZ, W.: Haftung von Festkörperpartikeln an Festkörperoberflächen in gasförmiger Umgebung. Einfluß von Anpresskräften und der Umgebungsfeuchte. Karlsruhe, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Chemieingenieurwesen, Diss., 1979
- [107] SHAW, R.: The Influence of Hole Dimensions on Static Pressure Measurements. Fluid Mechanics 7 (1959), S. 550-564
- [108] SIMSON, D. A.: Entwicklung und Charakterisierung einer neuen mikromechanischen Methode zur Untersuchung der kraftinduzierten Dissoziation von einzelnen, spezifischen Bindungen zwischen Biomolekülen. München, Technische Universität, Fakultät für Physik, Diss.; 1999
- [109] SOLTANI, M.; AHMADI, G.: Detachment of Rough Particles with Electrostatic Attraction from Surfaces in Turbulent Flows. Journal of Adhesion Science and Technology 13 (1999), Nr. 3, S. 325-355
- [110] STIEß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 1. Berlin: Springer, 1992
- [111] STOUZBY, J. C.; ROBERTS, T.; JORDAN LIN, C.; MACDONALD, J. M.: Bacterial Foodborne Disease: Medical Costs and Productivity Losses. Agricultural Economics Report (August 1999), Nr. 741, S. 100-117
- [112] STRATFORD, M.: Yeast Cell Flocculation: Reconciliation of Physiological and Generic Viewpoints. Yeast 8 (1992), Nr. 1, S. 25-38
- [113] TABOR, D.: Surface Forces and Surface Interactions. Journal of Colloid and Interface Science 58 (1977), Nr. 1, S. 2-13
- [114] TORII, A.; SASAKI, M.; HANE, K.; SHIGERU, O.: A Method for Determining the Spring Constant of Cantilevers for Atomic Force Microscopy. Measurement Science & Technology 7 (1996), S. 179-184
- [115] TRUCKENBRODT, E.: Fluidmechanik. Band 1: Grundlagen und elementare Strömungsvorgänge dichtebeständiger Fluide. Berlin: Springer, 1980

- [116] TURKOWSKY, A.: Einfluss von Umgebungsfaktoren auf Oberflächeneigenschaften und Adsorptionsverhalten von Mikroorganismen. Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Lehrstuhl für molekulare Chemie, Diss., 1993
- [117] VAN OSS, C. J.; NEUMANN, A. W.; OMENYI, S. N.; ABSOLOM, D. R.: Repulsive van der Waals Interactions: Their Role in Various Separation Methods. *Separation and Purification Methods* 7 (1978), Nr. 2, S. 245-271
- [118] VEERAMASUNENI, S.; YALAMANCHILI, M. R.; MILLER, J. D.: Measurement of Interaction Forces between Silica and α -Alumina by Atomic Force Microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 184 (1996), Nr. 2, S. 594-600
- [119] VISSER, J.: Adhesion of Colloidal Particles. In: MATIJEVIC, E. (Hrsg.): *Surface and Colloid Science*. New York: Wiley, 1976
- [120] VISSER, J.: An Invited Review: Van der Waals and Other Cohesive Forces Affecting Powder Fluidization. *Powder Technology* 58 (1989), Nr. 1, S. 1-10
- [121] VISSER, J.: On Hamaker Constants: A Comparison between Hamaker Constants and Lifshitz-van der Waals Constants. In: OVERBEEK, J.; PRINS, W.; ZETTLEMAYER, A. C. (Hrsg.): *Advances in Colloid and Interface Science*. Amsterdam: Elsevier, 1972
- [122] VISSER, J.: Particle Adhesion and Removal: A Review. *Particulate Science and Technology* 13 (1995), S. 169-196
- [123] VISSER, J.: The Adhesion of Colloidal Polystyrene Particles to Cellophane as a Function of pH and Ionic Strength. *Journal of Colloid and Interface Science* 55 (1976), Nr. 3, S. 664-677
- [124] VON WEINGRABER, H.; ABOU-ALY, M.: *Handbuch Technische Oberflächen: Typologie, Messung und Gebrauchsverhalten*. Braunschweig: Vieweg, 1989
- [125] WALZ, A.: *Strömungs- und Temperaturgrenzschichten*. Karlsruhe: G. Braun, 1966
- [126] WEHLE, A.: *Messung von Bindungskräften an Rezeptor-Ligand-Paaren*. München, Ludwig-Maximilians-Universität, Fakultät für Physik, Diplomarbeit, 1999
- [127] WEIGL, J.: *Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge*. New York: Verlag Chemie, 1977
- [128] WU, S.: *Polymer Interface and Adhesion*. New York: Dekker, 1982
- [129] XIA, Z.; GOLDSMITH, H. L.; VAN DE VEN, T. G.: Flow-Induced Detachment of Red Blood Cells Adhering to Surfaces by Specific Antigen-Antibody Bonds. *Biophysical Journal* 66 (1994), Nr. 4, S. 1222-1230
- [130] YAMAMOTO, A.; MISHIMA, S.; MARUYAMA, N.; SUMITA, M.: A New Technique for Direct Measurement of the Shear Force Necessary to Detach a Cell from a Material. *Biomaterials* 19 (1998), Nr. 7-9, S. 871-879

-
- [131] YIANTSIOS, S. G.; KARABELAS, A. J.: Detachment of Spherical Microparticles Adhering on Flat Surfaces by Hydrodynamic Forces. *Journal of Colloid and Interface Science* 176 (1995), Nr. 1, S. 74-85
- [132] ILBERG, V.: Untersuchung des Abscheidemechanismus von Submikrometerpartikeln an Membranen. Freising, Technische Universität München, Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde, Diss., 1996

7 Anhang

7.1 Konstruktionszeichnungen für die Zentrifugenadapter

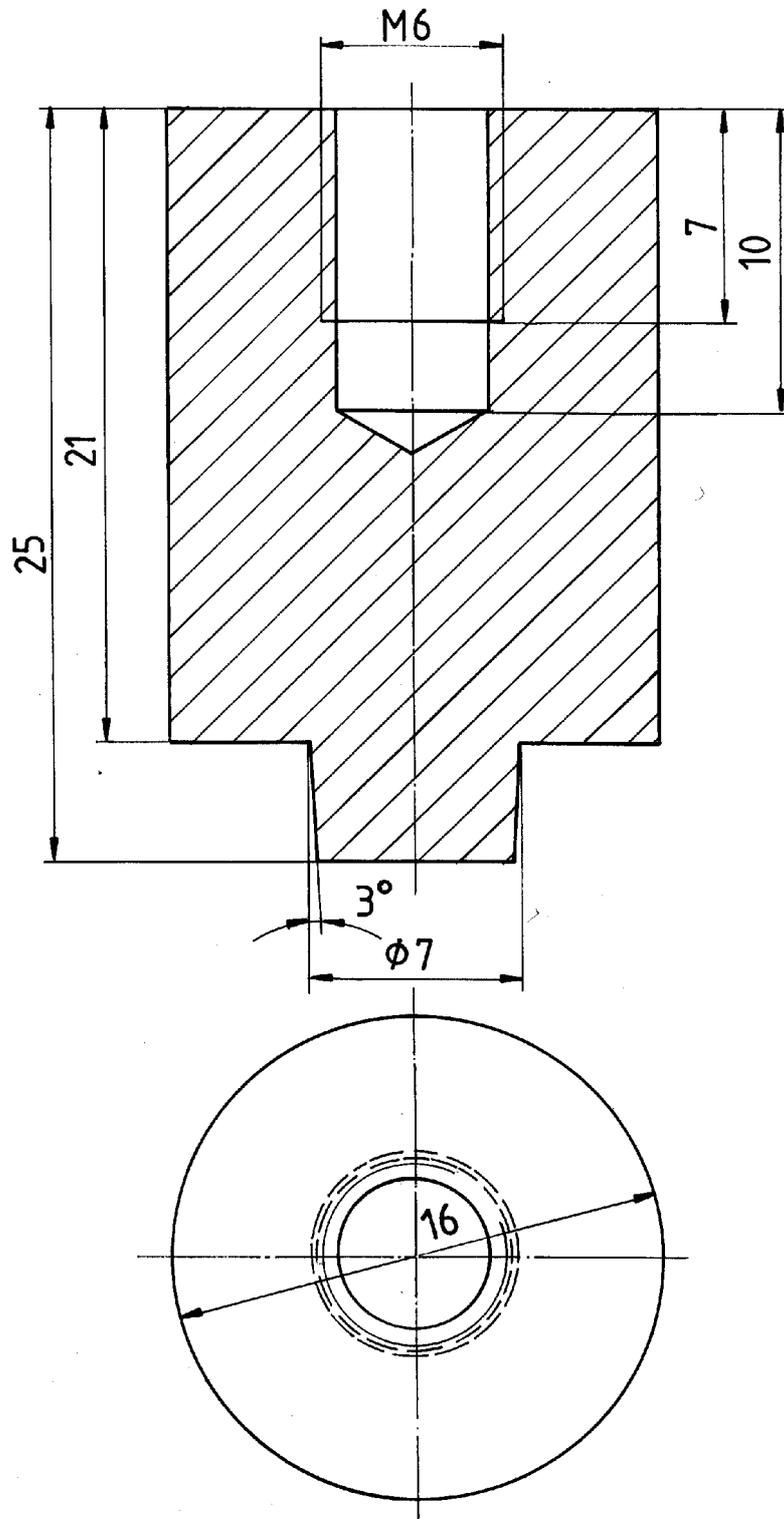


Bild 7.1 Konstruktionszeichnung des Deckels des Zentrifugenadapters (M 4 : 1)

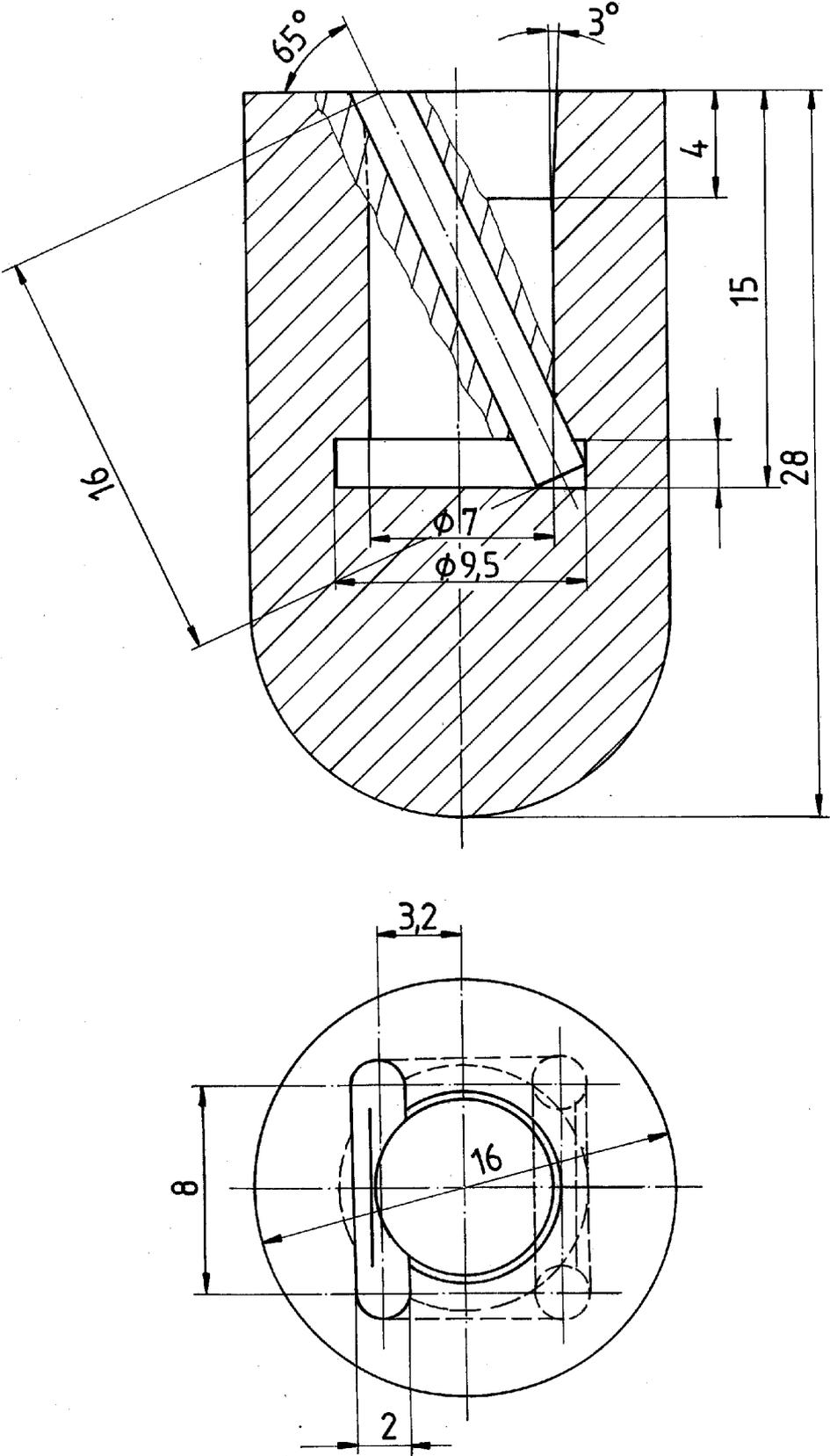


Bild 7.2 Konstruktionszeichnung des Zentrifugenadapters für Trennkraftmessungen normal zur Oberfläche (M 4 : 1)

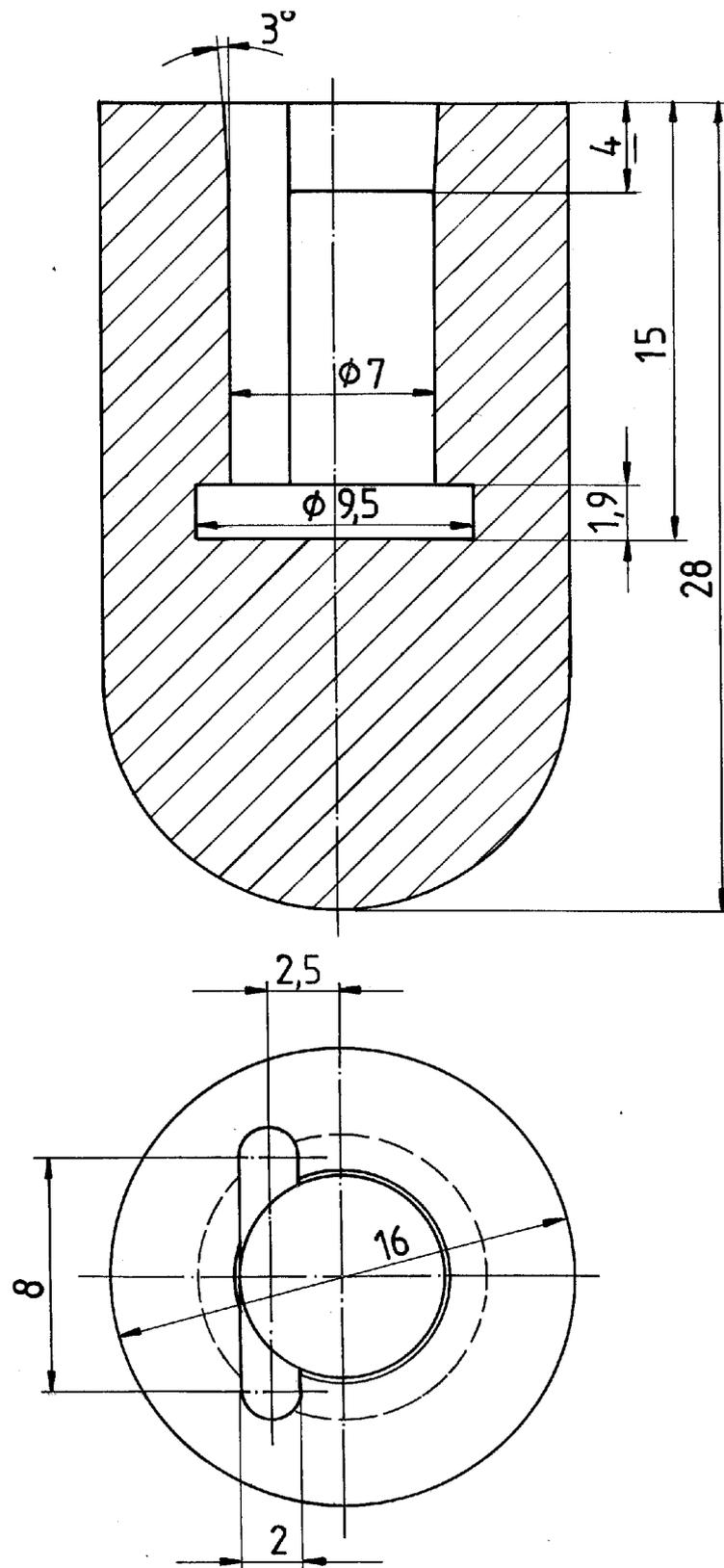


Bild 7.3 Konstruktionszeichnung des Zentrifugenadapters für Trennkraftmessungen tangential zur Oberfläche (M 4 : 1)

7.2 Konstruktionszeichnungen für den Bau des Strömungskanals

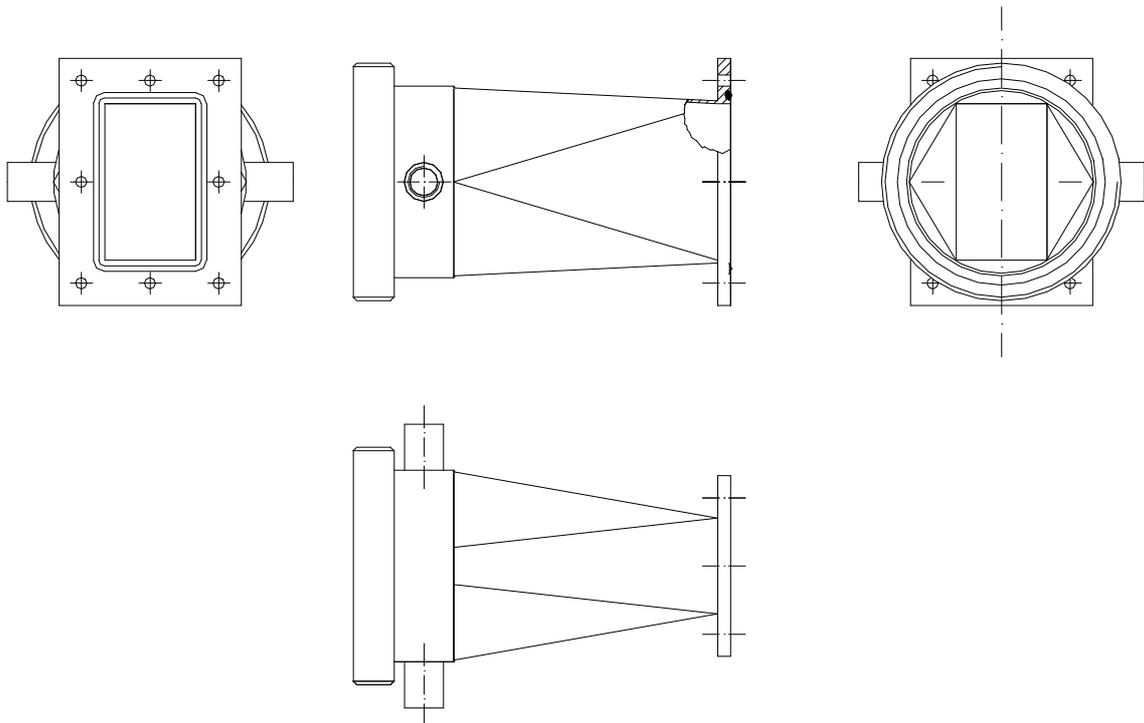


Bild 7.4 Konstruktionszeichnung des Übergangs vom Rohr DN 100 auf den rechteckigen Querschnitt für den Strömungskanal (ohne Bemaßung)

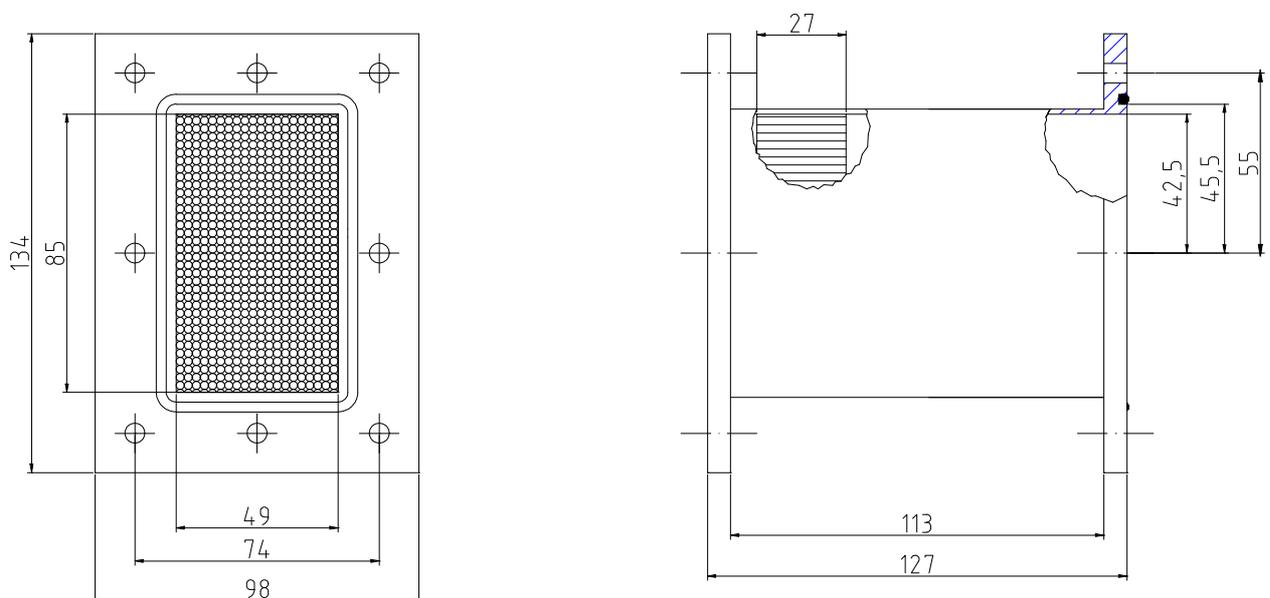


Bild 7.5 Konstruktionszeichnung des Wabengleichrichters vor dem Strömungskanal

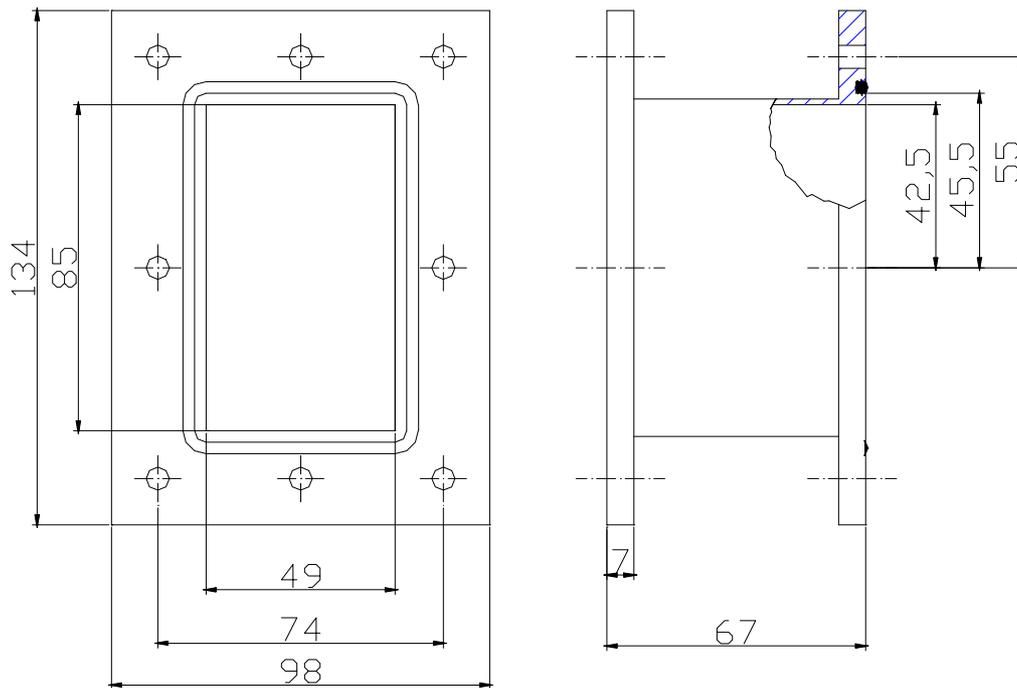


Bild 7.6 Konstruktionszeichnung des Verbindungsstückes 1 und 2 vor dem Strömungskanal (gleiche Maße)

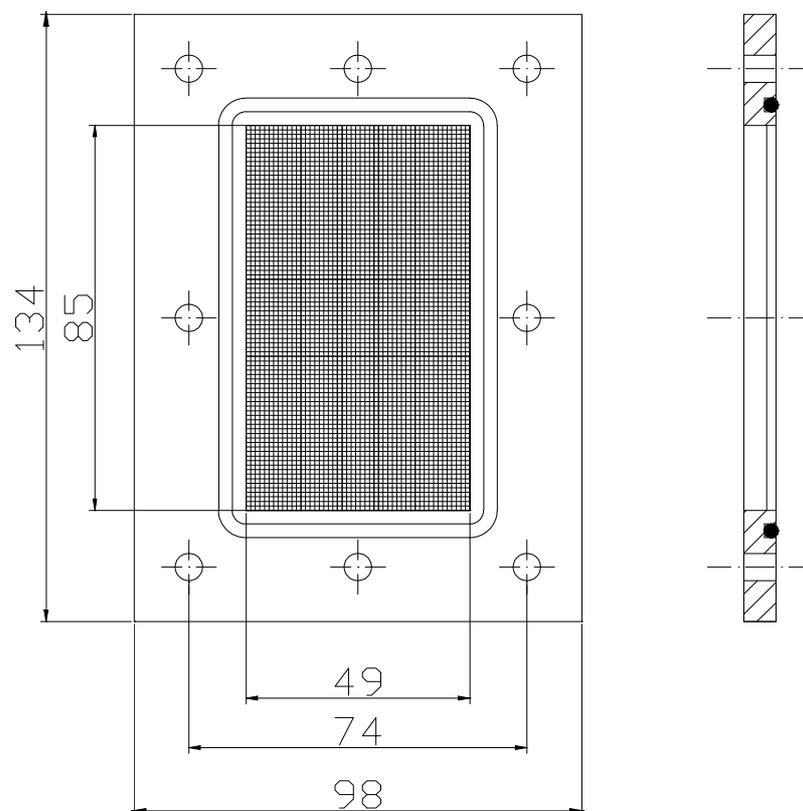


Bild 7.7 Konstruktionszeichnung des Siebes 1 und 2 vor dem Strömungskanal (gleiche Maße)

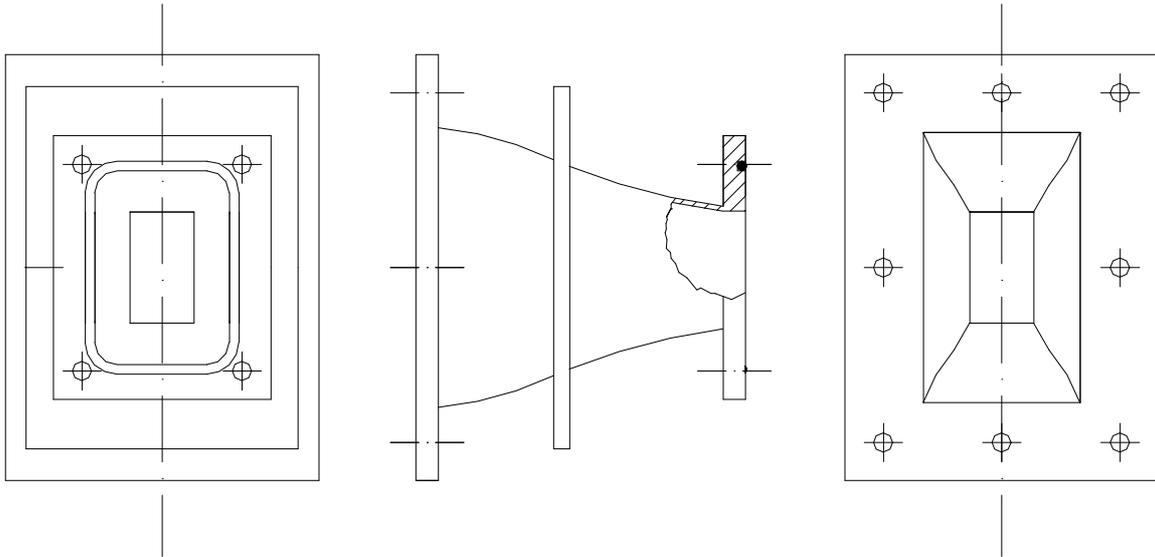


Bild 7.8 Konstruktionszeichnung der Zustromdüse zum Strömungskanal (ohne Bemaßung; Berechnung nach der „Cubic Equation“ [40])

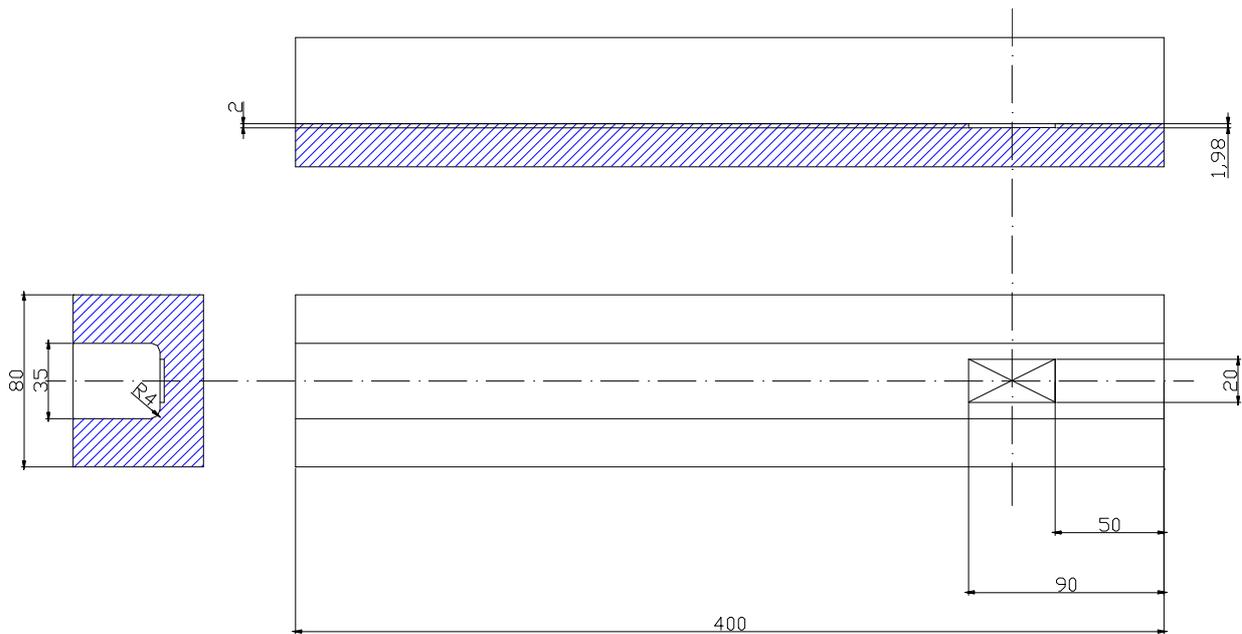


Bild 7.9 Konstruktionszeichnung des Strömungskanals mit Nut zum Fixieren der Testoberflächen

7.3 Makro Code für die Auswertung an der Bildanalyse

```
Sub Main( )
Dim Anw As Object
Set Anw = GetObject( "", "wimc.Anwendung" )
With Anw.Filter_Invertieren
    .Quelle 0
    .Ziel 0
    .OK
End With
With Anw.Filter_ShadingKorrektur
    .Quelle 0
    .Ziel 0
    .OK
End With
With Anw.Filter_EchterMedian
    .Quelle 0
    .Ziel 0
    .OK
End With
Anw.Filter_MorphologischeOperationen_BinarisierungVonBereichen
With Anw.Filter_MorphologischeOperationen_ErosionDilatation
    .Quelle 0
    .Ziel 0
    .Parameter 1, 1, 1, 1, 1, 0, 128, 85, 170, 0, 1, 1, "0", "0;0;0", 1, "0", "255;255;255"
    .OK
End With
With Anw.Filter_MorphologischeOperationen_ErosionDilatation
    .Quelle 0
    .Ziel 0
    .Parameter 2, 2, 2, 2, 0, 0, 128, 85, 170, 0, 1, 1, "0", "0;0;0", 1, "0", "255;255;255"
    .OK
End With
End Sub
```

Bild 7.10 Makro Code für die Auswertung mit der Bildanalyse

Bildverzeichnis

Bild 2.1	Dimension der Haftkräfte zwischen zwei Glaskugeln	3
Bild 2.2	Bindemechanismen zwischen Stoffen mit und ohne Materialbrücke in gasförmiger Umgebung [102]	4
Bild 2.3	Vergleich der unterschiedlichen Haftkraftsysteme: (a) Platte-Platte, (b) Kugel-Kugel, (c) Kugel-Platte	5
Bild 2.4	Definition von Adhäsionsarbeit	10
Bild 2.5	Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche [113]...	11
Bild 2.6	Potentialverlauf eines negativ geladenen Teilchens in einem Elektrolyten [70].....	18
Bild 2.7	Vergleich der Schichtdicke zwischen einwertigen mit dreiwertigen Ionen [70]	19
Bild 2.8	Vergleich der Dicke der diffusen Schicht bei Elektrolytkonzentrationen von 10^{-6} M (oben) und 10^{-1} M (unten) [70]...	20
Bild 2.9	Durch Partikelbewegung entstandenes Zeta-Potential an der Scherebene	21
Bild 2.10	Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkungsergebnisierenden bestehend aus der van der Waals Kraft, Born'scher Abstoßung und elektrostatischen Kraft [48].....	23
Bild 2.11	Schematische Darstellung eines über Kapillaren haftenden Partikels auf einer glatten Oberfläche [43].....	26
Bild 2.12	Schema zur Definition des arithmetischen Mittenrauhwertes R_a und des quadratischen Mittenrauhwertes R_q	29
Bild 2.13	Einfaches Haftkraftmodell rauhe Kugel auf glatter Oberfläche	30
Bild 2.14	Einfluß der Rauheitsradius d_r auf die van der Waals Kraft bei Haftung zwischen Glaskugel und Glasoberfläche	31
Bild 2.15	Schematische Darstellung des Rumpf Modells	32
Bild 2.16	Beschreibung der Funktionsweise des AFM [33].....	38
Bild 2.17	Schematische Darstellung einer Kraft-Weg-Kurve: Annäherung an die Oberfläche (A), Sprung zum Kontakt (B), Kontakt (C), Haftung (D), Trennung (E) [33]	39
Bild 2.18	Abmaße eines dreieckigen Cantilevers [118]	40
Bild 2.19	Schematischer Aufbau der Oberfläche einer Hefezelle [5].....	43

Bild 2.20	Funktionalisierung eines Cantilevers nach dem Schlüssel-Schloß-Prinzip [126]	45
Bild 2.21	Auf ein Partikel wirkende Kräfte während des Zentrifugierens	46
Bild 2.22	Kräfte auf ein Partikel im Strömungsfeld [122]	49
Bild 2.23	Bestimmung der Wandschubspannung durch Differenzdruckmessung.....	50
Bild 3.1	Partikelgrößenverteilung der Glaskugeln (bestimmt über Laserbeugung)	55
Bild 3.2	Partikelgrößenverteilung der Hefezellen (bestimmt über Laserbeugung)	56
Bild 3.3	Tipholder für Messungen im Trockenen	58
Bild 3.4	Tipholder für Messungen in Flüssigkeit (Fluidzelle).....	58
Bild 3.5	Anordnung der Cantilever am Substrat: (A) lang-dünn, (B) kurz-dünn, (C) kurz-dick, (D) lang-dick	58
Bild 3.6	Mikroskop „Ergolux“ und Mikromanipulator zum Positionieren der Partikeln	60
Bild 3.7	Positionierung einer Glaskugel am Cantilever.....	61
Bild 3.8	Cantilever mit aufgeklebter Glaskugel	62
Bild 3.9	Konstruktionszeichnung des Zentrifugenadapters zur Trennkraftbestimmung normal zur Oberfläche	64
Bild 3.10	Konstruktionszeichnung für tangential zur Oberfläche wirkende Trennkraft.....	65
Bild 3.11	Aufbau des Strömungskanals: (a) Vorratstank, (b) Reguliereckventil, (c) Volumenstrommeßgerät, (d) Kanalvorbau incl. Zustromdüse, (e) Strömungskanal, (f) Differenzdruckmessgerät, (g) Auffangbehälter, (h) frequenzgesteuerte Pumpe, (i) Kreislaufleitung, (k) Überlaufleitung	66
Bild 3.12	Konstruktionszeichnung des Kanalvorbaus (ohne Maße): (a) Übergang von Rohr DN 100 auf rechteckigen Querschnitt, (b) Wabengleichrichter, (c) Verbindungsstück 1, (d) Sieb 1, (e) Verbindungsstück 2, (f) Sieb 2, (g) Zustromdüse.....	67
Bild 3.13	Abdeckung der Meßstrecke mit Keil zum Einklemmen.....	68

Bild 3.14	Schematische Darstellung der Meßpunkte der Differenzdruckmessung.....	69
Bild 3.15	Vergleich der Anzahl der Hefezellen vor (links) und nach (rechts) der Einwirkung der Trennkraft	70
Bild 3.16	Vergleich zwischen Originalaufnahme am Mikroskop (links) und mit Bildanalyse bearbeiteter Aufnahme (rechts).....	71
Bild 3.17	Mit dem Fluoreszenzfarbstoff Acridin angefärbte Hefezellen	72
Bild 3.18	Tropfen mit angelegten Tangenten (Winkel: links $52,4^\circ$, rechts $52,0^\circ$).....	73
Bild 3.19	Statistische Auswertung der Meßwerte über die Methode der Konfidenzintervalle der Mittelwerte (Zahlenwerte sind willkürlich).....	76
Bild 4.1	Oberflächenenergien der Testoberflächen	77
Bild 4.2	Arithmetischer Mittenrauhwert R_a der Testoberflächen	80
Bild 4.3	Quadratischer Mittenrauhwert R_q (rms) der Testoberflächen	81
Bild 4.4	Zusammenhang zwischen Zeta- und PCD-Potential.....	82
Bild 4.5	pH-Abhängigkeit des PCD-Potentials der Hefesuspension	83
Bild 4.6	Abhängigkeit des PCD-Potentials von der Hefezellzahl	84
Bild 4.7	Resonanzfrequenz eines Cantilevers am AFM	90
Bild 4.8	Federkonstante nach der Methode der angehängten Masse D_{Masse} als Funktion der angehängten Masse der Glaskugel.....	91
Bild 4.9	Mit dem AFM bestimmte Kraft-Weg-Kurve	92
Bild 4.10	Trennkraftbestimmung einer Hefezelle auf Stahl orig. elpol. in Wasser mit dem AFM an einem Ort der Probenoberfläche	93
Bild 4.11	Trennkraftmessung einer Hefezelle auf Stahl orig. elpol. in Wasser mit dem AFM bei einer Matrixmessung	94
Bild 4.12	Matrix der AFM-Trennkkräfte von Hefe auf Stahl K 120 in Wasser.....	95
Bild 4.13	Vergleich der AFM-Trennkkräfte von Hefezellen in Luft an einem Ort (jeweils linker Balken) und in der Matrixmessung (jeweils rechter Balken) bei unterschiedlichen Oberflächen	96
Bild 4.14	Vergleich der AFM-Ergebnisse der Trennkraft für Hefezellen auf den Probenoberflächen in gasförmiger (jeweils linker Balken) und in flüssiger Umgebung (jeweils rechter Balken)	97

Bild 4.15	Vergleich der AFM-Trennkraftergebnisse für Glaskugeln auf den Testoberflächen in gasförmiger (jeweils linker Balken) und in flüssiger Umgebung (jeweils rechter Balken)99
Bild 4.16	Rückstand RÜ der Hefezellen auf der Stahloberfläche orig. elpol. in Wasser über der Drehzahl der Ultrazentrifuge [U/min]102
Bild 4.17	Rückstand RÜ der Hefezellen auf der Stahloberfläche orig. elpol. in Wasser über der Zentrifugalkraft der Ultrazentrifuge [nN]103
Bild 4.18	Vergleich der Trennkkräfte mit der Zentrifugenmethode von Acridinorange gefärbten und ungefärbten Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Wasser normal zur Oberfläche.....104
Bild 4.19	Vergleich der Trennkkräfte von Glaskugeln auf polierten Stählen in Wasser aus den Zentrifugenmessungen normal zur Oberfläche.....105
Bild 4.20	Vergleich der Trennkkräfte mit der Zentrifugenmethode von Acridinorange gefärbten Hefezellen auf Stahl orig. elpol. und Stahl K 400 in Wasser normal zur Oberfläche.....106
Bild 4.21	Vergleich der Trennkkräfte von Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Luft (48 % relative Feuchte) und in Wasser mit der Zentrifugenmethode normal zur Oberfläche107
Bild 4.22	Trennkkräfte von Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. in Luft (50 % relative Feuchte) und in Wasser mit der Zentrifugenmethode normal zur Oberfläche108
Bild 4.23	Ermittlung des Einflusses der Vorgeschichte (V) des Haftsystems Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. in Luft mit der Zentrifuge109
Bild 4.24	Zusammenstellung der mittleren Trennkkräfte normal zur Oberfläche aus den Ultrazentrifugenmessungen für Hefezellen in trockener (linker Balken) und wässriger Umgebung.....110
Bild 4.25	Vergleich der mittleren Trennkkräfte aus den Ultrazentrifugenmessungen normal zur Oberfläche für Glaskugeln in trockener (jeweils linker Balken) und wässriger Umgebung (jeweils rechter Balken)111
Bild 4.26	Vergleich von Zentrifugentrennkraften normal und tangential zur Oberfläche mit Glaskugeln auf Stahl orig. elpol. in Luft.....112

Bild 4.27	Vergleich der Trennkräfte mit der Zentrifugenmethode von Glaskugeln in Wasser auf Stahl K 240 in und gegen Schleifrichtung (SR).....	113
Bild 4.28	Zusammenhang zwischen Volumenstrom und Differenzdruck bei der Meßstrecke L_3 im Strömungskanal.....	115
Bild 4.29	Rückstand der Glaskugeln im Strömungskanal auf Stahl orig. elpol. in Abhängigkeit des Volumenstroms im Kanal	116
Bild 4.30	Rückstand von Glaskugeln im Strömungskanal auf Stahl orig. elpol. über der Wandschubspannung der turbulenten Strömung.....	116
Bild 4.31	Rückstand von Glaskugeln im Strömungskanal auf orig. elpol. über der hydrodynamischen Kraft durch die Strömung	117
Bild 4.32	Strömungskanalergebnisse von Hefen auf Stahl orig. elpol.	118
Bild 4.33	Ergebnisse im Strömungskanal bei wirkender Trennkraft auf die Hefezellen in und gegen Schleifrichtung (SR).....	119
Bild 4.34	Zusammenstellung der Trennkräfte im Strömungskanal von Glaskugeln auf den Testoberflächen.....	120
Bild 4.35	Vergleich der ermittelten Trennkräfte mit den berechneten Haftkräften am Beispiel des Haftsystems Glaskugel auf Stahl orig. elpol. in Wasser	122
Bild 4.36	Vergleich der ermittelten Trennkräfte mit den berechneten Haftkräften am Beispiel der Haftsysteme Hefezellen auf Stahl orig. elpol. in Wasser	123
Bild 7.1	Konstruktionszeichnung des Deckels des Zentrifugenadapters (M 4 : 1).....	137
Bild 7.2	Konstruktionszeichnung des Zentrifugenadapters für Trennkraftmessungen normal zur Oberfläche (M 4 : 1).....	138
Bild 7.3	Konstruktionszeichnung des Zentrifugenadapters für Trennkraftmessungen tangential zur Oberfläche (M 4 : 1)	139
Bild 7.4	Konstruktionszeichnung des Übergangs vom Rohr DN 100 auf den rechteckigen Querschnitt für den Strömungskanal (ohne Bemaßung).....	140
Bild 7.5	Konstruktionszeichnung des Wabengleichrichters vor dem Strömungskanal.....	140

Bild 7.6	Konstruktionszeichnung des Verbindungsstückes 1 und 2 vor dem Strömungskanal (gleiche Maße).....	141
Bild 7.7	Konstruktionszeichnung des Siebes 1 und 2 vor dem Strömungskanal (gleiche Maße).....	141
Bild 7.8	Konstruktionszeichnung der Zustromdüse zum Strömungskanal (ohne Bemaßung; Berechnung nach der „Cubic Equation“ [40]).....	142
Bild 7.9	Konstruktionszeichnung des Strömungskanals mit Nut zum Fixieren der Testoberflächen.....	142
Bild 7.10	Makro Code für die Auswertung mit der Bildanalyse.....	143

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Minimal- und Maximalwerte der Hamaker Konstante H_{131} für unterschiedliche Materialien in wässriger Umgebung [121]	7
Tabelle 2.2	Vergleich berechneter und gemessener Oberflächenenergien [128]	14
Tabelle 2.3	Oberflächenenergien von hochenergetischen Oberflächen [128]	15
Tabelle 3.1	Untersuchte Stahlproben mit zugehörigem arithmetischem Mitten- und quadratischer rms-Rauheit	53
Tabelle 3.2	Arithmetische Mitten- und quadratische rms-Rauheit der Emailproben	53
Tabelle 3.3	PTFE-Oberflächen mit arithmetischer Mitten- und quadratischer rms-Rauheit.....	54
Tabelle 3.4	Herstellerangaben zu den Federkonstanten der Cantilever	59
Tabelle 3.5	Testflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie und deren charakteristische Eigenschaften.....	73
Tabelle 4.1	Hamaker Konstanten der Testoberflächen berechnet auf Grundlage von Kontaktwinkelmessungen	78
Tabelle 4.2	Gemessene Hamaker Konstanten (Mittelwert) und Vergleichswerte aus der Literatur [121].....	79
Tabelle 4.3	Errechnete Haftkräfte des idealen Kugel-Platte-Modells unterschiedlicher Materialkombinationen	85
Tabelle 4.4	Van der Waals Kräfte im modifizierten Rumpf Modell nach Rabinovich	87
Tabelle 4.5	Berechnung der Haftkräfte über das JKR- und DMT-Modell	88

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Bernhard Weigl
Anschrift An den Pflanzgärten 2
62777 Frankenthal-Flomersheim
Tel.: ++ 49 (173) - 3770677
E-Mail: bernhard.weigl@basf-ag.de
geboren am 20.05.1974 in Neumarkt / Oberpfalz

Schulbildung

1980 - 1984 Grundschule Berching
1984 - 1993 Willibald-Gluck Gymnasium Neumarkt

Wehrdienst

04/1995 - 01/1996 Instandsetzungsregiment Regensburg

Hochschulstudium

11/1993 - 05/1999 Studium an der Technischen Universität München
Abschluss: Dipl.-Ing. Brauwesen und Getränketechnologie
seit 10/1999 Studium an der FernUniversität Hagen
geplanter Abschluss (Mitte 2004): Dipl.-Wirt. Ing.

Praktika

07/1993 - 09/1993 Brauerei Glossner, Neumarkt (Gärung, Lagerung)
04/1994 Sulzbacher Malzfabrik, Sulzbach (Trocknungsprozesse)
08/1994 - 09/1994 Neumarkter Lammsbräu, Neumarkt (Abfülltechnik)
03/1996 - 04/1996 Flensburger Brauerei, Flensburg (Laboruntersuchungen)

Promotion

06/1999 - 05/2003 Wissenschaftlicher Assistent an der TU München
Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde (Prof. Sommer)
Thema: „Trennkräfte zwischen Mikroorganismen, Partikeln und Oberflächen“

Beruflicher Werdegang

seit 06/2003 Verfahrens-Ingenieur im Bereich Technische Entwicklung
(GCT) Solids Handling der BASF AG, Ludwigshafen

Fremdsprachen

Englisch (verhandlungssicher)
Französisch (Schulkenntnisse)
Spanisch (Grundlagen)

Sonstige Tätigkeiten

Vereinsarbeit im Sportverein TSV Berching 02
Mitglied des Vorstandes der Studentenverbindung „Bavaria“

Hobbys

Familie, Fußball, Reisen, Skifahren, Lesen, Fernsehen

Freising, 02. Februar 2004