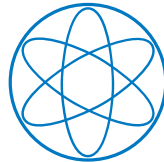


Physik Department



**Nichtlineare Flusseffekte komplexer
Fluide in Mikrofluidikkanälen**

Dissertation

von

Ulrich Andreas Kleßinger



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Biophysik E27

Nichtlineare Flusseffekte komplexer Fluide in Mikrofluidikkanälen

Ulrich Andreas Kleßinger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Zacharias

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. A. Bausch
2. Univ.-Prof. Dr. T. Hugel,

Die Dissertation wurde am 26.09.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 26.11.2013 angenommen.

Zusammenfassung

In biotechnologischen Lab-on-a-chip Anwendungen kommen zunehmend komplexe Flüssigkeiten, wie Multiphasen- oder Multikomponentenfluide, zum Einsatz, welche zu unerwarteten Effekten in den verschiedenen Anwendungen führen können. Ein gemeinsames Merkmal solcher Fluide, wie bspw. Zellsuspensionen, Polymerlösungen oder Blut, ist deren kompliziertes, nicht-newtonsches Flussverhalten. Darüber hinaus stoßen viele Anwendungen in Bereiche vor, in denen die Größenskala der in den Lösungen enthaltenen Partikel vergleichbar mit den Abmessungen der Mikrofluidikkanäle wird. Dies kann zu zusätzlichen Komplikationen beim Flussverhalten führen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Fluss solch komplexer Flüssigkeiten durch mikrofluidische Systeme systematisch untersucht. Es werden viskoelastische Effekte aufgezeigt, welche über größere Längenskalen auftreten, als man dies aus den üblicherweise betrachteten Kanalabmessungen erwartet. Weiterhin wird eine Korrelation zwischen dem Flussverhalten der Fluide und der relativen Größe ihrer Bestandteile zu den Kanaldimensionen dargestellt.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Entwicklung von Flussprofilen scherverdünnender Polymerlösungen an Verjüngungen in Mikrofluidikkanälen untersucht. Flussprofile im dünneren Kanalteil hinter der Verjüngung werden mittels PIV Messungen bestimmt, aus denen sowohl der ortsabhängige Druckabfall als auch transiente Viskositäten berechnet werden. Ein Relaxationsprozess der Flussprofile von einer parabolischen Form direkt hinter der Verjüngung zu einem abgeflachten stationären Flussprofil wird beobachtet, welcher auf die molekulare Dynamik der Polymere zurückgeführt wird.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Fluss von hochkonzentrierten Suspensionen in Mikrofluidikkanälen untersucht. Als Modellfluide kommen hier Lösungen mit Mikrokugeln zum Einsatz, deren Durchmesser ca. ein Drittel der Kanalbreite beträgt. Es werden die Dichteverteilungen und Flussprofile dieser Lösungen in stationären als auch dynamischen Flüssen untersucht. Die erhaltenen Profile zeigen Korrelationslängen, welche auf die Partikelgröße zurückgeführt werden können. Weiterhin werden Effekte aufgezeigt, welche durch die Wechselwirkung des Kanalmaterials mit dem Fluid auftreten.

Im dritten Teil der Arbeit wird auf die Verwendung von biokompatiblen Materialien in der Mikrofluidik eingegangen. Es wird eine Methode zur Herstellung von funktionalisierten Mikrokugeln aus Spinnenseidenproteinen vorgestellt, welche sich aufgrund ihrer hohen Biokompatibilität zum Einsatz in biologischen Proben eignen.

Des Weiteren konnten mit den im letzten Abschnitt verwendeten Proteinen funktionalisierte Hydrogele hergestellt werden und mit mehreren verschiedenen Spinnenseiden-

proteinen Experimente zur Herstellung von Seidenfilamenten durchgeführt werden.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse helfen bei der weiteren Entwicklung neuer Mikrofluidiksysteme. Aufgrund der steigenden Komplexität der verwendeten Geometrien und Fluide in mikrofluidischen Lab-on-a-chip Systemen, stellen die hier präsentierten Resultate eine wichtige Hilfestellung zum physikalischen Verständnis der Fluidflüsse und der Entwicklung weiterer Anwendungen dar.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Abbildungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Fluiddynamik	3
2.1 Charakteristische Größen	3
2.2 Impulsbilanzgleichung	4
2.3 Laminare und turbulente Flüsse	5
2.4 Newtonsche und viskoelastische Flüssigkeiten	5
2.5 Modifiziertes Rouse-Modell nach Colby	6
2.6 Verwendete Modelle zur Beschreibung der Rheologie von Polymerlösungen	7
2.7 Analytisch berechenbare Flussprofile	9
2.7.1 Dimensionslose Strömungsgeschwindigkeit	9
2.7.2 Breite des newtonschen Bereichs eines Flussprofils	10
2.8 Flussprofile im rechteckigen Kanal	10
2.9 Betrachtung des Spannungstensors im Scherfluss	11
2.10 Flussprofilmessung mittels PIV	12
2.11 Hydrodynamische Einströmlänge	12
2.12 Wallslip	13
2.13 Rheologische Messmethoden	14
2.13.1 Rotationsrheometer	14
2.13.2 CaBER	15
3 Methoden zum Kapitel Polymerrelaxation	17
3.1 Experimenteller Aufbau	17
3.2 Variation der Relaxationszeiten der Fluide	19
3.3 Eigenschaften der verwendeten Polymere	19
3.4 Aktin Filamente	19
4 Polymerrelaxation im Scherfluss nach einer Verjüngung	21
4.1 Analyse der Flussprofile	23

4.2	Fitten der Flussprofile	24
4.3	Berücksichtigung der 3D Kanalgeometrie	24
4.4	Entwicklung des Flussprofils nach der Engstelle	25
4.5	Veränderung der maximalen Flussgeschwindigkeit während der Relaxation	26
4.6	Berechnung des ortsabhängigen Druckabfalls	27
4.7	Lokale, transiente Viskosität während der Relaxation	29
4.8	Visualisierung der Relaxation einzelner Polymere	31
4.9	Normalisierung des Relaxationsprozesses	35
4.10	Modell zur numerischen Berechnung – 3D, kontinuierlich	37
4.11	Modell zur numerischen Berechnung – 2D, diskret	41
4.12	Einfluss der Diffusion auf die Polymerrelaxation	43
	4.12.1 Relaxation der Polymere in der Kanalmitte	43
	4.12.2 Diffusion der Polymere außerhalb der Kanalmitte	45
4.13	Polarisationsexperimente	46
4.14	Zusammenfassung und Ausblick	47
5	Flussverhalten von Suspensionen	51
5.1	Verhalten einer Suspension an einer Engstelle	51
5.2	Verteilung der Kugeldichte in engen Kanälen mit mehr als 3 Kugeldurchmessern Breite	52
5.3	Verteilung der Kugeldichte in engen Kanälen mit weniger als 3 Kugeldurchmessern Breite	53
5.4	Flussprofil in engen Kanälen mit weniger als 3 Kugeldurchmessern Breite	54
5.5	Gepulster Fluss in einem dünnen Kanal mit niedriger Partikelkonzentration	55
5.6	Gepulster Fluss in einem dünnen Kanal mit hoher Partikelkonzentration	56
5.7	Zusammenfassung und Ausblick	58
6	Methoden zum Kapitel Spinnenseide Proteine	61
6.1	N-Succinimidester Bindung	61
6.2	Biotin - Streptavidin Bindung	61
7	Spinnenseidenproteine	65
7.1	Herstellung ungefärbter C16 Gele	66
7.2	Herstellung fluoreszierender C16 Gele	66
	7.2.1 Färbung der Proteine nach dem Gelierungsprozess	66
	7.2.2 Färbung der Proteine vor dem Gelierungsprozess	66
7.3	Magnetisierbare C16 Gele	67
	7.3.1 Biotinylieren der C16 Proteine	68
	7.3.2 Inkubation mit Eisenpartikeln	69

7.3.3	Gelieren	69
7.3.4	Test der Magnetisierbarkeit	69
7.4	Herstellung von C16 Mikrokugeln	69
7.5	Magnetisierbare C16 Mikrokugeln	70
7.5.1	Herstellung magnetisierbarer Kugeln	70
7.5.2	Test der Magnetisierbarkeit	71
7.5.3	Untersuchung der Struktur der Mikrokugeln	72
7.6	C16 Mikrokugeln mit Goldnanopartikeln	74
7.7	C16 Filamente mit HFIP	75
7.8	Fadenherstellung mit verschiedenen Proteinlösungen	76
7.9	Zusammenfassung und Ausblick	80
	Literaturverzeichnis	81

Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizzen zum Verdeutlichen der rheologischen Begriffe	3
2.2	Numerisch berechnete Flussprofile in rechteckigen Kanälen	8
2.3	Funktionsweise eines Rotations- und Dehnviskosimeter	14
2.4	Bilder der zeitlichen Abfolge eines Filamentziehens im CaBER	16
4.1	Skizze und Abbildung des Mikrofluidikkanals und des Koordinatensystems	21
4.2	Viskositätsverlauf der Polymerlösungen und Flussprofile	22
4.3	Abhängigkeit der Flussprofile von der Aufnahmeposition	25
4.4	Ortsabhängiger Druckabfall hinter einer Verjüngung	29
4.5	Lokale Viskositäten an verschiedenen Messpositionen	30
4.6	Konformation der Aktin Filamente direkt hinter der Verjüngung	31
4.7	Tumblingbewegungen der Aktin Filamente	32
4.8	Gemessenes Vorkommen einer Tumblingbewegung	33
4.9	Abhängigkeit der Flussprofile von Wi	35
4.10	Gemeinsames Relaxationsverhalten des Flusses verschiedener Fluide	36
4.11	Transiente Viskosität des Fluids F3	37
4.12	Vergleich der numerisch berechneten Flussprofilrelaxation mit den Messdaten	40
4.13	Numerisch berechnete Flussprofilrelaxation	42
4.14	Skizze des Aufbaus der Polarisationsmikroskopie	47
4.15	Aus den makroskopischen Messungen abgeleitetes mikroskopisches Modell des Polymerflusses	49
5.1	Flussverhalten von Suspensionen an einer Engstelle	52
5.2	Dichteverteilung der Kugeln	53
5.3	Dichteverteilung der Kugeln	54
5.4	Relative Kugelpositionen während eines Flusses	54
5.5	Pfropfenströmung in einem engen Kanal	55
5.6	Ausbreitung des Flussfeldes des Lösungsmittels	56
5.7	Ausbreitung einer Dichteschwankung in einer konzentrierten Suspension	57
5.8	Komplexes Flussverhalten in einem gepulsten Flussfeld	58

6.1	Chemische Reaktion der NHS-Ester Bindung	61
7.1	Fluoreszierendes Proteingel	68
7.2	Magnetisierbarkeit der C16 Kugeln	71
7.3	MSD der eisenhaltigen Proteinkugeln	72
7.4	REM-Aufnahmen magnetisierbarer Proteinmikrokugeln	73
7.5	TEM Durchsicht durch eine magnetisierbare Proteinmikrokugel	73
7.6	C16 Mikrokugeln mit Goldpartikeln	74
7.7	Beispiel einer Kraftkurve	78
7.8	Filamente verschiedener Proteinlösungen	79

1 Einleitung

Innerhalb der letzten Jahrzehnte fand eine rasante Entwicklung im Bereich der Mikrofluidikchips statt. Das Ziel ist die Entwicklung von Ein-Chip Systemen, in denen komplexe Aufgaben abgearbeitet werden können.

Die größten Vorteile bei der Verwendung von Mikrofluidikchips sind die meist geringen Kosten bei der Produktion und die kleinen benötigten Volumina. Weiterhin können die Chips in sehr kleinen Gehäusen produziert werden und liefern damit eine hohe Flexibilität bzgl. deren Einsatzorte.

Anwendungsgebiete finden sich hierbei in der physikalischen, chemischen oder biologischen Forschung, ebenso wie im Bereich der angewandten Medizin. So wäre es wünschenswert mit einfach handhabbaren Mikrofluidikchips komplette Blutuntersuchungen durchführen zu können, bei denen verschiedene Krankheitserreger identifiziert werden können oder das gesamte Blutbild eines Patienten bestimmt werden kann. Weiterhin wäre bspw. eine einfache on-Chip Analyse zur Bestimmung von Verschmutzungen in Gewässern erstrebenswert. Anwendungsgebiete v.a. in der Forschung sind die Vorbereitung oder Analyse von Substanzen, bei denen nur sehr geringe Probenmenge vorliegen.

Das Fundament zur Entwicklung fluidbasierter Mikrofluidiksysteme bildet die Fluidodynamik. Lassen sich Strömungen von idealen, newtonschen Fluiden noch gut beschreiben und simulieren, werden die benötigten Methoden um so komplizierter, je komplexer der Aufbau der verwendeten Fluide ist. Bereits bei einfachen nicht-newtonschen Fluiden, also Fluiden die eine nichtlineare Beziehung zwischen Deformation und im Fluid hervorgerufene Spannung aufweisen, existieren oft selbst für einfache Geometrien keine analytischen Lösungsmöglichkeiten mehr. Treten dazu noch viskoelastische Effekte auf, die von der Flussgeschichte abhängen, wie bspw. beim Fluss von Blut, so werden selbst Simulationen sehr aufwändig und können nur mithilfe vereinfachender Modelle durchgeführt werden.

Viskoelastische Flüssigkeiten können verschiedene physikalische Effekte aufweisen. Dies sind bspw. der Weissenbergeffekt (Teig der an einem Rührer hochklettert), der Schlauchlose-Siphon Effekt (Fließen einer Flüssigkeit entgegen der Schwerkraft) oder die Scherverdickung von Stärkelösungen. Alle diese Effekte werden durch in den Fluiden gelösten Molekülen hervorgerufen.

Weitere Effekte treten auf, wenn die Lösungen größere Partikel beinhalten, wie bspw. Erythrozyten im Blut oder Farbpigmente in Wandfarben. Typische Effekte, die bei der Verwendung von Suspensionen oder Emulsionen auftreten können, sind der Paranus-

Effekt (Entmischung verschieden großer Partikel in Suspensionen), Jamming bei hochkonzentrierten Emulsionen oder die Entwicklung von Flussinstabilitäten unter stationären Randbedingungen bei niedrigen Reynoldszahlen.

Geht man von stationären zu zeitlich veränderlichen Flüssen über, so müssen weitere Effekte berücksichtigt werden. So wurde erst vor kurzem gezeigt, wie die Ausbreitung eines Druckpulses in einem Mikrofluidikkanal stattfindet.

In dieser Arbeit wird deshalb der Einfluss von Geometrieänderungen in einem Mikrofluidikkanal bestimmt, welcher von einer viskoelastischen Polymerflüssigkeit durchströmt wird. Des Weiteren werden Effekte bestimmt, welche in stationären und gepulsten Flüssen von hochkonzentrierten Suspensionen auftreten. Im letzten Abschnitt wird die Entwicklung von Proteinkugeln und -gelen aus biokompatiblen Spinnenseide-Proteinen mit verschiedenen Funktionalisierungen für die Mikrofluidik untersucht.

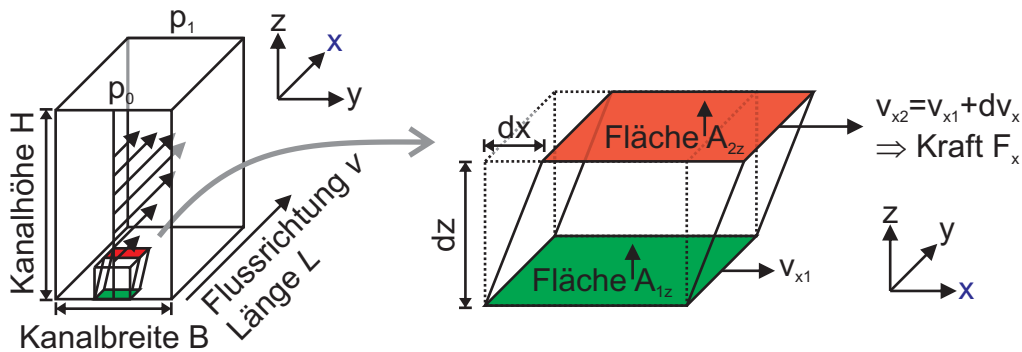


Abbildung 2.1 **Skizzen zum Verdeutlichen der rheologischen Begriffe:** Betrachtet man den Fluss einer zähen Flüssigkeit, d.h. einer Flüssigkeit mit Reibung, so sieht man, dass Geschwindigkeitsgradienten ($\dot{\gamma}$) von der Wand hin zur Mitte des Kanals auftreten müssen. Haben zwei Flüssigkeitsschichten A_{1z} und A_{2z} , die sich im Abstand dz befinden, unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten v_{1x} und $v_{2x} = v_{1x} + dv_x$, so entsteht aufgrund der Reibung zwischen beiden Schichten, eine Kraft F_x .

2 Grundlagen der Fluidodynamik

Eine gute Einführung in die Physik der Fluidodynamik, insbesondere unter Berücksichtigung vieler Effekte welche in der Mikrofluidik auftreten, bietet Bruus (2009).

In diesem Kapitel wird eine Zusammenfassung wichtiger physikalischer Grundlagen gezeigt, welche in den späteren Kapiteln zur Bestimmung der Fluidflüsse in Mikrofluidikkanälen referenziert werden. Eine Einführung in die Theorie der Fluidodynamik wird bspw. in Stephani u. Kluge (1995) gegeben. Die verwendeten Koordinatenbezeichnungen sind in Abbildung 2.1 gezeigt.

2.1 Charakteristische Größen

Zur Charakterisierung der Strömungen von Flüssigkeiten verwendet man die folgenden Größen und Gesetze (i, j stehen dabei für die Richtungen x, y oder z):

- Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} an einem Punkt (x, y, z) :

$$\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x(x, y, z) \\ v_y(x, y, z) \\ v_z(x, y, z) \end{pmatrix}$$

- Scherrate $\dot{\gamma}_{ij} = \partial v_i / \partial j$: Sie gibt den Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung an.
- Scherung $\gamma_{ij} = \int \dot{\gamma}_{ij} dt = \partial i / \partial j$: Gibt die Verschiebung verschiedener, paralleler Fluidschichten gegeneinander an.
- Scherspannung $\sigma'_{ij} = \frac{\text{Tangentialkraft Richtung } i}{\text{Fläche mit Normalenvektor } j} = \frac{F_i}{A_j}$, mit $\vec{i} \perp \vec{j}$: Strömen zwei Fluidteile aneinander vorbei, so entsteht aufgrund der Reibung zäher Flüssigkeiten, eine Scherspannung.
- Viskosität η gibt das Verhältnis zwischen Scherrate und Scherspannung an:

$$\sigma' = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Für ein newtonsches Fluid gilt $\eta = \text{const.}$ Im Allgemeinen ist die Viskosität abhängig von vielen Größen, wie z.B. der Temperatur, dem Druck und der Konzentration von Lösungsmitteln (siehe auch Abschnitt 2.4).

- Druck $p = p(x, y, z)$
- Seitenverhältnis des Kanalquerschnitts $\alpha = \frac{\text{Kanalhöhe}}{\text{Kanalbreite}} = \frac{H}{B}$

2.2 Impulsbilanzgleichung

Die Bestimmung der Bewegungsgleichung eines Fluids kann aus der Impulsbilanzgleichung abgeleitet werden (Larson, 1999; Bruus, 2009). Eine Änderung des Impulses kann aufgrund von Konvektion oder durch die Wirkung von Kräften erfolgen. Kräfte können hierbei in Form von Flächenkräften (bspw. viskose Kräfte) und Volumenkräften (bspw. Gravitation) auftreten. Nach Larson (1999) erhält man:

$$\rho \partial_t v_i + \rho v_j \partial_j v_i = \partial_j \sigma_{ij}$$

mit

$$\sigma_{ij} \equiv -p \delta_{ij} + \sigma'_{ij}$$

Da die in dieser Arbeit betrachteten Strömungen stationär und die Fluide als inkompressibel angenommen werden, gilt

$$\begin{aligned}\rho \partial_t v_i &= 0 \\ \rho v_j \partial_j v_i &= 0\end{aligned}$$

Somit kann man die einfache Bewegungsgleichung ableiten:

$$\frac{dp}{dx} = \nabla \sigma'(\dot{\gamma}) = \nabla \cdot (\eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}) \quad (2.2)$$

2.3 Laminare und turbulente Flüsse

Allgemein unterscheidet man bei Flüssen zwischen laminaren und turbulenten Strömungen. Die Unterscheidung wird anhand der dominierenden Kräfte getroffen.

Die Reynoldszahl $Re = \frac{\rho v L}{\eta}$ gibt das Verhältnis der Trägheitskraft $\frac{\rho v^2}{L}$ zur Reibungskraft $\frac{\eta v}{L^2}$ an (Stephani u. Kluge, 1995). Bei den in Kapitel 4 betrachteten Strömungen mit $\rho \sim 1 \times 10^6 \text{ g/m}^3$, $v < 1 \times 10^{-2} \text{ m/s}$, $L < 1 \text{ mm}$, $\eta = 0,1 \dots 1 \text{ Pa s}$ gilt: $Re \ll 1$. Dies bedeutet, dass die Reibungskraft die Trägheitskraft immer überwiegt. In diesem Fall treten keine Turbulenzen in den Strömungen auf (Stephani u. Kluge, 1995). Man spricht deshalb von laminaren Strömungen und kann Trägheitskräfte und deren Effekte in den Berechnungen solcher Strömungen vernachlässigen.

2.4 Newtonsche und viskoelastische Flüssigkeiten

Der durch Gleichung (2.2) beschriebene Zusammenhang zwischen dem an einem Fluidelement anliegenden Spannungstensor σ und dem eine Deformation hervorrufenden Geschwindigkeitsgradienten kann sehr komplex sein und von vielen Parametern abhängen.

Für sogenannte „newtonsche“ Flüssigkeiten besteht ein einfacher Zusammenhang:

$$\sigma' = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{mit } \eta = \text{const.} \quad (2.3)$$

Die Viskosität ist hierbei unabhängig von den Strömungseigenschaften. Eine Abhängigkeit kann jedoch noch bspw. von der Temperatur oder dem Druck bestehen. Beispiele für solche Flüssigkeiten sind Wasser und Glycerin.

Polymerflüssigkeiten weisen im Allgemeinen wesentlich kompliziertere Beziehungen auf. Neben einer Abhängigkeit der Viskosität vom Flussgeschwindigkeitsgradienten und der Deformation können hier auch Abhängigkeiten von der gesamten Flussgeschichte auftreten. Weiterhin können die Fließeigenschaften auch Eigenschaften ausweisen, die denen von Festkörpern ähnlich sind. Man spricht hier deshalb auch von „viskoelastischen“ Flüssigkeiten.

Zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften solch komplexer Fluide können verschiedene, zum Teil stark vereinfachende Viskositätsmodelle verwendet werden. Eine Vielzahl solcher Modelle sind in Pahl u. a. (1991) und Bruus (2009) aufgezeigt. Die in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkeiten können mit den in Abschnitt 2.6 gezeigten Modellen beschrieben werden.

Mit verschiedenen Ansätzen wurden aus der mikroskopischen Struktur der Polymere rheologische Modelle entwickelt. Die bekanntesten Modelle mit mikroskopischen Ansätzen sind das Rouse-Modell, das Zimm-Modell und das Reptations-Modell (Larson, 1999).

2.5 Modifiziertes Rouse-Modell nach Colby

Eine Einführung in das Rouse-Modell findet sich in Larson (1999). Die Modifizierung des Rouse-Modells zur Berechnung der scherratenabhängigen Viskosität wurde in Colby u. a. (2006) durchgeführt und wird hier kurz wiedergegeben.

Im Rouse-Modell wird ein Polymer als eine Kette von N Kugeln repräsentiert, welche über Federn der Länge b miteinander verbunden sind. Jede Kugel weist einen Reibungskoeffizient ζ auf und wechselwirkt mit den anderen Kugeln nur über die sie verbindenden Federn. Weitere hydrodynamische Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt. Diese Annahme trifft auf Fluide zu, in denen die Polymerkonzentration so hoch ist, dass die Polymerketten überlappen, aber noch nicht verschlauft sind (Graessley, 1980; Larson, 1999). Dies trifft auf die in Kapitel 4 verwendeten Polymerflüssigkeiten zu.

Der Reibungskoeffizient der gesamten Kette berechnet sich zu

$$\zeta_R = N\zeta$$

Der Diffusionskoeffizient ergibt sich somit über die Einstein-Relation

$$D_R = \frac{k_B T}{N\zeta}$$

berechnen. T gibt die Temperatur an, k_B die Boltzmannkonstante.

Die Rousezeit τ_R gibt eine charakteristische Zeit an, die das Polymer benötigt, um eine Strecke von der Größe des Polymers R zu diffundieren:

$$\tau_r \approx \frac{\zeta}{k_B T} N R^2$$

Sie kann auch aus

$$\tau_r \approx \frac{\eta_s N_M^3}{k_B T} N^\nu \quad (2.4)$$

berechnet werden (Rubinstein u. Colby, 2003), wobei N_M die Anzahl an Monomeren pro Polymerkette und η_s die Lösungsmittelviskosität sind. ν ist ein von der Güte des

Lösungsmittels abhängiger Parameter. Im Rouse-Modell gilt $\nu = 2/3$. Diese Abhängigkeit der Rousezeit wird durch die Reibung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Polymermolekülen bedingt.

Aus dem Rouse-Modell kann die Viskosität η_0 einer Polymerlösung bei niedrigen Scherraten $\dot{\gamma}\tau_R < 1$ aus dem Spannungs-Relaxations-Modul $G(t)$ (stress relaxation modulus) berechnet werden. Hierbei wird angenommen, dass Teile der Kette mit g Monomeren genauso relaxieren wie ein komplettes Polymer mit g Monomeren. Die Relaxationen der einzelnen Teilmoleküle werden mithilfe von Relaxationsmoden beschrieben. Unter Berücksichtigung des Boltzmann Superpositionsprinzips ergibt sich:

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t) dt = \frac{ck_B T}{N} \tau_R \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^2} \quad (2.5)$$

p gibt den Modenindex an und c die Teilchenanzahldichte.

Bei höheren Scherraten können nicht mehr alle Moden relaxieren, da die zeitlich gemittelte Konformation des Polymers aufgrund der durch den Scherfluss ausgeübten Spannung entlang der Flussrichtung gestreckt und entlang der Richtungen senkrecht dazu gestaucht wird. Somit tragen nicht mehr alle Moden zur Energiedissipation bei und das untere Limit der Summe in Gleichung (2.5) wird von der anliegenden Scherrate abhängig. Man erhält dann für die Viskosität bei Scherraten $\dot{\gamma}\tau_R > 1$

$$\eta = \text{const.} \cdot \dot{\gamma}^{-\frac{1}{2}}$$

Hiermit lassen sich die rheologischen Eigenschaften der in Kapitel 4 verwendeten Flüssigkeiten sehr gut beschreiben.

2.6 Verwendete Modelle zur Beschreibung der Rheologie von Polymerlösungen

Betrachtet man halbverdünnte, jedoch nicht verschlaufte Polymerlösungen, so zeigen Colby u. a. (2006), dass für die scherratenabhängige Viskosität gilt (siehe Abschnitt 2.5):

$$\eta = \text{const.} \cdot \dot{\gamma}^{-\frac{1}{2}} \quad \text{für } \dot{\gamma} > 1/\tau_R \quad (2.6)$$

und

$$\eta = \text{const.} \quad \text{für } \dot{\gamma} < 1/\tau_R$$

Um den gesamten Scherratenbereich zu beschreiben, kann ein carreau-artiges Modell verwendet werden (Colby u. a., 2006; Bruus, 2009):

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \left(1 + \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^{\frac{1}{m_{\text{rheo, ss}}} - 1} \quad (2.7)$$

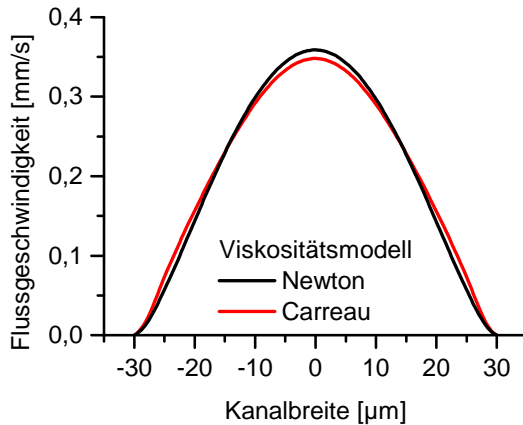


Abbildung 2.2 **Numerisch berechnete Flussprofile in rechteckigen Kanälen:** Die Flussprofile für Flüssigkeiten deren rheologisches Verhalten sich durch ein newtonsches und ein carreau-artiges Modell beschreiben lassen wurden in COMSOL für einen rechteckigen Kanal mit $60\ \mu\text{m}$ Breite und $80\ \mu\text{m}$ Höhe berechnet. Gezeigt ist das Flussprofil entlang der kurzen Kanalachse in der vertikalen Mitte des Kanals. Die rheologischen Eigenschaften wurden wie folgt gesetzt: $\eta_0 = 1\ \text{Pa s}$, $m_{\text{theo, ss}} = 2$, $\tau_{\text{theo}} = 1\ \text{s}$. Damit gilt $Wi \approx 10$ (siehe Abschnitt 2.7.1).

Hierbei sind η_0 die Nullviskosität, also die Viskosität bei sehr niedrigen Scherraten und $m_{\text{theo, ss}}$ ein Fitparameter der den Viskositätsverlauf bei hohen Scherraten angibt. Der Übergang vom newtonschen, d.h. scherratenunabhängigen Plateau bei niedrigen Scherraten zum scherverdünnenden Bereich bei hohen Scherraten geschieht bei der kritischen Scherrate $\dot{\gamma}_c$. Aus der kritischen Scherrate lässt sich eine charakteristische Relaxationszeit $\tau_{\text{theo}} = 1/\dot{\gamma}_c$ der Fluide bestimmen (Larson, 1999). Diese gibt fluidspezifische die Zeit an, innerhalb der die Polymere in den Fluiden relaxieren. Dieses carreau-artige Modell passt ausgezeichnet zu dem in einem Rheometer gemessenen Viskositätsverlauf der in Kapitel 4 verwendeten Polymere.

Gleichung (2.7) kann lokal durch

$$\eta(\dot{\gamma}) = k_1 \cdot \dot{\gamma}^{m_{\text{theo}} - 1} \quad (2.8)$$

angenähert werden. k_1 und m_{theo} sind hierbei lokal von der Scherrate unabhängige Parameter. Bei niedrigen Scherraten gilt $k_1 = \eta_0$ und $m_{\text{theo}} = 1$, bei hohen Scherraten $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ gilt $m_{\text{theo}} = m_{\text{theo, ss}}$.

Mithilfe der rheologischen Modelle, welche eine Beziehung zwischen der Scherrate und Viskosität eines Fluids herstellen, kann nun die Bewegungsgleichung (2.2) gelöst werden. In Abbildung 2.2 sind zwei Flussprofile in rechteckigen, dreidimensionalen Mikrofluidikkanälen gezeigt, welche aus numerischen Berechnungen mit COMSOL erhalten wurden. Die Viskositätsmodelle wurden durch Gleichung (2.3) und (2.7) beschrieben. Als Parameter wurden typische, in den Experimenten gemessene Parameter verwendet. Man erkennt, dass sich die Flussprofile einer newtonschen und einer nicht-newtonschen Flüssigkeit.

2.7 Analytisch berechenbare Flussprofile

Alle in Kapitel 4 gemessenen Flussprofile wurden mit

$$v_x(y) = - (a|b - y^*|)^{m+1} + c_f \quad (2.9)$$

gefittet. a , b , c_f und m sind hierbei freie Fitparameter. y^* entspricht einer Position entlang der y -Achse, c_f der maximalen Flussgeschwindigkeit und b dementsprechend der y -Position dieses Maximums. Diese Gleichung wurde verwendet, da sie die analytische Lösung für die stationären Flussprofile von Fluiden in runden oder unendlich breiten Kanälen darstellt, deren Viskositätsverlauf Gleichung (2.8) folgt (Kröger, 2005), wobei $m = m_{\text{theo, ss}}$ gilt.

Bei der weiteren Auswertung wurde der Koordinatenursprung der y -Achse in die geometrische Mitte des Flussprofils gesetzt:

$$y = b - y^*$$

Aus der Fitformel für das Flussprofil folgt für die Scherrate

$$\dot{\gamma}(y) = \frac{dv_x(y)}{dy} = a(m+1) (a|y|)^m$$

und für die Nullstellen y_{wall} des Flussprofils

$$y_{\text{wall}} = \pm \frac{c_f^{\frac{1}{m+1}}}{a}$$

2.7.1 Dimensionslose Strömungsgeschwindigkeit

Als dimensionslose Größe zur Beschreibung der Strömungsgeschwindigkeit wird die Weissenbergzahl Wi benutzt. Sie gibt das Verhältnis einer durch die Flussgeschwindigkeit auf die Polymere wirkenden Zeitskala zur Relaxationszeit der Polymere an. Sie wird aus

$$Wi = \dot{\gamma}_{\text{eff}} \tau_{\text{theo}}$$

berechnet, wobei für die Flussprofilmessungen in den Mikrofluidikkanälen die (mittlere) effektive Scherrate $\dot{\gamma}_{\text{eff}} = 2c_f/B$ eingeführt wird. Für $Wi < 1$ können die Polymere in den Fluiden vollständig relaxieren und das Strömungsverhalten entspricht dem einer newtonschen Flüssigkeit.

2.7.2 Breite des newtonschen Bereichs eines Flussprofils

Nahe den Maxima der Flussprofile gibt es einen Bereich, in dem $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ gilt. Die Breite w_{Newton} dieses Bereichs lässt sich mit

$$Wi = \frac{2c_f}{B\dot{\gamma}_c}$$
$$B = 2y_{\text{wall}}$$

zu

$$w_{\text{Newton}} = B(m+1)^{-1/m} Wi^{-1/m}$$

bestimmen. Innerhalb dieses Bereichs sind die Scherraten so niedrig, dass die Viskosität einen scherratenunabhängigen η_0 Wert erreicht.

2.8 Flussprofile im rechteckigen Kanal

In rechteckigen Kanälen kann das Flussprofil nur noch für newtonsche Fluide analytisch berechnet werden. Eine Lösung hierzu ist bspw. in Bruus (2009) gegeben. Bei Kanälen mit beliebigem Querschnitt kann keine allgemeine Form des Strömungsprofils mehr angegeben werden.

In Kleßinger (2008) wurden numerische Berechnungen durchgeführt, um die Flussprofile von Fluiden, welche Gleichung (2.8) genügen, zu bestimmen. Diese Berechnungen wurden mit gemessenen Flussprofilen verglichen. Somit konnten auch die Flussbedingungen im breiten, rechteckigen Mikrofluidikkanal weit vor einer Engstelle überprüft werden. Die Aufnahmeposition war in etwa in der Mitte zwischen dem Kanaleinlass und der Verjüngung, um Flusseffekte durch die Geometrieänderungen auszuschließen.

Die Form des Profils entlang der kürzeren, vertikalen Querschnittsachse zeigte die erwartete Potenzgesetzform wie in Gleichung (2.9) beschrieben mit einer Abflachung in der Mitte. Das Profil entlang der längeren, horizontalen Achse zeigte eine sehr runde Form. Diese gemessenen Formen stimmen gut mit den numerischen Berechnungen überein. Das Fluid befindet sich dort dementsprechend in einem Fließgleichgewichtszustand.

2.9 Betrachtung des Spannungstensors im Scherfluss

Der Verlauf der Scherspannung kann in der vertikalen Mitte des Kanals, wie in Degre u. a. (2006) dargestellt, folgendermaßen aus Gleichung (2.2) bestimmt werden:

$$\partial_y \sigma'_{xy} = -\partial_x (p - \sigma'_{xx})$$

$$\partial_x \sigma'_{xy} = -\partial_y (p - \sigma'_{yy})$$

$$\partial_{yy}^2 \sigma'_{xy} = -\partial_{xy}^2 p + \partial_{xy}^2 \sigma'_{xx}$$

$$-\partial_{xy}^2 p = \partial_{xx}^2 \sigma'_{xy} - \partial_{xy}^2 \sigma'_{yy}$$

$$\begin{aligned} \partial_{xx}^2 \sigma'_{xz} &= -\partial_{xy}^2 p + \partial_{xy}^2 \sigma'_{yy} \\ &= \partial_{xx}^2 \sigma'_{xy} - \partial_{xy}^2 (\sigma'_{xx} - \sigma'_{yy}) \end{aligned}$$

Da sich die Flussprofile in Richtung x nur sehr wenig ändern, kann σ' als invariant entlang der Flussrichtung x angenommen werden:

$$\Rightarrow \partial_{yy}^2 \sigma'_{xy} = 0 \quad (2.10)$$

$$\Rightarrow \partial_y \sigma'_{xy} = \text{const.} \quad (2.11)$$

Kennt man nun $\partial_y \sigma'_{xy}$ an einer Stelle y_0 , so lässt sich $\sigma'_{xy}(y)$ berechnen:

$$\sigma'_{xy}(y) = \left. \frac{\sigma'_{xy}}{\partial y} \right|_{y_0} \cdot |y|$$

Für viele Fluide gilt ein einfacher Zusammenhang zwischen der Reibungsspannung $\sigma'_{xy}(y)$ und der Scherrate $\dot{\gamma}(y)$:

$$\sigma'_{xy}(y) = \eta(\dot{\gamma}(y)) \cdot \dot{\gamma}(y) \quad (2.12)$$

Hieraus ergibt sich die Scherviskosität η . Folgt die Scherviskosität eines Fluids Gleichung (2.7), so berechnen sich $\sigma'_{xy}(y)$ und $\partial_y \sigma'_{xy}$ aus

$$\begin{aligned} \sigma'_{xy}(y) &= \eta_0 \dot{\gamma}(y) \left(1 + \frac{\dot{\gamma}(y)}{\dot{\gamma}_c} \right)^{\frac{1}{m_{\text{rheo, ss}}} - 1} \\ &= \eta_0 \dot{\gamma}_c^{1 - \frac{1}{m_{\text{rheo, ss}}}} a^{\frac{1}{m_{\text{rheo, ss}}}} (m+1)^{\frac{1}{m_{\text{rheo, ss}}}} (a|y|)^{\frac{m}{m_{\text{rheo, ss}}}} \\ \frac{\partial \sigma'_{xy}(y)}{\partial y} &= \eta_0 \dot{\gamma}_c^{1 - \frac{1}{m_{\text{rheo, ss}}}} a^{1 + \frac{1}{m_{\text{rheo, ss}}}} (m+1)^{\frac{1}{m_{\text{rheo, ss}}}} \frac{m}{m_{\text{rheo, ss}}} (a|y|)^{\frac{m}{m_{\text{rheo, ss}}} - 1} \end{aligned}$$

2.10 Flussprofilmessung mittels PIV

PIV (Particle Image Velocimetry) ist eine Technik zur Bestimmung von Strömungsfeldern (Willert u. Gharib, 1991). Die Messflüssigkeit wird hierbei mit einer relativ hohen Konzentration an Partikeln versetzt, welche einen sichtbaren Kontrast im Fluid aufweisen. Meist kommen Fluoreszenzaufnahmen von Mikrokugeln zum Einsatz, es können jedoch auch Hellfeldaufnahmen verwendet werden (siehe Kapitel 5).

Für PIV werden in der Regel zwei Bilder in einem definierten Zeitintervall aufgenommen. Anschließend werden beide Bilder in gleiche, rechteckige Teilausschnitte zerlegt und die Kreuzkorrelation zwischen den Helligkeitswerten der Pixel der jeweils an gleichen Positionen liegenden Bildausschnitte berechnet. Aus der Position der Maxima lässt sich dann ein Verschiebungsvektor zu jedem Teilabschnitt berechnen. Wichtig ist hierbei, dass von den Bildausschnitten eventuell deren mittlerer Helligkeitswert abgezogen werden muss, damit dunkle Bildbereiche einen Signalwert $\neq 0$ aufweisen.

Für die Flussprofilmessungen in Kapitel 4 wurden Fluoreszenzaufnahmen angefertigt. Die Auswertung erfolgt durch einen angepassten PIV Algorithmus. Hierbei wird nur ein eindimensionaler PIV-Algorithmus verwendet, da die Mikrofluidikkanäle genau entlang der Kanten des Aufnahmebereichs der Kamera ausgerichtet wurden und innerhalb des Aufnahmebereichs eines Videos keine Bewegung senkrecht zum Kanalverlauf festgestellt werden konnte. Eine detaillierte Beschreibung des PIV-Algorithmus findet sich in Kleßinger (2008).

2.11 Hydrodynamische Einströmlänge

In Kapitel 4 wird die Entwicklung des Strömungsprofils einer viskoelastischen Flüssigkeit diskutiert, welche aufgrund von Veränderungen in der Kanalgeometrie hervorgerufen wird. Prinzipiell kann auch die Trägheitskraft bei newtonschen Flüssigkeiten komplizierte Strömungseffekte bei Geometrieänderungen hervorrufen.

Beispiele sind hierfür die Strömung von Wasser aus einem großen rechteckigen Reservoir in einen kleinen Kanal mit kleinerer Höhe und Breite. Bei einer solchen Strömung beobachteten Ahmad u. Hassan (2010), dass sich das Flussfeld am Beginn des dünnen Kanalteils vom Einlass stromabwärts bis zu einer Einströmlänge L_e verändert. Die Einströmlänge L_e gibt hierbei die Länge vom Einlass in den Kanal bis zu der Position an, an der die maximale lokale Flussgeschwindigkeit 99 % des voll ausgebildeten Profils erreicht hat. Aus den Messdaten und anderen in Ahmad u. Hassan (2010) vorgestellten Arbeiten, ergibt sich folgende Abschätzung:

$$\frac{L_e}{D_h} < 0,6 + 0,1Re$$

wobei D_h den hydraulischen Durchmesser der Geometrie angibt. Bei langsamen, laminaren Strömungen mit niedrigen Reynoldszahlen (siehe Abschnitt 2.3), wird die Ein-

strömlänge dementsprechend sehr klein. Man erhält für die in dieser Arbeit verwendeten Geometrien

$$L_e < 0,6 \cdot 70 \mu\text{m} \approx 50 \mu\text{m}$$

wobei der hydraulische Durchmesser mit $D_h = 2BH/(B+H)$ berechnet wurde. Hierbei ist B die Breite und H die Höhe des Kanals.

Da der von der Kamera aufgezeichnete Bereich innerhalb eines Videos bereits eine Länge von circa $100 \mu\text{m}$ aufweist, findet eine Änderung des Flussprofils aufgrund der Trägheitskraft innerhalb eines einzelnen Videos statt. Sie kann dementsprechend nicht aufgelöst werden und ist wesentlich kleiner als die in Kapitel 4 gemessenen Längen von bis zu mehreren Millimetern.

Messungen der Flussprofile einer Glyzerinlösung weisen eine parabolische Form an allen Messpunkten entlang des dünnen Kanalteils auf (Kleßinger, 2008). Die in Kapitel 4 gezeigten Änderungen der Strömungsprofile der PAA-Lösungen sind damit auf die rheologischen Eigenschaften dieser Fluide zurückzuführen.

2.12 Wallslip

Eine weitere Fehlerquelle, die v.a. bei der Betrachtung von Flüssen in sehr kleinen Geometrien berücksichtigt werden muss, ist der sogenannte „Wallslip“ (=Wandgleiten). Dieser gibt an, ob für die Strömungsgeschwindigkeit v_{wall} einer Flüssigkeit am Rand bei $y = y_{\text{wall}}$ des Kanals $v_{\text{wall}} = 0$ gilt. Als Parameter zur Charakterisierung des Wallslips dient die Sliplänge l_s Joseph u. Tabeling (2005):

$$v_{\text{wall}} = l_s \cdot \frac{\partial v}{\partial y},$$

Die bisher beobachteten Werte für l_s liegen allerdings nur bei wenigen Nanometern (Joseph u. Tabeling, 2005) bis ca. 1 Mikrometer (Tretheway u. Meinhart, 2002) bei ähnlichen experimentellen Aufbauten. Die genauen Gründe für diese Diskrepanzen sind noch nicht geklärt.

Mit den hier verwendeten Kanälen lässt sich weder die Sliplänge l_s , noch die genaue Strömungsgeschwindigkeit am Rand der Kanäle bestimmen. Aufgrund des Herstellungsverfahrens der Mikrofluidikkanäle kann die Position der Kanalwände nur auf ca. $5 \mu\text{m}$ genau bestimmt werden kann. Die Kanäle werden wie in Abbildung 4.1 gezeigt leicht trapezförmig. Dadurch können die Wände in der Mitte des Kanals bei $z = H/2$ nicht scharf fokussiert werden. Damit ist die Ungenauigkeit der Wände größer als die erwartete Sliplänge. Berechnet man das Verhältnis der Slipgeschwindigkeit zur maximalen Strömungsgeschwindigkeit bei einer maximalen Sliplänge von $1 \mu\text{m}$, so erhält man

$$\frac{v_{\text{wall}}}{v_{\text{max}}} = \frac{l_s \cdot \dot{\gamma}_{\text{eff}}}{\dot{\gamma}_{\text{eff}} \cdot B} = \frac{l_s}{B} < \frac{1}{60}$$

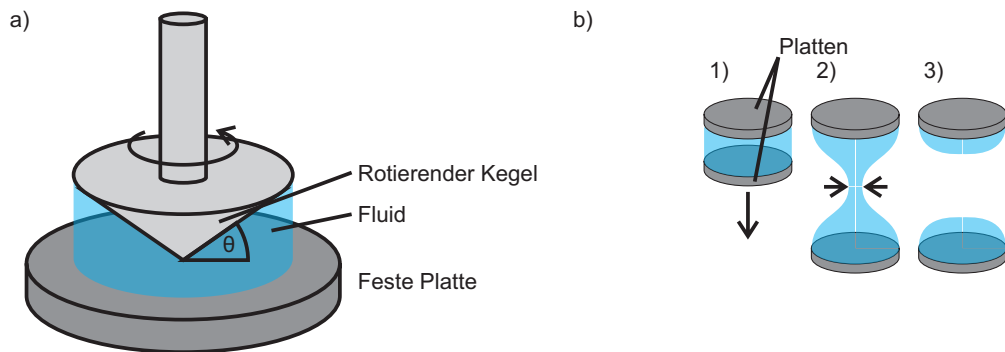


Abbildung 2.3 Funktionsweise eines Rotations- und Dehnviskosimeters: a) Zur Bestimmung der scherratenabhängigen Scherviskosität wurde ein Rheometer mit Kegel-Platte Geometrie verwendet. b) Die Dehnviskositäten wurde mithilfe eines CaBERs gemessen. 1-3: Zeitliche Abfolge

mit der Breite des Kanals B . Man sieht, dass der Wallslip damit keinen Einfluss auf die Form der Strömungsprofile hat.

Bei den in Kapitel 5 dargestellten Suspensionen können aufgrund der im Vergleich zu den Polymeren sehr großen Partikel hingegen viel größere Werte für die Sliplänge l_s auftreten.

2.13 Rheologische Messmethoden

Zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Fluiden wurden in dieser Arbeit verschiedene Messmethoden verwendet. Außer den Messungen in Mikrofluidikkanälen in den Kapiteln 4 und 5 wurden Vergleichsmessungen auch in einem Rotationsrheometer durchgeführt. In Kapitel 7 wurden weiterhin Messungen in einem Dehnrheometer vom Typ „CaBER“ vorgenommen.

2.13.1 Rotationsrheometer

Rotationsrheometer werden verwendet, um eine Beziehung zwischen einer Rotations- oder Scherdeformation einer Flüssigkeit und der dafür benötigten Spannung herzustellen. So kann bspw. die Viskosität bei verschiedenen Scherraten gemessen werden oder die Spannungsrelaxation nach einem definierten Deformationssprung.

Es gibt eine Vielzahl an verschiedenen Typen von Scherrheometern. Eine Übersicht wird bspw. in Larson (1999) oder Mezger (2007) gegeben.

Bei den Messungen zur Fließgleichgewichtviskosität in Kapitel 4 handelt es sich um ein Rheometer mit Kegel-Platte Geometrie (Kegel: $1^\circ 0' 25''$, 40 mm, AR-G2, TA-

Instruments) wie in Abbildung 2.3.a dargestellt. Bei diesem Rheometertyp befindet sich die zu messende Flüssigkeit zwischen einem sich drehenden Kegel und einer festen Platte. Das Rheometer misst entweder die benötigte Kraft, um den Kegel mit vorgegebener Drehzahl zu drehen, oder die erreichte Drehzahl bei vorgegebener Kraft. Aus der Drehzahl lässt sich bei bekannter Geometrie direkt die Scherrate bestimmen und aus der Kraft lässt sich die Scherspannung berechnen. Nach Gleichung (2.1) kann damit die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate oder Scherspannung bestimmt werden. Man verwendet diese Geometrie, da im gesamten Scherspalt homogene Scherraten vorliegen (Larson, 1999).

2.13.2 CaBER

CaBER (Capillary Breakup Extensional Rheometer) sind Dehnrheometer mit denen die Dehnaviskosität bestimmt werden kann. Eine sehr gute Einführung ist in Rodd u. a. (2005) gegeben.

Ein CaBER Dehnrheometer besteht aus 2 kleinen Platten, zwischen denen ein Flüssigkeitstropfen eingebracht wird. Anschließend werden die beiden Platten möglichst schnell auf einen größeren Abstand auseinandergezogen (siehe Abbildung 2.3.b, Schritte 1–3). Dadurch bildet das Fluid ein Flüssigkeitsfilament zwischen den Platten. Aufgrund der Oberflächenspannung fließt das Fluid zu gleichen Teilen zu den beiden Platten und das verbindende Fluidfilament verjüngt sich bis ein Abriss stattfindet. Während der Filamentverjüngung wird der Mittelpunktdurchmesser d des Filaments zeitlich aufgelöst gemessen. Hieraus lässt sich die Dehnaviskosität bei der durch den experimentellen Aufbau festgelegten Dehnrates bestimmen.

Die Messungen wurden an dem in Rammensee (2009) beschriebenen Dehnrheometer durchgeführt. Die Platten haben einen Durchmesser von 2 mm und werden von einem Anfangsabstand von 2 mm auf einen Endabstand von 4 mm gezogen. Eine Bildfolgesequenz ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

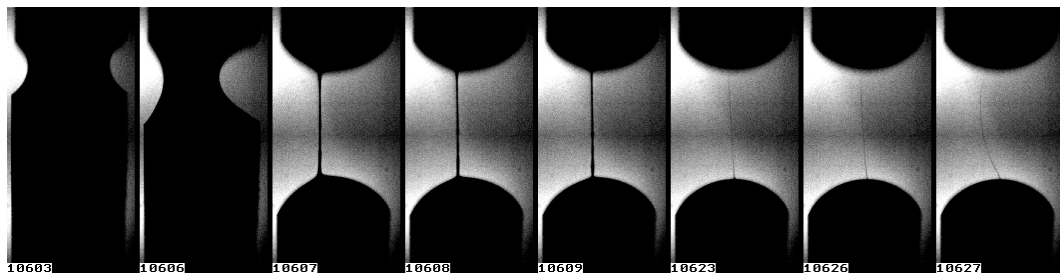


Abbildung 2.4 **Bilder der zeitlichen Abfolge eines Filamentziehens im CaBER:** Die Nummer links unten gibt den jeweiligen Bildindex an. Die Bildrate betrug 20 Bilder pro Sekunde. Es handelt sich hierbei um eine Lösung aus Vibroin VS in Phosphat Puffer. Man erkennt die Abwärtsbewegung des unteren Stempels (siehe Abschnitt 2.13.2), die Bildung eines Filaments und dessen Abreißen.

3 Methoden zum Kapitel Polymerrelaxation

3.1 Experimenteller Aufbau

In Kapitel 4 wurden Messungen der Flussprofile von Polymerflüssigkeiten hinter einer Verjüngung in einem Mikrofluidikkanal durchgeführt.

Die Testflüssigkeiten bestehen aus einem Gemisch aus Wasser mit unterschiedlichem Glyzeringehalt und 2 % Polyacrylamid (PAA, 5 MDa bis 6 MDa, Sigma Aldrich). Zur Visualisierung des Flussprofils wurden die Flüssigkeiten mit fluoreszierenden Markerkugeln versetzt (microparticles GmbH Berlin, Rhodamin B MF-Polymerpartikel, Durchmesser: 1 μm). Die Konzentration der Mikropartikel betrug $<0,1\%$ (v/v). Die rheologischen Eigenschaften der Fluide sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Fluid	η_0 [Pa s]	τ_{rheo} [s]	m_{rheo}	Farbe in Abb.
F1	170	22,5	2,6	gelb
F2	70	12,5	2,4	cyan
F3	23	5,8	2,1	grün
F4	19	3,5	2,5	rot
F5	12	3,4	2,2	lila
F6	8,9	2,6	2,1	schwarz
F7	6,7	1,5	2,2	blau
F8	4,1	0,9	2,4	rosa

Tabelle 3.1 Rheologische Eigenschaften der verwendeten Testfluide. Es sind die Nullviskosität η_0 , die charakteristische Relaxationszeit τ_{rheo} und der Fitparameter m_{rheo} aufgeführt. m_{rheo} wurde aus dem Fit eines Carreaumodells auf die Rheometerdaten erhalten und beschreibt das scherverdünnende Verhalten der Fluide bei hohen Scherraten.

Der Mikrofluidikchip besteht aus Polydimethylsiloxan (PDMS, Dow Corning, World Precision Instruments) und wurde in Softlithographie nach dem Standardverfahren von Duffy u. a. (1998) hergestellt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eine Spritzenpumpe (SP210IWZ, World Precision Instruments) wurde verwendet um einen Fluss mit konstantem Volumenstrom zu gewährleisten. Da Luftbläschen innerhalb des Kanalsystems den Fluss trotzdem erheblich beeinflussen können, wurde zusätzlich der Druckabfall über den Kanal mit einem Drucksensor (24PC02K0xxA, Sensortech-nics) gemessen.

Videos wurden an verschiedenen Positionen entlang des Kanals mit einer Andor Neo sCMOS oder Hamamatsu Orca Flash 4.0 Kamera aufgenommen. Testweise wurden auch Hellfeldaufnahmen mit einer Phantom V5 Highspeedkamera aufgezeichnet. Aufgrund der schwierigen PIV Analyse der Hellfeldaufnahmen, wurden die damit erhaltenen Ergebnisse nicht in die Auswertung mit aufgenommen.

Die Mikrofluidikexperimente wurden auf einem Zeiss Axiovert 100 TV Mikroskop durchgeführt. Als Objektiv kam ein 63-fach Long-Distance-Objektiv mit Numerischer Apertur $NA = 0,75$ (Zeiss) zum Einsatz. Daraus ergibt sich eine optische Schärfentiefe von ca. $6 \mu\text{m}$ (Kleßinger, 2008). Dieses Objektiv wurde verwendet, da es einerseits eine genügend kleine Schärfentiefe bietet, um Filmaufnahmen von Markerkugeln einzelner Geschwindigkeitsschichten zu ermöglichen. Gleichzeitig ist der Arbeitsabstand des Objektivs groß genug, so dass vor jedem Video sowohl der Boden als auch die Decke des Kanals an der jeweiligen Position bestimmt werden konnten, um anschließend für die Filmaufnahme die Fokusebene in die vertikale Mitte des Kanals zu setzen. Die Größe des Aufnahmebereichs mit den verwendeten Kameras beträgt in Kombination mit diesem Objektiv circa $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

Die Flussraten in den Mikrofluidikkanälen sind im Bereich $1 \mu\text{L}/\text{min}$. Um höhere Weissenbergzahlen zu erreichen wurden schnellere Flussraten mit dementsprechend höheren Drücken angelegt. Diese hatten eine leichte Deformation der Mikrofluidikkanäle um bis zu $2 \mu\text{m}$ zur Folge. Da die einzelnen Messungen bei konstanten Flussraten und Drücken erfolgten, können diese Deformationen vernachlässigt werden.

Der Mikrofluidikkanal wurde auf einen elektrischen Mikroskoptisch (Max 203, Thorlabs) befestigt. Dieser Tisch hat eine Positioniergenauigkeit von $5 \mu\text{m}$. Um zeitabhängige Messartefakte, wie z.B. Drift oder ein Aufheizen des Kanals aus den Messungen zu eliminieren, wurden die verschiedenen Messpositionen nicht unidirektional abgefahren. Die erste Messposition bei $x \approx 0 \mu\text{m}$ wurde so gewählt, dass die Ecken der Verengung des Mikrofluidikkanals gerade nicht mehr im Sehfeld sichtbar waren (vgl. Abbildung 4.1).

Das Particle Tracking der Kugeln wurde mit OpenBox (Schilling u. a., 2004) durchgeführt, die PIV Analyse der Videos (Williams u. a., 2010) wurde mithilfe eines selbst erstellten Matlab-Skripts (Kleßinger, 2008) durchgeführt. Dieses erlaubt die Anwendung eines Helligkeitsfilters, wodurch die Schärfentiefe auf ca. $3 \mu\text{m}$ reduziert werden konnte. Weiterhin kann ein Filter angewendet werden, welcher Aggregate der Markerkugeln aus den Einzelbildern filtert, da diese die Auswertung verfälschen können. Für jedes einzelne Flussprofil wurden die Korrelationen von 1000 bis 3000 Bildpaaren be-

rechnet.

3.2 Variation der Relaxationszeiten der Fluide

Zur Untersuchung der Abhängigkeiten der Flussprofilrelaxationen wurden Messungen an Fluiden mit unterschiedlichen charakteristischen Relaxationszeiten durchgeführt.

Die Relaxationszeit der Polymerlösungen steigt wie in Gleichung (2.4) abgegebene linear mit der Lösungsmittelviskosität. Sie dementsprechend durch eine Anpassung der Lösungsmittelviskosität verändert werden.

Die Lösungsmittelviskosität und damit die charakteristischen Relaxationszeiten der Fluide wurden mit unterschiedlichen Anteilen an Glycerin im Lösungsmittel (0 % bis 50 %) variiert. Die Endkonzentration an Polyacrylamid betrug immer 2 % (w/v).

Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass aufgrund der unterschiedlichen Anteile an Wasser und Glycerin im Lösungsmittel auch die Güte des Lösungsmittel variiert. Dadurch ändert sich der Exponent ν in Gleichung (2.4) (Rubinstein u. Colby, 2003).

3.3 Eigenschaften der verwendeten Polymere

Messungen wurden an Polyacrylamid-Polymerlösungen (PAA) durchgeführt. Die Masse der einzelnen Polymermoleküle beträgt 5–6 MDa. Damit lässt sich die Anzahl an Monomeren pro Molekül zu 7×10^4 berechnen. Die Korrelationslänge beträgt ca. 5 Monomere (Larson, 1999). Damit lässt sich der Gyrationradius R_g unter Berücksichtigung der atomaren Struktur der Monomere zu (Larson, 1999)

$$R_g = 7 \times 10^{-8} \text{ m} \quad (3.1)$$

abschätzen. Wie in Kleßinger (2008) berechnet, liegt die in dieser Arbeit verwendete Konzentration der Polymerlösung von 2 % damit leicht über der Überlappungskonzentration.

Messungen der Viskosität verschiedener Polymerkonzentrationen bei Scherraten $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ zeigen, dass die Überlappungskonzentration der PAA-Lösungen bei ca. 0,4 % liegt (Wunderlich, 2012). Sie bestätigen somit die berechnete Überlappung.

3.4 Aktin Filamente

Aktin Filamente eignen sich gut zur Visualisierung des Flussverhaltens von Polymeren (Harasim u. a., 2013).

Aufgrund ihrer hohen Steifigkeit sind die Relaxationszeiten im Bereich von 100 s. Weiterhin erlaubt ihre Größe von $\mathcal{O}(10 \mu\text{m})$ eine gute Beobachtung des Einzelpolymerverhaltens in Mikrofluidikkanälen. Im Gegensatz zu den für die Flussprofilmessung

verwendeten PAA-Polymeren handelt es sich bei Aktinfilamenten allerdings um semi-flexible Polymere.

Die Herstellung und Fluoreszenzmarkierung der Aktin Filamente erfolgte nach dem in Harasim u. a. (2013) beschriebenen Standardverfahren.

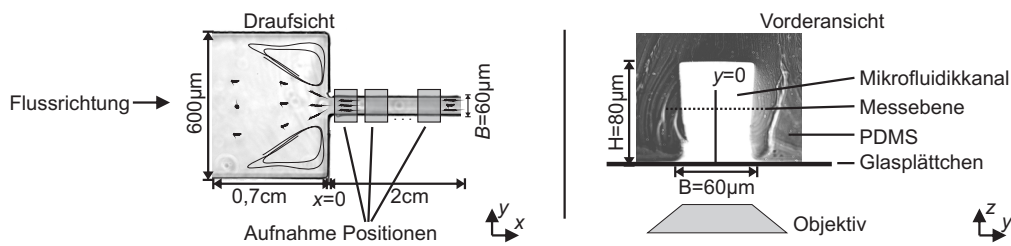


Abbildung 4.1 **Skizze und Abbildung des Mikrofluidikkanals und des Koordinatensystems:** In der Draufsicht ist eine Photographie des Kanals dargestellt. Man erkennt die Genauigkeit der Kanalgeometrie. Weiterhin ist das Verhalten der Polymere und die Bildung von Wirbeln skizziert. In der Seitenansicht ist ein Schnitt des Kanals hinter der Engstelle abgebildet.

4 Polymerrelaxation im Scherfluss nach einer Verjüngung

In mehreren Arbeiten wurde bereits die Relaxation von Polymeren gemessen, welche einem vorangegangenen Elongationsfluss ausgesetzt wurden (Doyle u. a., 1998). Des Weiteren gibt es Messungen, in denen das Verhalten einzelner Polymere im Elongationsfluss (Perkins, 1997; Smith, 1998) oder Scherfluss (Steinhauser u. a., 2012; Harasim u. a., 2013) gemessen wurde. Der komplexere Fall, in dem die Relaxation einer Polymerflüssigkeit im Scherfluss nach einer Phase der Elongation bestimmt wird, wurde bis jetzt noch nicht betrachtet. Dieser Fall ist insbesondere deshalb interessant, da Rodd u. a. (2010) feststellten, dass das Strömungsprofil einer Polymerflüssigkeit flussaufwärts einer Engstelle durch die Länge der Engstelle beeinflusst werden kann.

Um das Flussverhalten einer Polymerlösung innerhalb einer Engstelle nach einem Elongationsfluss zu untersuchen, wurden Mikrofluidikkanäle hergestellt, in denen sich eine rechteckige Verjüngung befindet. Untersucht wurde das Relaxationsverhalten von Fluiden anhand der Flussprofile, welche stromabwärts der Verjüngung gemessen wurden.

Die Kanäle wurden aus PDMS nach dem Standardprotokoll von Duffy u. a. (1998) hergestellt. Sie haben eine durchgängige Höhe von 80 µm. Die Breite stromaufwärts der Verjüngung betrug 400 µm oder 600 µm. Der dünne Kanalteil stromabwärts der Verjüngung hat bei allen Kanälen eine Breite von 60 µm. Das Verjüngungsverhältnis beträgt

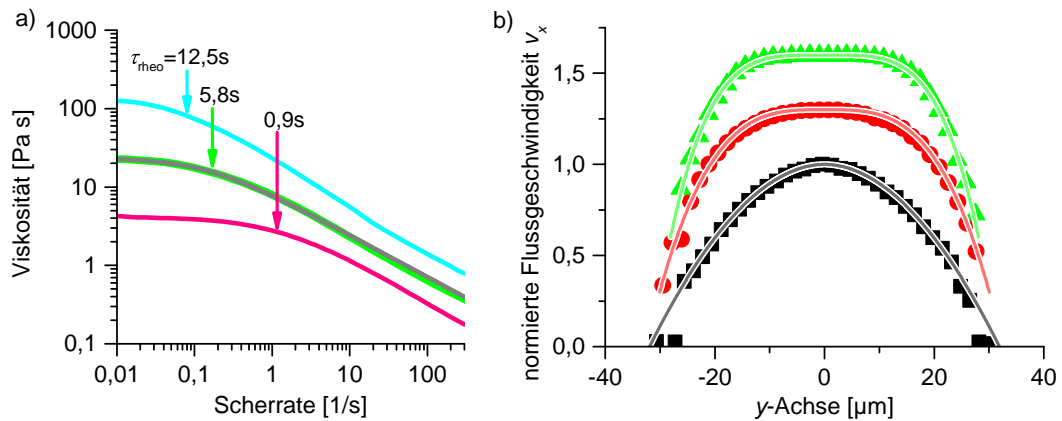


Abbildung 4.2 **Viskositätsverlauf der Polymerlösungen und Flussprofile:** In a) sind die Verläufe der Scherviskositäten für die Fluide F2, F3 und F8 (siehe Tabelle 3.1) dargestellt. Die Messungen wurden in einem Rheometer mit Kegel-Platte-Geometrie durchgeführt. Das scherverdünnende Verhalten der Fluide wird am besten durch ein modifiziertes Carreau-Modell (Bruus, 2009) beschrieben. Die graue Linie zeigt den Fit dieses Modells auf die Daten des Fluids F3. Die für alle verwendeten Fluide berechneten Fitparameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. b) zeigt Flussprofile der Lösung F3 bei $Wi = 290$ bei verschiedenen Abständen x von der Verjüngung ($x = 10\mu\text{m}$: schwarz, $x = 0,6\text{mm}$: rot, $x = 18\text{mm}$: grün). Um die Flussprofile besser darzustellen, wurden sie auf ihre jeweilige maximale Flussgeschwindigkeit normiert und auf der Ordinate verschoben. Jedes Flussprofil wurde mit Gleichung (2.9) gefittet. Daraus wurden folgende Parameter m bestimmt: $m = 0,94$ (schwarz), $2,3$ (rot) und $3,0$ (grün).

somit 10:1 bzw. 7:1. Da sich die Ergebnisse der beiden Geometrien nicht unterscheiden, sind sie nicht getrennt aufgeführt. Eine Mikroskopaufnahme eines der verwendeten Kanäle ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

Zur Analyse der Relaxation der Polymere nach dem Passieren der Verjüngung wurden die Probenlösungen mit fluoreszierenden Mikrokugeln versetzt. Der Fluss wurde mit Video-Mikroskopie an verschiedenen Stellen entlang des verjüngten Kanalteils aufgenommen. Aus diesen Videos wurde mittels PIV das Strömungsprofil an den einzelnen Aufnahmepositionen und damit das Relaxationsverhalten des jeweiligen Fluids bestimmt.

Die Konzentration der Polymere in den Lösungen liegt mit 2 % (w/v) knapp oberhalb der Überlappkonzentration von 0,4 % (siehe 3.3). Die Lösungen sind dementsprechend halbverdünnt. Alle verwendeten Fluide und ihre rheologischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Aufgrund der hohen Polymerkonzentration zeigen alle verwendeten Lösungen ein stark scherverdünnendes Verhalten bei hohen Scherraten (siehe Abschnitt 2.5). Die gemessene scherratenabhängige Viskosität der Fluide F2, F3 und F8 ist

in Abbildung 4.2 gezeigt.

Um Alterungseffekte zu berücksichtigen, wurden Proben der Lösungen (mit Markerkugeln) gleichzeitig im Rheometer und im Mikrofluidikkanal gemessen. Alterungseffekte können aufgrund von Lösungsmittelverdunstung oder voranschreitender Polymerisation auftreten und wurden auf einer Zeitskala von Monaten auch in den Messungen sichtbar. Weiterhin wurden stichprobenartig Messungen an Proben nach Durchfluss des Kanals im Rheometer gemessen, um sicherzustellen, dass das Mikrofluidikexperiment keinen Einfluss auf die Rheologie der Fluide hat. Messungen der Polymerlösungen ohne Markerkugeln zeigten, dass diese ebenfalls keinen Einfluss auf die Rheologie der Flüssigkeiten haben.

Generell zeigen viele Polymerfluide scherverdünnendes Verhalten (Larson, 1999). Bei verdünnten Polymerlösungen ist dieses allerdings meist sehr schwach ausgebildet, so dass eine Abweichung des Flussprofils von dem einer newtonschen Flüssigkeit nur schwierig gemessen werden kann. Bei Polymerschmelzen werden hingegen oft hohe Temperaturen benötigt, um eine flüssige Phase zu erreichen. Halbverdünnte Polymerlösungen hingegen zeigen eine starke Scherverdünnung bei Raumtemperatur und sind dadurch leicht handhabbar. Dementsprechend wurden solche Lösungen in dieser Arbeit verwendet.

4.1 Analyse der Flussprofile

Die starke Scherverdünnung bedingt eine Abweichung des Fließgleichgewichtsflussprofils der Polymerlösungen von dem einer newtonschen Flüssigkeit in einer identischen Geometrie. In einem Kanal ist die Scherrate an der Wand am höchsten, weshalb hier die Viskosität einer scherverdünnenden Flüssigkeit niedriger ist als in der Mitte des Kanals. Dadurch stellt sich bei einem solchen nicht-newtonschen Fluid an den Kanalwänden ein höherer Geschwindigkeitsgradient ein als bei einem newtonschen Fluid. Weiterhin ist das Flussprofil einer scherverdünnenden Flüssigkeit in der Mitte eines Kanals stärker abgeflacht als bei einem newtonschen Fluid. Das Flussprofil der Polymerlösungen lässt sich durch

$$v_x(y) = -(a|y|)^{m+1} + c_f \quad (4.1)$$

beschreiben (siehe Gleichung (2.9)).

Aus der Auswertung der Messungen des Flussprofils einer newtonschen Flüssigkeit erhält man eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert von $m \approx m_{\text{theo}} = 1$ (Kleßinger, 2008). Das Flussprofil einer scherverdünnenden Flüssigkeit (F3) weist im Fließgleichgewicht (d.h. weit entfernt von Stellen an denen Veränderungen der Kanalgeometrien auftreten) einen Exponenten von $m = 2,8 \pm 0,1$ auf (siehe Abbildung 4.3). Dies stimmt gut mit dem in der verwendeten quaderförmigen Kanalstruktur erwarteten Exponenten von $m = 2,6$ überein (siehe Abschnitt 2.6).

4.2 Fitten der Flussprofile

Die Flussprofile wurden in Matlab mit Gleichung (2.9) gefittet. Um ein gutes Ergebnis zu erhalten, ist es wichtig, dass die Geschwindigkeitsmesspunkte am Rand sehr genau bestimmt werden. Aufgrund der rauen Kanalwände blieben teilweise Markerkugeln an den Wänden kleben. Diese Kugeln sind in den Videos sichtbar und beeinflussen die PIV Auswertung (siehe 2.10), wodurch die Geschwindigkeitsmesswerte an den Rändern verfälscht werden können. Um eine weitere Verfälschung der Auswertung zu vermeiden, wurden für die Fits nur Messwerte mit $v > \varepsilon \cdot c_M$ verwendet, wobei v die gemessenen Geschwindigkeitswerte und c_M die maximal gemessene Flussgeschwindigkeit des zu fittenden Profils ist. Sofern nicht anders angegeben, wurde zur Vereinfachung des Fittens $\varepsilon = 0,7$ verwendet. Weiterhin wurden nur Messpunkte mit genügend hohen Korrelationswerten für die Flussprofilfits verwendet.

Für die Auswertungen des Druckabfalls und der transienten Viskosität in den Abschnitten 4.6 und 4.7 wurden nur Videos verwendet, an denen sich keine Kugeln an den Wänden angelagert haben. Dementsprechend konnte hier $\varepsilon = 0,2$ verwendet werden.

Die Veränderung von ε führt nur zu einer kleinen Veränderung der erhaltenen Flussprofilparameter von $\pm 10\%$.

Bei genauer Betrachtung der Flussprofile erkennt man, dass die aus den Fits erhaltenen Flussprofilparameter vom gewählten Fitbereich abhängen. Bei größerem ε erhält man tendenziell kleinere Werte für m . Eine leichte Abweichung ist auch zu erwarten, da die Relaxation in der Mitte des Kanals bei niedrigen Scherraten anders stattfinden wird als am Rand. Allerdings sind die gemessenen Flussprofile nicht genau genug, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, wenn jeweils nur einzelne Teile der Profile ausgewertet wurden. Aufgrund des newtonschen Bereichs der Viskositätsverläufe würde man bei niedrigen Scherraten auch einen parabolischen Bereich in der Mitte des Flussprofils erwarten.

4.3 Berücksichtigung der 3D Kanalgeometrie

Der Einfluss der quaderförmigen Geometrie auf das Flussprofil wurde bereits in Kleßinger (2008) untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass das Flussprofil einer scher verdünnenden Flüssigkeit in einem endlich hohen Kanal stark von dem einer newtonschen Flüssigkeit abweicht. Dies betrifft nicht nur das Flussprofil entlang der kürzeren Querschnittsachse, welches an den Kanalwänden steiler und in der Kanalmitte flacher wird, sondern auch das Profil entlang der längeren Querschnittsachse. Dieses wird bei einer scher verdünnenden Flüssigkeit in der Mitte des Kanals runder als das Profil einer newtonschen Flüssigkeit.

Um den Einfluss der endlich hohen Kanalwände zu berücksichtigen, wurden numerische Berechnungen mit dem in den Experimenten verwendeten Kanalquerschnitt durch-

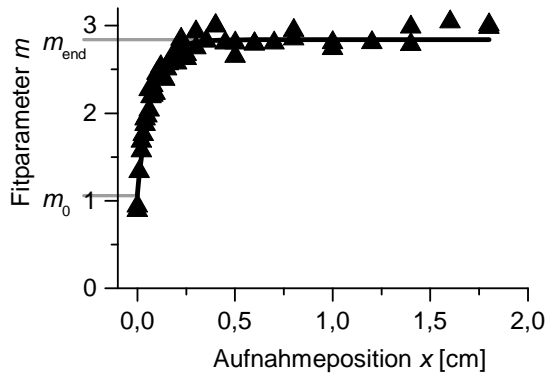


Abbildung 4.3 **Abhängigkeit der Flussprofile von der Aufnahmeposition:** Der Flussprofilparameter m , welcher aus den Fits von Gleichung (2.9) auf die gemessenen Flussprofile erhalten wird, wächst mit zunehmendem Abstand von der Verjüngung. Die Entwicklung von m entlang des Kanals von m_0 direkt an der Verjüngung bis zum Endwert m_{end} lässt sich am besten mit einer einfachen Exponentialfunktion mit einer Anstiegslänge l_{ss} beschreiben (siehe Gleichung 4.3). Fitet man diese Funktion auf die dargestellten Messwerte, erhält man für die hier gezeigte Messung $m_0 = 1,1$, $m_{\text{end}} = 2,8$, $l_{\text{ss}} = 0,071$ cm (schwarze Linie)

geführt. Als Fluidmodell wurden Powerlaw-Fluide (siehe Abschnitt 2.5) mit verschiedenen Exponenten verwendet. Man erhält hieraus für einen Kanalquerschnitt $\alpha = 0,75$:

$$m = -0,24 + 1,32 \cdot m_{\text{theo}} \quad (4.2)$$

Dieser Unterschied wurde bei den Vergleichen des gemessenen m mit m_{theo} berücksichtigt.

4.4 Entwicklung des Flussprofils nach der Engstelle

Betrachtet man nun die Flussprofile einer Polymerlösung knapp hinter einer Engstelle in einem Mikrofluidikkanal, so stellt man fest, dass diese vom Fließgleichgewichtsflussprofil signifikant abweichen. Allerdings lassen sich diese Flussprofile immer noch sehr gut durch Gleichung (4.1) beschreiben. Abbildung 4.3 zeigt die an den verschiedenen Videoaufnahmepositionen gemessenen Flussprofilparameter m entlang des dünnen Kanalteils für das Fluid F3. Die Flussgeschwindigkeit wurde hier so eingestellt, dass $Wi = 290$.

Direkt hinter der Verjüngung bei $x = 0$ mm wird ein parabolisches Flussprofil mit $m = 1$ gemessen. An den Messpositionen von $0 \text{ mm} < x < 2 \text{ mm}$ zeigt der Flussprofilparameter m einen steilen Anstieg mit zunehmendem Abstand von der Verjüngung, welchem ein leichter Anstieg bis zu $x = 4$ mm folgt. Hier wird ein Endwert von $m = 2,8$ erreicht. Die Änderung von $m = 1$ zu $m = 2,8$ erfolgt aufgrund einer Verbreiterung des Flussprofils zu den Kanalwänden hin. Aufgrund der konstanten Durchflussmenge sinkt gleichzeitig die maximale Flussgeschwindigkeit mit zunehmendem Abstand von der Engstelle um bis zu 15 %, was ebenfalls in den Messungen beobachtet wird (siehe Abschnitt 4.5). Der

Endwert von m bleibt bis zum Ende des Kanals bei $x = 20$ mm unverändert und entspricht dem Wert, den man unter Berücksichtigung der Kanalgeometrie (siehe Gleichung 4.2) auch aus den Rheometermessungen erwartet. Der Verlauf der Änderung der Flussprofile ist bei allen in dieser Arbeit betrachteten Flüssigkeiten ähnlich.

Um die Relaxation des Fluids stromabwärts einer Engstelle zu untersuchen, wurden Videos der Strömung eines Fluids bei konstanter Flussrate an mehreren Stellen des Kanals aufgenommen. Die erhaltene Entwicklung wurde mit folgender Formel gefittet:

$$m(x) = m_0 + (1 - e^{-x/l_{ss}})(m_{\text{end}} - m_0) \quad (4.3)$$

Hier bedeutet $m_0 = m(x = 0)$ und m_{end} entspricht dem stationären Wert von m . l_{ss} gibt eine Abklinglänge der Exponentialfunktion an. Diese einfach abklingende Exponentialfunktion ist die einfachste Funktion, mit welcher die Daten genau reproduziert werden können. Daher wird die Relaxation vermutlich von einem einzelnen Prozess dominiert.

4.5 Veränderung der maximalen Flussgeschwindigkeit während der Relaxation

Verändert sich das Flussprofil beim Durchströmen eines Kanals mit konstanter Querschnittsfläche, so muss sich die maximale Flussgeschwindigkeit einer inkompressiblen Flüssigkeit ebenfalls ändern, um einen konstanten Volumenfluss zu gewährleisten. Die Änderung der maximalen Flussgeschwindigkeit wurde in mehreren Arbeiten zur Messung der hydrodynamischen Einströmlänge in Kanälen zur Charakterisierung der Flussfelder verwendet (Ahmad u. Hassan, 2010). In diesem Abschnitt wird die Veränderung der maximalen Flussgeschwindigkeit während der Relaxation der Flussprofile betrachtet.

Für unendlich hohe Kanäle kann die Änderung der maximalen Flussgeschwindigkeit c_f für Flussprofile, welche Gleichung (4.1) folgen, analytisch berechnet werden. Integriert man Gleichung (4.1) so erhält man die Durchflussmenge pro Höheneinheit des Kanals Q :

$$Q = \frac{2}{a} c_f^{\frac{m+2}{m+1}} \left(1 - \frac{1}{m+2}\right)$$

Ändert sich der Querschnitt des Kanals nicht, so bleibt der Durchfluss Q konstant und man erhält

$$c_{f2} = c_{f1} \frac{m_1 + 1}{m_2 + 1} \frac{m_2 + 2}{m_1 + 2}$$

Selbst bei einer extremen Änderung von $m_1 = 1$ zu $m_2 = 4$, beträgt die Änderung der maximalen Flussgeschwindigkeit nur

$$\frac{c_{f2}}{c_{f1}} = 0,8$$

Da die Kanalgeometrien auch innerhalb des dünnen Kanalteils herstellungsbedingt leicht variieren und auch bei der Flussgeschwindigkeit leichte zeitliche Schwankungen nicht gänzlich auszuschließen waren, ist die Änderung Δc_f als Maß für die Relaxation zu ungenau. Sie wird deshalb in dieser Arbeit nicht zur Auswertung der Flussprofilrelaxation verwendet.

4.6 Berechnung des ortsabhängigen Druckabfalls

Aus den erhaltenen Flussprofilen kann in Kombination mit den stationären Viskositätsmessdaten der ortsabhängige Druckabfall hinter der Kanalverjüngung berechnet werden.

Hierzu wird angenommen, dass die Beiträge zum Spannungstensor, welche aufgrund elastischer Effekte auftreten, klein sind im Vergleich zu den viskosen Beiträgen. Weiterhin wird angenommen, dass sich die Fluidelemente nahe den Kanalwänden in einem stationären Zustand befinden. Diese Annahme ergibt sich aus den Flussbedingungen an den Kanalwänden: Da die effektive Scherrate immer so gewählt wird, dass $Wi \gg 1$, dominiert hier der Scherfluss die Polymerrelaxation. Polymere nahe den Kanalwänden sind der höchsten Scherrate ausgesetzt und erreichen deshalb als erstes einen Fließgleichgewichtszustand (Takahashi u. a., 1987). Gleichzeitig ist die Flussgeschwindigkeit an den Kanalwänden am niedrigsten. Deshalb haben Polymere nahe den Wänden am meisten Zeit, um von der Verjüngung zu einer bestimmten Messposition zu fließen. Man kann dies auch quantitativ berechnen, indem man das Verhältnis κ der für die Polymerrelaxation wichtigen Zeitskalen betrachtet:

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{t_{\text{flow}}}{t_{\text{fluid}}} = \frac{\frac{x+d/2}{v(y)}}{\frac{1}{\dot{\gamma}_w}} \\ &= (x+d/2) \frac{\dot{\gamma}(y)}{v(y)}\end{aligned}$$

Hierbei ist t_{flow} die Zeit, die ein Fluidelement benötigt um von der Verjüngung bis zur jeweiligen Messposition zu fließen, $t_{\text{fluid}} = 1/\dot{\gamma}_w$ die Zeitskala, welche einem Fluidelement aufgrund des Scherflusses aufgeprägt wird, $\dot{\gamma}_w$ die an der Wand anliegende Scherrate und d die Breite des Aufnahmebereichs eines Videos ($\mathcal{O}(100\mu\text{m})$).

Mit

$$y = \beta \cdot \frac{B}{2}$$

wobei β den relative Abstand von der Kanalmitte angibt, gilt

$$v(y) = c(1 - \beta^{m+1})$$

$$\dot{\gamma}_w = (m+1)\beta^m \frac{c}{B/2}$$

und damit folgt

$$\kappa = 2(m+1) \left(\frac{x+d/2}{B} \right) \frac{\beta^m}{(1-\beta^{m+1})}$$

Für Fluidelemente nahe den Kanalwänden erhält man für die hier betrachtete Geometrie $\kappa \gg 1$ an allen Messpositionen x . Dies bedeutet, dass die Polymere wesentlich länger geflossen sind, als die durch den Scherfluss aufgeprägte Zeitskala ist. Dies rechtfertigt die Annahme, dass die Fluidelemente nahe der Kanalwand schon bei der ersten Messposition bei $x \approx 0$ mm einen stationären Zustand erreicht haben.

Somit kann der Druckabfall aus dem Zusammenhang zwischen der Reibungsspannung $\sigma_{xy}(y)$ und der Scherrate $\dot{\gamma}(y)$ berechnet werden:

$$\sigma'_{xy}(\zeta) = \eta(\dot{\gamma}(\zeta)) \cdot \dot{\gamma}(\zeta)$$

(siehe auch Gleichung 2.12). Die Impulserhaltung lautet (Larson, 1999)

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial \sigma'_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma'_{xy}}{\partial y}$$

Berücksichtigt man nun noch, dass

$$\frac{\partial \sigma'_{xx}}{\partial x} \ll \frac{\partial \sigma'_{xy}}{\partial y}$$

sein muss, da man in x -Richtung nur über große Längenskalen Veränderungen der Flussprofile misst und $\partial_y \sigma'_{xy} = \text{const.}$ (Gleichung (2.10)), so kann man den Druckabfall mit

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial \sigma'_{xy}}{\partial y} \Big|_{y_{\text{wall}}}$$

berechnen. Unter Berücksichtigung der aus den Flussprofilen erhaltenen Parameter (siehe Abschnitt 2.9), ergibt sich die Berechnung zu

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta_0 \frac{m}{m_{\text{rheo}}} \left(a^2 (m+1) m_{\text{rheo}} c_f^{\frac{m-1}{m+1}} + \dot{\gamma}_c^{1-\frac{1}{m_{\text{rheo}}}} a^{1+\frac{1}{m_{\text{rheo}}}} (m+1)^{\frac{1}{m_{\text{rheo}}}} c_f^{\frac{m-m_{\text{rheo}}}{(m+1)m_{\text{rheo}}}} \right)$$

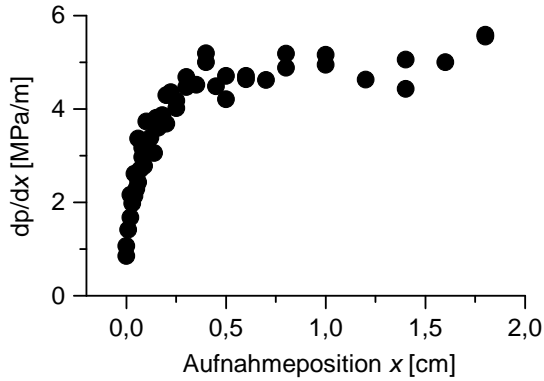


Abbildung 4.4 Ortsabhängiger Druckabfall hinter einer Verjüngung: dp/dx kann aus den gemessenen Flussprofilen und den makrorheologischen Messungen berechnet werden. Der Druckabfall steigt mit wachsendem Abstand von der Verjüngung bis er einen Endwert von ca. 5 MPa/m bei $x = 4$ cm erreicht. Der gesamte Druckabfall über den Kanal, der sich durch Integration der berechneten Einzelwerte ergibt, entspricht dem am Drucksensor gemessenen Wert.

In Abbildung 4.4 ist der aus den Flussprofilen berechnete Druckabfall an verschiedenen Positionen entlang des Kanals dargestellt. Direkt hinter der Verjüngung ist der Druckabfall am niedrigsten. Fittet man die erhaltenen Daten mit einer einfachen Exponentialfunktion, so erhält man einen Druckabfall von 1×10^6 Pa/m an der Verjüngung, welcher mit einer typischen Länge von ca. 1 mm ansteigt. Ein stationärer Wert von 5×10^6 Pa/m wird nach ca. 4 mm erreicht. Integriert man diesen Wert über die gesamte Länge des Kanals, so erhält man für die hier dargestellte Messung einen Wert für den Druckabfall, welcher gut mit dem am Druckmesser (siehe Abschnitt 3.1) gemessenen Wert übereinstimmt. Man erwartet dies auch, da der sehr dünne Kanalteil stromabwärts der Verjüngung am meisten zum Druckabfall über den Mikrofluidikchip beiträgt.

4.7 Lokale, transiente Viskosität während der Relaxation

Aus dem Druckabfall entlang dem Kanal und den gemessenen Flussprofilen kann man mithilfe von Gleichung (2.12) die transienten Viskositäten η^+ der Polymerlösung nach der Verjüngung berechnen (siehe Abbildung 4.5):

$$\eta^+(x_i, y) = \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{|y|}{\dot{\gamma}(y)} \quad (4.4)$$

$$= a^{1-m} c_f^{\frac{m-1}{m+1}} \eta_0 m \left| (h+1)^{\frac{1}{m_{\text{theo}}}-1} + h \left(\frac{1}{m_{\text{theo}}} - 1 \right) (h+1)^{\frac{1}{m_{\text{theo}}}-2} \right| |y|^{1-m} \quad (4.5)$$

mit

$$h = \frac{1}{\dot{\gamma}_c} a c_f^{\frac{m}{m+1}} (m+1)$$

$$a = a(x_i), \quad c_f = c_f(x_i), \quad m = m(x_i)$$

x_i : Messposition

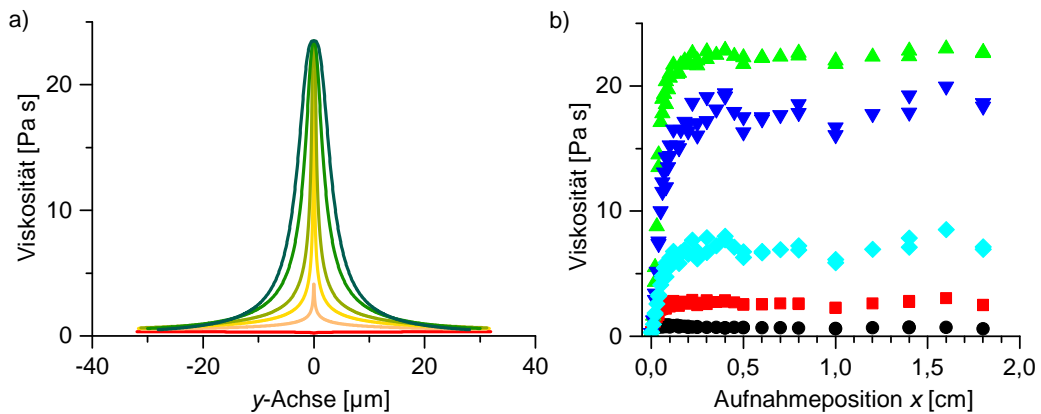


Abbildung 4.5 **Lokale Viskositäten an verschiedenen Messpositionen:** In a) sind die aus den einzelnen Flussprofilen berechneten lokalen Viskositäten dargestellt. Von rot nach grün variieren die Aufnahmepositionen: $x = 10\ \mu\text{m}$, $0,1\ \text{mm}$, $0,2\ \text{mm}$, $0,3\ \text{mm}$, $0,6\ \text{mm}$, $18\ \text{mm}$. Abbildung b) zeigt die Entwicklung der Viskosität entlang des Kanals bei verschiedenen Abständen von der Kanalmitte (grün: $y = 1\ \mu\text{m}$, blau: $y = 2\ \mu\text{m}$, cyan: $y = 5\ \mu\text{m}$, rot: $y = 10\ \mu\text{m}$, schwarz: $y = 25\ \mu\text{m}$). Nahe der Kanalmitte bei $y \approx 0$ steigt die lokale Viskosität mit zunehmendem Abstand von der Verjüngung, da die anfangs elongierten Polymere relaxieren und dabei Energie dissipieren.

In der Mitte des Kanals, wo die Scherraten gegen Null gehen, erhält man mit Gleichung (4.5) unphysikalische Werte ($\eta \rightarrow \infty$). Die in Abbildung 4.5a gezeigten Werte sind deshalb auf die Viskositätswerte, welche bei der jeweiligen Scherrate aus der Rheometermessung erhalten wurden, begrenzt.

Man sieht, dass die in Abbildung 4.5a gezeigten Viskositäten direkt hinter der Verjüngung bei $x \approx 10\ \mu\text{m}$ wesentlich niedriger sind als an den Messpositionen, welche weiter entfernt von der Verjüngung sind. Da direkt hinter der Verjüngung außerdem ein parabolisches Flussprofil gemessen wird, sind hier die transienten Viskositäten in y -Richtung konstant. Mit zunehmendem Abstand von der Verjüngung wird eine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate, aufgrund des scherverdünnenden Charakters der Fluide, deutlich.

Die Berechnung der transienten Viskosität mit Gleichung 4.5 lässt auch eine Betrachtung des Viskositätsverlaufs entlang des dünnen Kanalteils zu. Abbildung 4.5b zeigt den Verlauf der transienten Viskositäten entlang der Flussrichtung für verschiedene Abstände y von der Kanalmitte ($y = 0\ \mu\text{m}$). In der Nähe der Kanalmitte bei $y = 1\ \mu\text{m}$ sieht man einen steilen Anstieg der Viskosität, welcher bei $x \approx 4\ \text{mm}$ einen Endwert erreicht. Der Endwert entspricht der (newtonschen) Viskosität des Fluids bei sehr kleinen Scherraten. An den Kanalwänden fällt die Viskosität mit zunehmendem Abstand von der Verjüngung leicht ab. Der Grund hierfür findet sich in den sich verändernden Flussprofilen

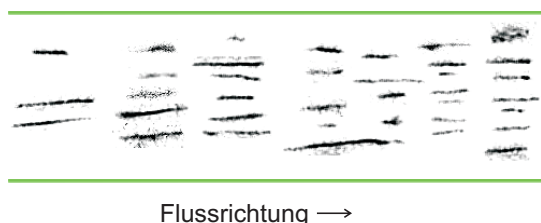


Abbildung 4.6 **Konformation der Aktin Filamente direkt hinter der Verjüngung:** Zur besseren Darstellung sind die Bildausschnitte der Filamente entlang der Flussrichtung verschoben und die Helligkeitswerte invertiert. Die Kanalwände sind in grün dargestellt. Die Ausschnitte zeigen alle Filamente eines Videos direkt nachdem sie $x = 20\mu\text{m}$ vollständig passiert haben. Man erkennt, dass an dieser Position alle Filamente gestreckt sind.

entlang der Flussrichtung. Während das Flussprofil in der Kanalmitte abflacht, erhöht sich, aufgrund des konstanten Volumenflusses die Scherrate an den Kanalwänden. Da die Fluidelemente an den Kanalwänden sehr langsam fließen und sich deshalb immer in einem stationären Zustand befinden, erniedrigt sich ihre Viskosität mit zunehmendem Abstand von der Verjüngung.

4.8 Visualisierung der Relaxation einzelner Polymere

Um das Verhalten der Polymerlösungen stromabwärts der Verjüngung besser zu verstehen, wurde eine halbverdünnte Aktinlösung in der 10:1 Geometrie untersucht. Aufgrund der langen Persistenzlänge l_p der Aktinfilamente von (Le Goff u. a., 2002) $\mathcal{O}(10\mu\text{m})$ und einer Konturlänge l_c von $10\mu\text{m}$ bis $25\mu\text{m}$, ist es möglich mit einer solchen Lösung das Verhalten einzelner Polymere zu visualisieren. Die Konzentration c der Aktin Filamente wurde so gewählt, dass c/c^* (c^* : Überlappkonzentration) dem Wert der PAA Lösungen entsprach. Die Relaxationszeit τ_t der Filamente beträgt $\tau_t > 100\text{s}$ (Harasim, 2013). Im Gegensatz zu den PAA-Polymeren der vorangegangenen Experimente, handelt es sich bei den Aktinpolymeren, aufgrund von $\mathcal{O}(l_c) = \mathcal{O}(l_p)$, um semi-flexible Polymere.

Um die Aktinfilamente, deren Durchmesser nur ca. 7 nm (Le Goff u. a., 2002) beträgt, visualisieren zu können, wurde ein Teil der Filamente mit einem Farbstoff fluoreszenzmarkiert (siehe Abschnitt 3.4). Die effektive Scherrate beträgt bei diesen Messungen $\dot{\gamma}_{\text{eff}} = 5\text{ Hz}$, die Weissenbergzahl aufgrund der langen Relaxationszeit τ_t der Aktinfilamente $Wi > 500$ (siehe 3.4).

In Abbildung 4.6 sind 37 verschiedene Aktinpolymere direkt hinter der Verjüngung abgebildet. Man sieht, dass alle Polymere direkt nach der Verjüngung, unabhängig von ihrem Abstand y von der Kanalmitte, in Flussrichtung x gestreckt sind.

Folgt man nun den einzelnen Polymeren bei ihrem Fluss, so erkennt man, dass insbesondere Polymere nahe den Kanalwänden eine Tumblingbewegung (Harasim u. a.,

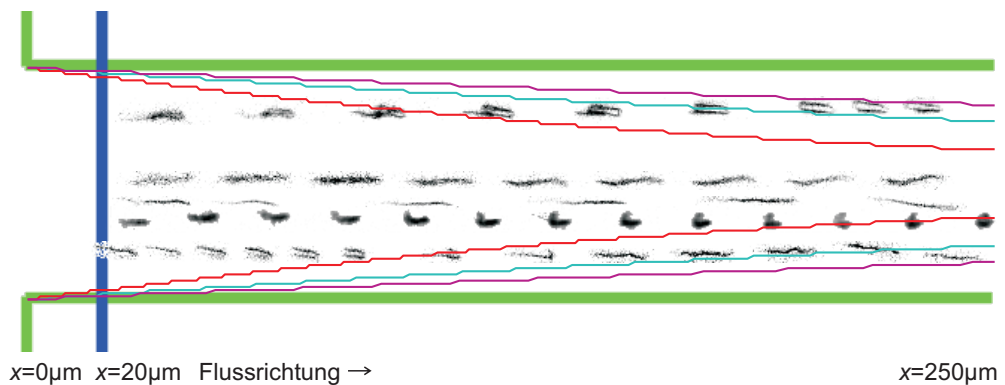


Abbildung 4.7 **Tumblingbewegungen der Aktin Filamente:** Die Filamente sind in schwarz dargestellt, die Kanalwände in grün. Der blaue Balken zeigt die Positionen bei $x = 20\mu\text{m}$, welche die in Abbildung 4.6 dargestellten Filamente zur Darstellung passierten. Die Linien in magenta, cyan und rot zeigen den mittleren Abstand $l_{\text{diff},r}$ von der Verjüngung ab dem Tumblingbewegungen erwartet werden bei 30 mPa s , $l_c = 10\mu\text{m}$ (magenta), 8 mPa s , $l_c = 10\mu\text{m}$ (cyan) und 8 mPa s , $l_c = 5\mu\text{m}$ (rot). Man sieht, dass die beiden in der Kanalmitte bei $y \approx 0$ fließenden Filamente, im Gegensatz zu den Filamenten, welche näher an den Wänden fließen, keine Tumblingbewegung ausführen. Allerdings erkennt man, dass die beiden Filamente in der Kanalmitte am Ende des Aufnahmebereichs nicht mehr so stark gestreckt sind wie direkt hinter der Verjüngung.

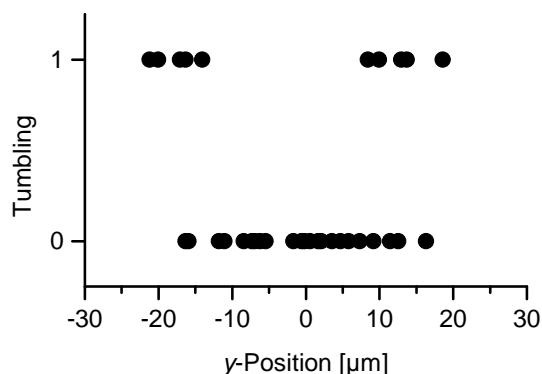


Abbildung 4.8 **Gemessenes Vorkommen einer Tumblingbewegung:** Aufgetragen ist das Vorkommen einer Tumblingbewegung (1=ja, 0=nein) innerhalb des Aufnahmebereichs ($x = 0\mu\text{m} \dots 250\mu\text{m}$) eines Videos für Polymere, die bei verschiedenen Abständen y von der Kanalmitte geflossen sind. In der Mitte des Kanals ($|y| \lesssim 5\mu\text{m}$) konnte keine Tumblingbewegung beobachtet werden.

2013) ausführen. In Abbildung 4.7 sind Bildausschnitte einiger Polymere entlang des Kanals dargestellt. Man erkennt die Tumblingbewegung, welche von dem Filament nahe der in der Abbildung oben dargestellten Wand und den beiden nahe der unten dargestellten Kanalwand ausgeführt wird. Hingegen ist bei den beiden in der Mitte fließenden Filamenten keine Tumblingbewegung sichtbar. Allerdings erkennt man auch bei diesen, dass die anfängliche Streckung, welche sie direkt hinter der Verjüngung bei $x \approx 20\mu\text{m}$ aufweisen, abnimmt. Folglich erwartet man, dass auch diese Filamente weiter stromabwärts eine Tumblingbewegung ausführen werden.

In Abbildung 4.8 ist dargestellt, welche Polymere an welchen Positionen y bis zum Ende des Aufnahmebereichs bei $x \approx 250\mu\text{m}$ eine Tumblingbewegung durchgeführt haben. Man sieht, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Polymer eine solche Tumblingbewegung ausführt, am Kanalrand am höchsten ist.

Die gestreckte Konformation der Aktinfilamente direkt hinter der Verjüngung lässt sich auf den Fluidfluss direkt vor der Verjüngung zurückführen. Aufgrund der 10:1 Verjüngung findet dort ein starker Elongationsfluss statt (Hencky-Dehnung $\varepsilon = 2,3$ (Rothstein u. McKinley, 2001; Rodd u. a., 2010)). Durch diesen Elongationsfluss werden die Polymere stark gestreckt. Nach dem Durchfließen der Verjüngung kann die Konformation der Polymere im Scherfluss relaxieren.

Geht man davon aus, dass alle Filamente direkt hinter der Verjüngung gestreckt sind und genau entlang der Flussrichtung ausgerichtet sind, so kann man die mittlere Diffusionszeit berechnen, die die Filamente benötigen, bevor sie eine Tumblingbewegung ausführen. Die Tumblingbewegung eines Filaments kann in eine diffusive und eine advective Bewegung unterteilt werden (Harasim u. a., 2013). Beide Regime werden durch den Winkel $\phi = \phi_c$ getrennt. ϕ ist der Winkel zwischen der Flussrichtung und dem Ende-zu-Ende Vektor eines Filaments. Für $\phi < \phi_c$ befindet sich ein Filament in der diffusiven Phase, für $\phi > \phi_c$ in der konvektiven Phase.

Zur Vereinfachung der Betrachtungen werden die Polymere hier als steife Stäbe betrachtet. Die mittlere Rotationsdiffusionszeit $\tau_{\text{diff},r}$, die ein steifer Stab benötigt, um von einer Konformation mit $\phi = 0$ bis zum kritischen Winkel $\phi = \phi_c$ zu diffundieren, beträgt

(Wunderlich (2012) nach Honerkamp (1993))

$$\tau_{\text{diff,r}} \approx \frac{5}{4} \frac{\phi_c^2}{D_{\text{rod}}} \quad (4.6)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten des Stabes D_{rod} . Dieser beträgt

$$D_{\text{rod}} = \frac{6k_B T}{c_{\parallel} l_c^3}. \quad (4.7)$$

c_{\parallel} ist der Reibungskoeffizient pro Länge eines Stabes, wenn die Flussrichtung parallel zum Stab ist. Dieser kann nach Howard (2001) aus dem Reibungskoeffizienten eines Stabes abgeschätzt werden:

$$c_{\parallel} = \frac{2\pi\eta}{\ln\left(\frac{l_c}{d}\right)}, \quad (4.8)$$

mit dem Stabdurchmesser d .

Der kritische Winkel ϕ_c berechnet sich aus

$$\phi_c = \left(\frac{D_{\text{rod}}}{\dot{\gamma}} \right)^{1/3} \quad (4.9)$$

Somit erhält man

$$\tau_{\text{diff,r}} = \frac{5}{4} \dot{\gamma}^{-2/3} l_c \left(\frac{\pi\eta}{3k_B T \ln(l_c/d)} \right)^{1/3} \quad (4.10)$$

Unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeiten im Mikrofluidikkanal kann damit auch ein mittlerer Abstand $l_{\text{diff,r}}$ von der Verjüngung angegeben werden, ab dem Tumblingbewegungen stattfinden:

$$l_{\text{diff,r}} = v(y) \cdot \tau_{\text{diff,r}} \quad (4.11)$$

$$= \frac{5}{4} v(y) \dot{\gamma}^{-2/3} l_c \left(\frac{\pi\eta}{3k_B T \ln(l_c/d)} \right)^{1/3} \quad (4.12)$$

Die Herleitung folgt den in Harasim u. a. (2013) und Wunderlich (2012) angegebenen Berechnungen.

Da $v(y)$ als auch $\dot{\gamma}(y)$ linear mit der maximalen Flussgeschwindigkeit c_f skalieren, skaliert $l_{\text{diff,r}}$ mit $c_f^{1/3}$. Aufgrund der fast linearen Abhängigkeit von $l_{\text{diff,r}}$ von der Konturlänge der Filamente und den im Experiment variierenden l_c der Filamente, ist $l_{\text{diff,r}}$ für zwei verschiedene l_c in Abbildung 4.7 gezeigt. Man sieht, dass innerhalb $l_{\text{diff,r}}$ die ersten Filamente bereits relaxieren. Der Abstand von der Engstelle zu den Positionen, an denen Tumblingbewegungen stattfinden, stimmt somit gut mit den Berechnungen überein.

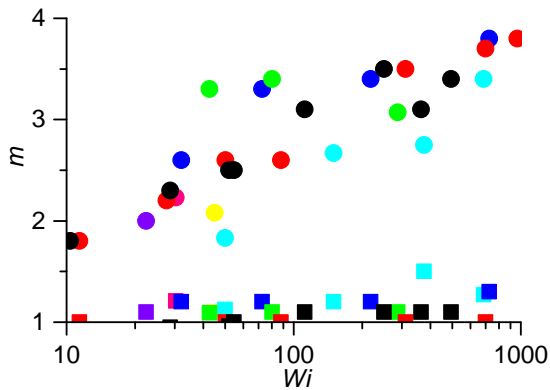


Abbildung 4.9 **Abhängigkeit der Flussprofile von Wi** : Dargestellt ist m_0 durch Rechtecke und m_{end} durch Kreise. Die Farben entsprechen den verschiedenen Fluiden (siehe Tabelle 3.1). Die Flussprofile direkt nach der Verjüngung sind immer parabelförmig ($m_0 \approx 1$), unabhängig von der Weissenbergzahl und dem verwendeten Fluid. m_{end} steigt hingegen mit zunehmender Weissenbergzahl.

4.9 Normalisierung des Relaxationsprozesses

Zur weiteren Untersuchung des Relaxationsprozesses wurden die Durchflussgeschwindigkeiten durch den Kanal variiert und anschließend eine Normalisierung auf die charakteristischen Relaxationszeiten der Fluide durchgeführt.

Die Weissenbergzahl wurde bei den einzelnen Messreihen zwischen 10 und 1000 variiert. Dazu wurde die Durchflussmenge durch den Kanal mithilfe der Spritzenpumpe zwischen $0,3 \mu\text{L}/\text{min}$ und $3 \mu\text{L}/\text{min}$ eingestellt.

Ab Weissenbergzahlen $Wi > 100$ wurden geschlossene Wirbel direkt vor der Verjüngung beobachtet. Die Reynoldszahl Re war bei allen Messungen $Re < 1$.

Die für alle Fluide aus Tabelle 3.1 erhaltenen Messwerte für m_{end} und m_0 sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Farben entsprechen den einzelnen, in Tabelle 3.1 aufgelisteten, Fluiden.

An der ersten Messposition direkt hinter der Verjüngung wird bei allen betrachteten Flüssigkeiten und Weissenbergzahlen ($Wi = 10 \dots 1000$) ein parabelförmiges Flussprofil ($m_0 = 1$) gemessen. Das stationäre Flussprofil, welches weit entfernt von der Verjüngung gemessen wird, steigt hingegen, wie erwartet, mit steigender Weissenbergzahl von $m_{\text{end}} = 2$ bis $m_{\text{end}} = 4$ (siehe Abbildung 4.9). Der Grund für den Anstieg des Flussprofilparameters mit steigender Weissenbergzahl liegt im newtonschen Viskositätsplateau der betrachteten Fluide bei niedrigen Scherraten. In der Mitte des Kanals gibt es immer einen Bereich, in dem die Scherraten kleiner als die kritische Scherrate $\dot{\gamma}_c$ sind. In diesem Bereich folgt der Verlauf des Flussprofils einer Parabel mit $m = 1$. Weiterhin findet bei Scherraten $\dot{\gamma} \approx \dot{\gamma}_c$ ein kontinuierlicher Übergang von $m_{\text{rheo}} = 1$ zu $m_{\text{rheo}} = m_{\text{rheo, ss}}$ statt. Somit folgt die Abnahme der Viskosität über die im Kanal bei moderaten Weissenbergzahlen $Wi \approx 10$ vorliegenden Scherraten einem Exponenten $m_{\text{rheo}} < m_{\text{rheo, ss}}$. Bei steigender Weissenbergzahl erhöht sich der scherverdünnende Charakter der Fluide bis $m_{\text{rheo}}(\dot{\gamma}) = m_{\text{rheo, ss}}$ erreicht wird (vgl. Abschnitt 2.5).

Die aus verschiedenen Messungen für verschiedene Weissenbergzahlen erhaltenen Relaxationslängen l_{ss} sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Die Weissenbergzahl wird durch

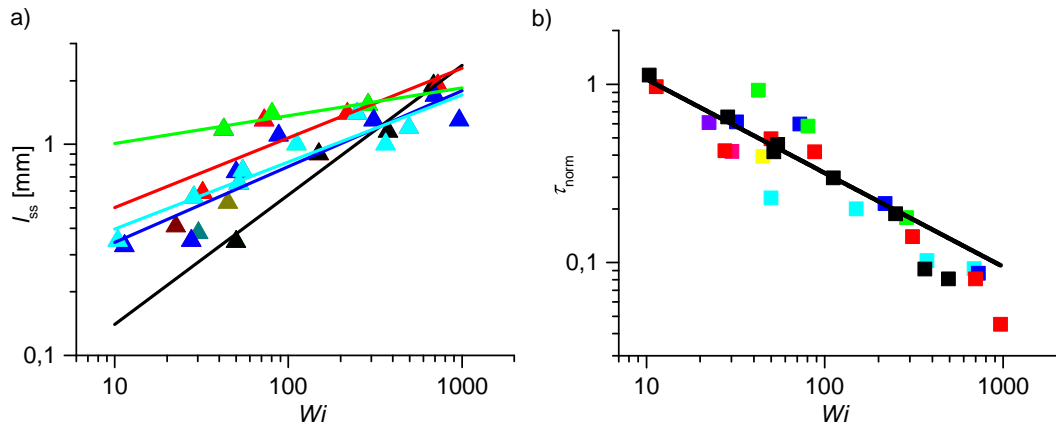


Abbildung 4.10 **Gemeinsames Relaxationsverhalten des Flusses verschiedener Fluide:** Die Farben entsprechen den in Tabelle 3.1 aufgelisteten Fluiden. a) zeigt die Anstiegslänge l_{ss} der verschiedenen Fluide in Abhängigkeit von Wi . Die dargestellten Linien dienen als optische Führung. In b) ist die normierte Flussprofilrelaxationszeit τ_{norm} aufgetragen. Die längste gemessene Flussrelaxationszeit entspricht der charakteristischen Relaxationszeit der Polymerfluide. τ_{norm} fällt für alle Messreihen auf eine gemeinsame Kurve und sinkt mit steigender Weissenbergzahl. Die schwarze Linie stellt einen Potenzgesetzfit $\tau_{norm} = k_1 Wi^{k_2}$ dar mit $k_1 = 3,58$ und $k_2 = -0,53$.

Messreihen bei jeweils verschiedenen Flussgeschwindigkeiten und der Verwendung von Fluiden mit unterschiedlicher charakteristischer Relaxationszeit variiert. Die Farben der Symbole entsprechen jeweils den in Tabelle 3.1 aufgeführten Fluiden. Obwohl diese sehr verschiedene charakteristische Relaxationszeiten τ_{theo} aufweisen, liegen die gemessenen Relaxationslängen l_{ss} der Flussprofile bei gleichen Weissenbergzahlen um maximal einen Faktor 3 auseinander. Mit steigender Weissenbergzahl nimmt die Relaxationslänge um einen Faktor 7 zu (siehe Abbildung 4.10a). Bereits bei Weissenbergzahlen $Wi = 1 \dots 10$ liegt l_{ss} zwischen 0,3 mm und 1 mm. Für höhere Weissenbergzahlen von $Wi = 100 \dots 1000$, wächst l_{ss} bis auf 2 mm an. Dies ist deshalb bemerkenswert, da der Relaxationsprozess auf einer Länge stattfindet, welche wesentlich größer ist als die kleinsten Dimensionen des Mikrofluidikkanals. Dies widerspricht der oft verwendeten Annahme, dass die kleinsten Dimensionen der Kanalgeometrie das Flussverhalten dominieren.

Um die dem Relaxationsprozess zugrundeliegende Physik besser zu verstehen, ist in Abbildung 4.10b die normierte Relaxationszeit $\tau_{norm} = \tau_{channel} / \tau_{theo}$ über die Weissenbergzahl aufgetragen. Die Flussprofilrelaxationszeit $\tau_{channel}$ wird aus der Relaxationslänge unter Berücksichtigung der maximalen Flussgeschwindigkeit c_f der jeweiligen Messreihe berechnet: $\tau_{channel} = l_{ss} / c_f$. Man sieht, dass die aus den einzelnen Messreihen erhaltenen Werte auf eine gemeinsame Kurve fallen. Die normierte Relaxations-

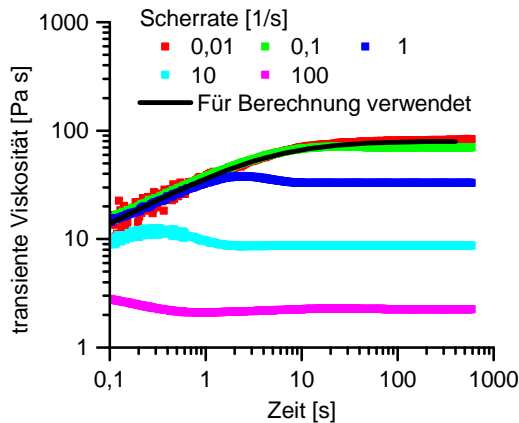


Abbildung 4.11 **Transiente Viskosität des Fluids F3:** Es sind die Messungen der transienten Viskositäten bei verschiedenen, jeweils konstanten Scherraten dargestellt. Man sieht, dass die Viskosität bei niedrigen Scherraten langsam ansteigt, bis sie einen Gleichgewichtswert erreicht. Zur Modellierung der Anfangsviskosität wurde folgende Formel verwendet: $\eta_{0t}(1 + (1/t)/\dot{\gamma}_{ct})^{(1/m_{\eta}-1)}$. Bei hohen Scherraten erkennt man, wie in Osaki u. a. (2000) beschrieben, einen Überschwinger in der Viskosität.

zeit nimmt hierbei mit steigender Weissenbergzahl ab. Für niedrige Weissenbergzahlen von $Wi \approx 10$ entspricht die gemessene Flussprofilrelaxationszeit der charakteristischen Relaxationszeit der Fluide ($\tau_{\text{norm}} = 1 \Rightarrow \tau_{\text{channel}} = \tau_{\text{rheo}}$). Mit steigender Weissenbergzahl nimmt die Flussprofilrelaxationszeit ab und erreicht bei $Wi = 1000$ einen Wert von $\tau_{\text{channel}} = 0,04 \cdot \tau_{\text{rheo}}$.

4.10 Modell zur numerischen Berechnung – 3D, kontinuierlich

Die Messergebnisse aus Abschnitt 4.9 zeigen, dass der Relaxationsprozess der Flussprofile nur noch von der Weissenbergzahl abhängt, wenn die Relaxationszeit mit der charakteristischen Relaxationszeit der jeweiligen Fluide normalisiert wird. Bei niedrigen Weissenbergzahlen entspricht die Relaxationszeit der Flussprofile genau der charakteristischen Relaxationszeit der Polymerflüssigkeiten. Aufgrund der hohen Abhängigkeit der Flussprofilrelaxation von den makroskopischen Eigenschaften der Fluide, wurde ein Modell entwickelt, um die Relaxationsprozesse genauer zu untersuchen.

Zeitabhängige Messungen der Viskosität von Polyacrylamidlösungen zeigen, wie in Abbildung 4.11 dargestellt, dass die Viskosität am Beginn einer Scherung zeitlich nicht konstant ist. Der Grund hierfür ist in den mikroskopischen Eigenschaften einer Polymerlösung zu finden. Verantwortlich für die erhöhte Viskosität einer Polymerlösung gegenüber ihrem Lösungsmittel ist die Reibung der Polymere untereinander und der Polymere mit dem Lösungsmittel. Die Reibung entsteht, da sich die Teilchen im Scherfluss in verschiedenen Schichten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen. Aufgrund der größeren örtlichen Ausdehnung der einzelnen Polymere im Vergleich zu den Lösungsmittelmolekülen, tragen die Polymere jeweils auch einen höheren Beitrag zur gesamten Dissipation bei als einzelne Lösungsmittelmoleküle. Zu Beginn eines Scherflusses ist

allerdings die Scherung des Fluids so klein, dass die Polymere der Scherung folgen können und sie somit noch nicht zur Dissipation beitragen. Erst wenn die Scherung mit der Zeit größer wird, tragen die Polymere zur Dissipation bei. Dementsprechend steigt die transiente Viskosität einer Polymerlösung zu Beginn einer Scherung mit der Zeit an.

Qualitativ ähnliche Messergebnisse wurden auch bereits in Kissi u. a. (1993) für PDMS-Lösungen dargestellt. Eine empirische Formel zur Beschreibung des Verlaufs der transienten Viskosität $\eta^+(t)$ wurde von Pahl u. a. (1991) gegeben:

$$\eta^+(t) = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{mit} \quad t = \frac{1}{\dot{\gamma}} \quad \text{solange} \quad t < \frac{1}{\dot{\gamma}^*} \quad (4.13)$$

wobei $\eta(\dot{\gamma})$ die scherratenabhängige Fließgleichgewichtsviskosität ist.

Beispiel:

$$\eta(\dot{\gamma}) = c_1 \cdot \dot{\gamma}^{-1/c_2} \quad (4.14)$$

$$\Rightarrow \eta^+(t) = c_1 \cdot t^{1/c_2} \quad (4.15)$$

Dieses Modell gilt allerdings nur bei kleinen Scherraten $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$. Bei höheren Scherraten können Polymerlösungen Überschwinger in der Anfangsviskosität aufweisen. Messungen hierzu sind in Osaki u. a. (2000) und Schubert u. Munstedt (2008) gezeigt.

Mit einem ähnlichen Modell wird nun auch das Verhalten der Polymerlösung nach der Engstelle im Mikrofluidikkanal erklärt. Aufgrund des starken Elongationsflusses, der an der Kanalverjüngung herrscht, werden die Polymere gestreckt. Anschließend sind die Polymere einem reinen Scherfluss ausgesetzt, in dem sie, je nach Abstand zu den Kanalwänden, unterschiedlichen Scherraten ausgesetzt sind. Entsprechend den Flussbedingungen, in welchen sich die einzelnen Polymere befinden, relaxieren diese im Scherfluss von ihrer gestreckten Konformation zu einer scherratenabhängigen Fließgleichgewichtskonformation. Da die gestreckten Polymere einen niedrigeren Reibungswiderstand gegen die Umgebung aufweisen als Polymere in geknäulter Form, erhöht sich die Viskosität bei diesem Relaxationsprozess. Bei niedrigen Weissenbergzahlen herrschen nahe der Symmetrieachse des Kanals sehr niedrige Scherraten, weshalb hier die Polymere bis zu ihren Grundzustandskonformationen relaxieren können. Die Zeit die sie hierfür benötigen entspricht der charakteristischen Relaxationszeit der Fluide, da die charakteristische Relaxationszeit des Fluids der längsten Relaxationszeit, welche die elastischen Strukturen des Fluids, d.h. die Polymere, aufweisen, entspricht (Larson, 1999).

Zur Überprüfung dieses Modells wurde eine Berechnung mithilfe einer Finite-Elemente-Methode (FEM) durchgeführt. Als Software wurde COMSOL Multiphysics (COMSOL Multiphysics GmbH, Göttingen) mit einem laminaren Flussmodell aus dem CFD Paket verwendet.

Die Berechnung erfolgt in einer rechteckigen, dreidimensionalen Geometrie mit den Kantenlängen $\Delta x = 40 \mu\text{m}$, $\Delta y = 500 \mu\text{m}$ und $\Delta z = 80 \mu\text{m}$. Diese Geometrie entspricht dem

dünnen Kanalteil des Experiments. Die Annahme des Modells, dass alle Polymere beim Eintritt in diesen Kanalteil gestreckt sind, wurde durch die Verwendung einer transienten Viskosität umgesetzt. Das Gitter zur Berechnung wurde so fein wie möglich gewählt. Limitiert wurde die Gitterauflösung durch den im verwendeten Computer vorhandenen Arbeitsspeicher.

Die Verwendung des CFD-Pakets erlaubt die freie Definition der Viskosität des Mediums, für das der Fluss berechnet werden soll. Zur Überprüfung des oben beschriebenen Modells wurden folgende Viskositätsmodelle verwendet:

$$\eta = \eta_0 * (1 + \max(\text{spf} \cdot \text{sr}, \text{gleisslefactor} / (y/v)) / \text{gammadotc})^{(1/\text{meta}-1)} \quad (4.16)$$

$$\eta = \min(\eta_0 * (1 + \text{spf} \cdot \text{sr} / \text{gammadotc})^{(1/\text{meta}-1)}, \eta_0 t * (1 + (1/(y/v)) / \text{gammadotct})^{(1/\text{metat}-1)}) \quad (4.17)$$

Die Modellierung durch Gleichung (4.16) erlaubt die Berechnung der transienten Viskosität nach Gleichung (4.13), die Modellierung durch Gleichung (4.17) erlaubt die direkte Verwendung der gemessenen transienten Viskosität aus Abbildung 4.11. Hierbei bedeuten die Variablen $\eta_0 = \eta_0$, $\text{spf} \cdot \text{sr}$ die Scherrate, gleisslefactor ein Anpassungsparameter, y die y -Koordinate, v die Geschwindigkeit in y -Richtung, $\text{gammadotc} = \dot{\gamma}_c$ und $\text{meta} = m_{\text{theo}}$. Da die in Abbildung 4.11 gezeigte Messung der transienten Viskosität nicht genau der per Gleichung (4.13) transformierten Fließgleichgewichtsmessung der Viskosität folgt, wurden für die Modellierung der transienten Viskosität in der FEM-Berechnung zusätzlich die Parameter $\eta_0 t = \eta_{0t} = 80 \text{ Pa s}$, $\text{gammadotct} = \dot{\gamma}_{ct} = 0,2/\text{s}$ und $\text{metat} = m_{\eta t} = 1,8$ eingeführt. Die daraus erhaltene transiente Viskosität ist ebenfalls in Abbildung 4.11 dargestellt. Als weitere rheologische Parameter wurden die Werte des Fluids F3 aus Tabelle 3.1 gewählt. Die Variation der Endviskosität liegt innerhalb der auch bei den stationären Viskositätsmessungen auftretenden Streuung.

Durch die Maximumsfunktion \max wird das Gleisslegesetz aus Gleichung (4.13) berücksichtigt. Es stellte sich als einfachstes Modell heraus, welches eine qualitative Reproduktion der Messungen erlaubte. Der Parameter gleisslefactor wurde eingeführt, um die in einem Rheometer aufgetretenen zeitlichen Verschiebungen der Anfangsviskositätsmessungen zu berücksichtigen. Ein Vergleich der Anfangsviskositätsmessungen mit den aus dem Gleisslegesetz umgerechneten, stationären Viskositätsmessungen zeigt, dass die transiente Anfangsviskosität langsamer ansteigt, als man dies aus dem Gleisslegesetz erwartet. Auch zwischen den einzelnen Anfangsviskositätsmessungen treten zeitliche Schankungen bis zu einem Faktor 3 in der Zeit auf. $\text{gleisslefactor}=1$ bedeutet hierbei, dass das Gleisslegesetz genau gilt, $\text{gleisslefactor}>1$ bedeutet, dass die Anfangsviskosität langsamer ansteigt, als man dies aus dem Gleisslegesetz erwartet. Die Überschwinger bei hohen Scherraten wurden nicht gesondert berücksichtigt.

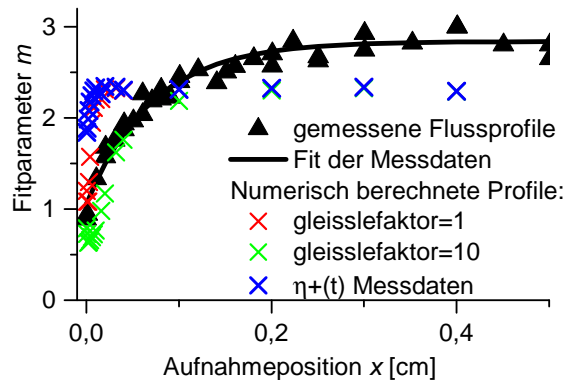


Abbildung 4.12 **Vergleich der numerisch berechneten Flussprofilrelaxation mit den Messdaten:** Die Messdaten des Flussprofils sind Abbildung 4.3 entnommen. Für die numerischen Berechnungen wurden die stationären Viskositätsmesswerte mithilfe des Modells aus Gleichung (4.16) umgerechnet und auch die transienten Viskositätsmesswerte aus Abbildung 4.11 mithilfe von Gleichung (4.17) verwendet. Der qualitative Verlauf wird durch das numerisch berechnete Modell gut nachgebildet. Der aus der Berechnung erhaltene Endwert von m liegt unterhalb des gemessenen Endwerts. Setzt man den Parameter `gleisslefaktor=10`, so stimmen die Flussprofilentwicklung von Theorie und Experiment auch quantitativ gut überein.

Der über den modellierten Kanal abfallende Druck wird aus dem aus den Flussprofilen berechneten und in Abbildung 4.4 dargestellten Druckabfall bestimmt. Der Druck am Einlass in den Kanal wird deshalb auf $500\mu\text{m} \cdot 5\text{MPa/m} = 2500\text{Pa}$ gesetzt, der Druck am Auslass auf 0Pa . Die mit diesem Druckabfall aus der numerischen Berechnung erhaltenen maximalen Flussgeschwindigkeiten entsprechen denen der real gemessenen Flussprofile. Somit wird der in Abschnitt 4.6 berechnete Druckabfall abermals verifiziert.

Die aus der Berechnung erhaltenen Flussprofile wurden mit dem gleichen Matlab Auswerteskript analysiert wie die Flussprofile, welche aus den experimentell ermittelten Videos bestimmt wurden. Somit wird sicher gestellt, dass die Fits der Flussprofile nicht durch Auswerteartefakte aufgrund unterschiedlicher Fitroutinen beeinflusst werden. Berechnungen mit unterschiedlicher Gitterauflösung zeigten nur kleine Abweichungen.

Die numerisch berechneten Verläufe des Flussprofilparameters m sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Man erkennt, dass bei der Berechnung der transienten Viskosität aus den stationären Rheometermessdaten mithilfe des Gleisslegesetzes, eine schnellere Relaxation des Flussprofils erwartet wird als dies die gemessenen Flussprofile zeigen. Erst wenn man den Parameter `gleisslefaktor` auf 10 setzt erhält man eine ähnlich langsame Relaxation wie bei den Messungen. Wird die transiente Viskosität mit den aus der transienten Viskositätsmessung erhaltenen Daten bestimmt, erreichen die daraus berechneten Flussprofil ebenfalls wesentlich schneller ihren Endwert als die gemessenen Flussprofile. Dies deutet darauf hin, dass die Relaxation der Polymere im Scherfluss zwar ähnlich der ansteigenden Dissipation bei transientem Scherfluss stattfindet, dieser Relaxationsprozess allerdings langsamer verläuft.

4.11 Modell zur numerischen Berechnung – 2D, diskret

Da die in Abschnitt 4.10 berechneten Ergebnisse auch bei feinst-möglicher Gitterauflösung noch leicht von der Gitterauflösung abhängig waren, wurde auf eine quantitative Auswertung der Ergebnisse verzichtet. Stattdessen wurde in Matlab eine zweidimensionale Lösungsmöglichkeit entwickelt, um das transiente Verhalten der Polymerlösung zu untersuchen.

Die Berechnungen in diesem Abschnitt wurden nur in einer Dimension durchgeführt und gelten dementsprechend nur für die Flussprofile in der vertikalen Mitte eines unendlich hohen Kanals. Es wurde nur der dünne Kanalteil berücksichtigt. Die Engstelle wurde durch ein parabelförmiges Flussprofil am Anfang des dünnen Kanals und einer transienten Viskosität modelliert.

Nimmt man an, dass der Druckabfall dp/dx über den Querschnitt des Kanals konstant ist, so ergibt sich hieraus direkt, dass die Scherspannung linear von Null in der Mitte des Kanals zu den Kanalwänden hin ansteigt (siehe Gleichung 2.2). Unter der weiteren Annahme, dass zwischen der Scherspannung und der anliegenden Scherrate folgender Zusammenhang gilt (Gleichung 2.12)

$$\sigma'(\dot{\gamma}, t) = \eta(\dot{\gamma}, t) \cdot \dot{\gamma} \quad (4.18)$$

und es eine bekannte, injektive Abbildung von $\dot{\gamma}$ nach σ' gibt, kann man an jedem Punkt die Scherrate und die Viskosität bestimmen.

Bei diesen Berechnungen ist es wichtig, darauf zu achten, dass die Durchflussmenge konstant ist. Dementsprechend wird diese als Vorgabe dem Programm beim Start übergeben. Weiterhin gibt man die Positionen ein, an denen die Flussprofile berechnet werden sollen. Anschließend sucht das Programm iterativ das zu den Vorgaben (transiente Viskositätsdaten, Durchfluss, Ort) passende Flussprofil. Zur Berechnung der transienten Viskosität $\eta(\dot{\gamma}, t)$ wurde das Carreaumodell für Fluid F3 (siehe Tabelle 3.1) und das Gleissgesetz verwendet. Es gelten somit die gleichen Einschränkungen wie in Abschnitt 4.10. Hierfür benötigt man auch die Fließdauer des Fluids bis zu den jeweiligen Positionen, an denen die Flussprofile bestimmt wurden. Zur Berechnung der Fließdauer wurde ein parabelförmiges Flussprofil bis zur ersten Position angenommen und anschließend das jeweils zuletzt berechnete Flussprofil berücksichtigt.

Der detaillierte Ablauf des Algorithmus ist wie folgt:

- Berechnung eines Profils an einem bestimmten Abstand x und einem vorgegebenen, anfänglich zufällig gewählten Druckabfall
 - Berechnung der Fließdauer des Fluids vom Beginn des (dünnen) Kanals zu jedem Punkt auf dem Flussprofil $\Rightarrow t$
 - Bestimmung der scherratenabhängigen Viskosität an jedem Punkt $\Rightarrow \eta(\dot{\gamma}), \sigma'(\dot{\gamma})$

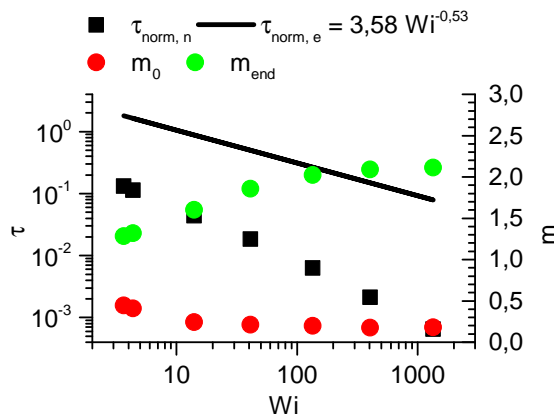


Abbildung 4.13 **Numerisch berechnete Flussprofilrelaxation:** Die numerisch berechneten Werte von $\tau_{\text{norm},n}$ liegen um einen Faktor 10 bis 20 unter dem aus der Messung erhaltenen Fit von τ_{norm} (siehe Abbildung 4.10). Außerdem fallen die gemessenen Werte weniger stark mit steigendem Wi ab. Die Flussprofilparameter m_{end} steigen, wie erwartet, mit wachsendem Wi an. Die Werte m_0 liegen deutlich unter dem gemessenen Wert von $m_0 \approx 1$, allerdings sind die jeweils bei $x \approx 0$ berechneten Flussprofile immer annähernd parabolisch ($m = 0,7 \dots 0,9$).

– Aus dem gegebenen Druckabfall kann $\sigma'(\dot{\gamma})$ in Gleichung (4.18) berechnet werden. Damit kann mit einem vorgegebenen Viskositätsmodell $\eta(\dot{\gamma})$ zu einer bestimmten Zeit t an diesem Punkt die Scherrate iterativ bestimmt werden

- der zur Berechnung des Profils verwendete Druckabfall wird iterativ solange verändert, bis das der vorgegebenen Durchflussmenge entsprechende Profil gefunden wurde

Die Ergebnisse der berechneten Flussprofilrelaxationen sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Man erkennt, dass der Verlauf der berechneten Relaxation um eine Größenordnung schneller ist und bei steigendem Wi steiler abfällt als der gemessene Verlauf. Dies entspricht auch den Ergebnissen der 3D FEM-Berechnung in Abschnitt 4.10.

Die unterschiedliche Steigung kann durch Betrachtung der Strömung vor dem dünnen Kanalteil erklärt werden. Im Experiment variiert der Elongationsfluss in der Verengung mit der Durchflussgeschwindigkeit. Je höher die Weissenbergzahl und damit die mittlere Durchflussgeschwindigkeit ist, desto stärker ist auch der Elongationsfluss. Mit steigender Elongationsrate steigt auch die Streckung der Polymere. In der numerischen Berechnung wird immer der gleiche Anfangszustand (voll gestreckt) am Beginn des dünnen Kanals angenommen. Bei hohen Weissenbergzahlen passen somit die Anfangsbedingungen zwischen Experiment und Modell am besten überein. Bei niedrigeren Weissenbergzahlen werden die Polymere im Kanal nicht mehr so stark gestreckt. Dies wird im Modell nicht berücksichtigt. Dementsprechend steigt die Relaxationszeit im Experiment mit sinkender Weissenbergzahl nicht so stark wie in der numerischen Berechnung.

4.12 Einfluss der Diffusion auf die Polymerrelaxation

Die Betrachtung der Relaxation der Polymere entlang des dünnen Kanalteils bei verschiedenen Abständen y von der Kanalmitte setzt voraus, dass die Polymere in y -Richtung innerhalb der Zeitdauer der Relaxation des Flussprofils nur wenig diffundieren. Die charakteristische Relaxationszeit τ_{theo} der jeweiligen Polymerlösung gibt hierbei schon eine Abschätzung der maximalen Diffusionszeit der Polymere vor, da diese Zeit der Zeit entspricht, die die Polymere brauchen um über eine Fläche zu diffundieren, die ihren eigenen stationären Gyrationradien entspricht. Bei Scherraten $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ werden die Polymere jedoch gestreckt (siehe Abschnitt 2.5), so dass sich ihre Diffusionszeiten ändern.

4.12.1 Relaxation der Polymere in der Kanalmitte

Es stellt sich die Frage, ob die Polymere, welche in der Mitte des Kanals bei $y \approx 0$ und Scherraten $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ (newtonscher Bereich, da bei diesen Scherraten die Viskosität der Polymerlösung unabhängig von der Scherrate ist) fließen, tatsächlich bis zu ihrer Grundzustandskonformation relaxieren können. Damit dies möglich ist, muss die Zeit τ_{diff} , welche die Polymere brauchen um über diesen Bereich mit der Breite w_{Newton} zu diffundieren, größer sein, als die charakteristische Relaxationszeit τ_{theo} der Polymere. Andernfalls diffundieren die Polymere in Bereiche größerer Scherrate, bevor sie ihre mittlere Grundzustandskonformation erreichen können.

Hierzu wird das Verhältnis ξ der Diffusionszeit zur charakteristischen Relaxationszeit berechnet:

$$\xi = \frac{\tau_{\text{diff}}}{\tau_{\text{theo}}}$$

τ_{diff} lässt sich aus der mittleren quadratischen Verschiebung in der Gleichgewichtskonformation der Polymere abschätzen:

$$\langle \Delta x_i^2 \rangle = 6D\tau_{\text{diff}}$$

womit τ_{diff} zu (Howard, 2001)

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{\langle w_{\text{Newton}}^2 \rangle}{6D}$$

bestimmt werden kann. Die Breite w_{Newton} kann aus dem Flussprofil errechnet werden (siehe Abschnitt 2.7.2):

$$w_{\text{Newton}} = B(m+1)^{-1/m} W_i^{-1/m} \quad (4.19)$$

Der Diffusionskoeffizient kann aus der charakteristischen Relaxationszeit der Polymerlösung bestimmt werden:

$$R_g^2 = D\tau_{\text{theo}}$$

Die Berechnung des Gyrationradius R_g wurde in Abschnitt 3.3 vorgenommen. Er beträgt $R_g \approx 70 \text{ nm}$.

Damit lässt sich ξ zu

$$\xi = \frac{1}{6(m+1)^{2/m}} \frac{B^2}{R_g^2} \frac{1}{Wi^{\frac{2}{m}}}$$

bestimmen. Es gilt für alle $m > 1$ ($B = 60 \mu\text{m}$)

$$\xi > \frac{3 \times 10^4}{Wi^2} \quad (4.20)$$

Für niedrige Weissenbergzahlen $Wi < 100$ gilt somit immer

$$\xi > 1 \quad (4.21)$$

Bei höheren Weissenbergzahlen ist $\xi > 1$ nur für Flussprofile mit $m \geq 2$ erfüllt.

$\xi < 1$ bedeutet, dass die Polymere im newtonschen Bereich des Flussprofils schneller über diesen Bereich hinweg diffundieren können, als ihre charakteristische Relaxationszeit ist. Ihre Relaxation findet folglich nicht nur in einem Bereich mit einer niedrigen Scherrate $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ statt, sondern es müssen auch höhere Scherraten berücksichtigt werden. Hingegen zeigt $\xi \gg 1$, dass sich die Polymere im Mittel sehr viel länger in dem Bereich mit Scherraten $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ aufhalten, als ihre Relaxationszeit ist.

Weiterhin muss man beachten, dass der Gyrationradius der Polymere kleiner als der newtonsche Bereich ist. Andernfalls würde die Konformation der Polymere auch durch Scherraten $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ beeinflusst. Aus Gleichung (4.19) kann man die Weissenbergzahl berechnen, ab welcher der Gyrationradius der Größe des newtonschen Bereichs entspricht. Man erhält

$$Wi = \frac{1}{1+m} \left(\frac{B}{R_g} \right)^m$$

Da $B/R_g \approx \mathcal{O}(3)$ und m mit Wi steigt, ist der newtonsche Bereich nur bei sehr hohen Weissenbergzahlen $Wi \gg 1000$ von der Größe der Polymerknäuel. Bei niedrigen Weissenbergzahlen ist der newtonsche Bereich wesentlich größer als die Ausdehnung der Polymere.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Weissenbergzahlen kann folglich die Konformation der Polymere sowohl aufgrund der mittleren Aufenthaltsdauer der Polymere im newtonschen Bereich als auch aufgrund der Abmessungen der Polymere bis zu ihrem Gleichgewichtszustand relaxieren.

4.12.2 Diffusion der Polymere außerhalb der Kanalmitte

Um die Relaxation des Flussprofils in den Bereichen mit Scherraten $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ zu verstehen, ist es unerlässlich, auch hier die Diffusion in Betracht zu ziehen. Um den Einfluss des Scherflusses auf die Relaxation zu bestimmen, muss man die während der Relaxation auf die Polymere wirkenden Scherraten abschätzen. Aufgrund der Diffusion der Polymere während ihrer Konformationsrelaxation nach der Verjüngung wirken unterschiedliche Scherraten auf die Polymere. In diesem Abschnitt wird dementsprechend der Scherratenbereich berechnet, der innerhalb der Relaxationszeit des Flussprofils von den Polymeren durchdiffundiert wird. Die Berechnung erfolgt ähnlich der Betrachtung in Abschnitt 4.12.1.

Betrachtet wird ein Polymer, das an der Position y durch die Verjüngung bei $x = 0$ geflossen ist. Während des Flusses zur Position l_{ss} , an der das Flussprofil relaxiert ist, kann das Polymer in y -Richtung über einen Bereich von y bis $y + \Delta y$ diffundieren. Dies entspricht einem relativen Scherratenbereich $\Delta\dot{\gamma}$ mit

$$\Delta\dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}(y) - \dot{\gamma}(y + \Delta y)}{\dot{\gamma}(y)} = 1 - \left| 1 - \frac{\Delta y}{y} \right|^m \quad (4.22)$$

Die Breite Δy wird aus der Diffusion bestimmt.

$$\langle \Delta y^2 \rangle = 6D(\dot{\gamma})t_{f,P}$$

Der Diffusionskoeffizient wird aus der Diffusion der Polymere im Gleichgewichtszustand abgeschätzt:

$$D(\dot{\gamma}) \approx \frac{R_g^2}{\tau_{\text{theo}}}$$

Hierbei ist $t_{f,P}$ die Zeit, die ein Polymer von der Verjüngung bis zum Ort l_{ss} der Flussprofilrelaxation geflossen ist. Sie berechnet sich dementsprechend aus

$$\begin{aligned} t_{f,P} &= \frac{l_{ss}}{v(y)} \\ &= \frac{c_f}{v(y)} \tau_{\text{channel}} \end{aligned}$$

Somit kann der Bereich Δy abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} \Delta y &= \left(6R_g^2 \frac{c_f}{v(y)} \frac{\tau_{\text{channel}}}{\tau_{\text{theo}}} \right)^{1/2} \\ &= \mathcal{O}(R_g) \\ &= \mathcal{O}(100 \text{ nm}) \ll B \quad (B = 60 \mu\text{m}) \end{aligned}$$

da $\mathcal{O}(c_f) \approx \mathcal{O}(v)$ und $\tau_{\text{channel}}/\tau_{\text{theo}} = \tau_{\text{norm}} = 0,1 \dots 1$ (siehe Abbildung 4.10). Man erkennt bereits, dass der Bereich Δy , den ein Polymer aufgrund der Diffusion erreichen kann, sehr klein ist im Vergleich zur Breite B des Kanals.

Hiermit kann man den relativen Scherratenbereich $\Delta\dot{\gamma}$ berechnen. Beispielsweise gilt für ein Fluid, welches ein Flussprofil mit $m = 4$ aufweist bei einem Abstand $y = 2,5 \mu\text{m}$ von der Kanalmitte $\Delta\dot{\gamma} = 0,2$. Dieser Scherratenbereich sinkt mit kleinerem Flussprofilparameter m und größerem y . Somit ist der Scherratenbereich außerhalb eines kleinen Bereichs um die Kanalmitte ($|y| > 2,5 \mu\text{m}$) für alle in dieser Arbeit gemessenen Flussprofile ($m < 4$):

$$\Delta\dot{\gamma} < 0,2$$

Die Polymere sind während ihres Flusses von der Engstelle bis zu der Stelle, an der das Flussprofil relaxiert ist, einer konstanten Scherrate ausgesetzt. Dies bedeutet, dass die makroskopische Diffusion der Polymere für die Betrachtung der Relaxation der Flussprofile vernachlässigbar ist. Die Relaxation wird somit von intramolekularen Prozessen dominiert.

4.13 Polarisationsexperimente

Die These, dass auch die PAA-Polymere direkt hinter dem Anfang des dünnen Kanalteils gestreckt und entlang der Kanalrichtung ausgerichtet sind, lässt sich prinzipiell mit einem Polarisationsexperiment überprüfen. Polymerlösungen, in denen die Polymere entlang einer gemeinsamen Achse gestreckt sind, können doppelbrechende Eigenschaften aufzeigen, was mithilfe von polarisiertem Licht und Polarisationsfiltern gemessen werden kann. Ähnliche Experimente mit halbverdünnten Polystyrollösungen wurden von Haward u. a. (2010) durchgeführt. Der grundsätzliche Aufbau eines solchen Experimentes ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

Ein Mikrofluidikkanal wird mit linear polarisiertem Licht bestrahlt. Auf der Austrittsseite des Lichtes aus dem Kanal wird ein Polarisationsfilter (Analyator) so platziert, dass dessen Polarisationsrichtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes steht. Das durch den Analyator gehende Licht wird mit einer Kamera aufgezeichnet. Sind nun weder der Kanal, noch dessen Inhalt doppelbrechend, so kann den Analyator kein Licht passieren. Befindet sich im Strahlengang vor dem Analyator hingegen ein doppelbrechendes Material, dessen optische Achsen nicht genau parallel zum einfallenden Licht stehen, so ändert sich die Polarisation des Lichtes und es wird ein Signal nach dem Analyator gemessen (Hecht, 2008).

Wie in Haward u. a. (2010) gezeigt, können Polymerlösungen, in denen die Polymere entlang einer gemeinsamen Richtung gestreckt sind, aufgrund der dann auftretenden Anisotropie der Fluide, doppelbrechend sein (Larson, 1999). Hierbei folgt die optische Achse der Streckrichtung. Durch die Doppelbrechung wird die Polarisationsrichtung

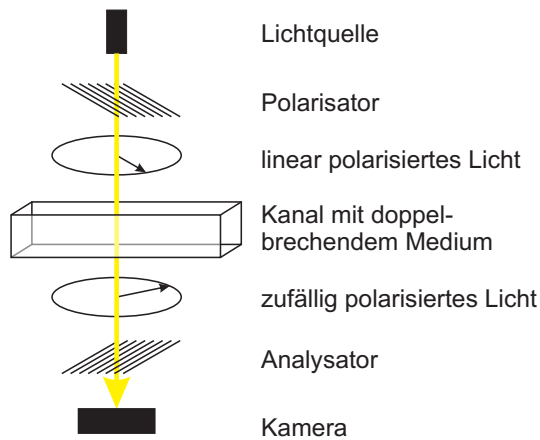


Abbildung 4.14 **Skizze des Aufbaus der Polarisationsmikroskopie:** Befindet sich kein doppelbrechendes Material im Mikrofluidikkanal, so empfängt die Kamera kein Licht. Befindet sich ein doppelbrechendes Material im Kanal, so ändert sich dies: solange das in den Kanal eingestrahlte, linear polarisierte Licht nicht genau entlang einer der optischen Achsen in den Kanal eingestrahlt wird, verändert sich die Polarisation des Lichtes im Kanal. Folglich kann zumindest ein Teil des Lichtes den Analysator passieren, was von der Kamera aufgezeichnet wird.

des einfallenden Lichtes geändert und ein Teil des Lichtes kann den Analysator passieren. Zur Optimierung wird im Experiment die Richtung der Polarisation des einfallenden Lichtes auf 45° zur Flussrichtung gestellt. Die Richtung des Analysators dementsprechend auf -45° .

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten konnte allerdings kein Unterschied in der von der Kamera aufgezeichneten Helligkeit bei verschiedenen Flüssen gemessen werden. Da selbst ohne Kanal zwischen Polarisator und Analysator ein Lichtfluss gemessen wurde, ist davon auszugehen, dass die Lichtquelle und der Polarisator nicht genügend genau linear polarisiertes Licht zur Verfügung stellten.

Haward u. a. (2010) führten Messungen in einer 8:1 Verengung durch. Als Fluide wurden halbverdünnte Polystyrollösungen mit verschiedenen Konzentrationen verwendet. Ab einer Weissenbergzahl $Wi \gtrsim 100$ stellten sie Doppelbrechung im dünnen Kanalteil fest. Eine quantitative Auswertung erfolgte dort allerdings nicht.

4.14 Zusammenfassung und Ausblick

Während der Fluss newtonscher Fluide in gleichen Geometrien gleichförmige Flussprofile aufweist, zeigt sich das Flussverhalten nicht-newtonscher Fluide abhängig von der Vorgeschichte des Flusses. Im Fließgleichgewicht zeigen scherverdünnende Flüssigkeiten ein abgeflachtes Flussprofil, welches am Besten durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann. Variierende Flussgeometrien erschweren allerdings die Beschreibung deutlich.

Die direkt hinter einer Verjüngung gemessenen Flussprofile kann man anhand der Flussbedingungen kurz vor der Verjüngung erklären: Die Geometrieänderung des Kanals bedingt einen starken Elongationsfluss, aufgrund dessen die Polymere vor der Verjüngung stark gestreckt werden. Folglich steigt der Widerstand, den die Polymere

dem Fluss entgegengesetzt. Der Fluss stellt sich dadurch so ein, dass die gesamte dissipierte Energie minimiert wird. Infolgedessen sind alle Polymere an der Verjüngung gestreckt. Man sieht dies auch in Abbildung 4.6. Aufgrund dieser identischen Konfiguration weisen die Polymere entlang der y -Achse alle den gleichen Widerstand gegen den Fluss auf. Folglich ist die Viskosität entlang dieser Achse konstant, was wiederum ein parabolisches Flussprofil bedingt. Ab einer bestimmten Elongationsrate, welche nötig ist, um die Elongation der Polymere zu induzieren, ist dieses Ergebnis unabhängig von der Flussrate (Perkins, 1997; Smith, 1998; Larson, 1999).

Die Relaxation der anfänglich gestreckten Polymere im Scherfluss nach der Verjüngung bedingt eine Erhöhung des hydrodynamischen Radius und damit eine Erhöhung der Energiedissipation der Polymere (Colby u. a., 2006). Somit steigt die lokale Viskosität eines Fluidelements während der Relaxation der Polymere bis diese ihren stationären Zustand erreicht haben.

Bei moderaten Weissenbergzahlen von $Wi \approx 10$ ist die Relaxationszeit des Flussprofils τ_{channel} gleich der charakteristischen Relaxationszeit der Polymere τ_{theo} . Bei solch niedrigen Weissenbergzahlen sind die Scherraten nahe der Mitte des Kanals ($-6\mu\text{m} < y < 6\mu\text{m}$) niedriger als die kritische Scherrate der Polymerlösung. Folglich relaxieren die Polymere in diesem Bereich innerhalb ihrer charakteristischen Relaxationszeit τ_{theo} bis zu ihrer Grundzustandskonformation. Wie gezeigt, spielt die Diffusion der Polymere zwischen Bereichen unterschiedlicher Scherraten hierbei keine Rolle.

Mit steigender Weissenbergzahl nimmt die Relaxationszeit des Flussprofils ab. Dies liegt daran, dass der Bereich in der Mitte der Flussprofile, in dem die Scherraten $\dot{\gamma} < 1/\tau_{\text{theo}}$ sind, mit steigender Flussrate kleiner wird und deshalb das Flussprofil immer mehr von Scherraten $\dot{\gamma} > 1/\tau_{\text{theo}}$ dominiert wird. In diesen Bereichen hoher Scherraten erreichen die Polymere ihre stationären Zustände schneller, da bei höheren Scherraten nur noch Moden mit kurzen Relaxationszeiten $\tau_{\text{mode}} < 1/\dot{\gamma}$ relaxieren können. Dementsprechend sind die stationären Zustände für Polymere in Bereichen mit niedrigen Scherraten weiter entfernt als für Polymere in Bereichen hoher Scherraten. Folglich ist die Relaxation der Polymere und der damit einhergehenden Erhöhung der lokalen Viskosität in der Kanalmitte am längsten beobachtbar und erniedrigt sich die Relaxationszeit des Flussprofils mit steigender Weissenbergzahl. Abbildung 4.15 veranschaulicht das hier entwickelte mikroskopische Modell zur Entwicklung der Flussprofile.

Die detaillierten Einblicke in die Flussprofilrelaxation der Polymerlösungen eröffnen den Weg in die weitere Entwicklung komplexer Mikrofluidikchips. Die in dieser Arbeit gezeigten physikalischen Phänomene spielen in allen Mikrofluidikkanälen eine Rolle, in denen Elongationsflüsse auftreten. Insbesondere bei der Verwendung von Flüssigkeiten, in denen Anisotropien durch solche Geometrien hervorgerufen werden können, dürften die gezeigten Relaxationsprozesse auftreten. Dies trifft auf viele häufig verwendete Flüssigkeiten, wie Emulsionen und Suspensionen, die große Biomoleküle, Polymere oder andere nicht-sphärische Partikel enthalten, zu. Die präsentierte Arbeit

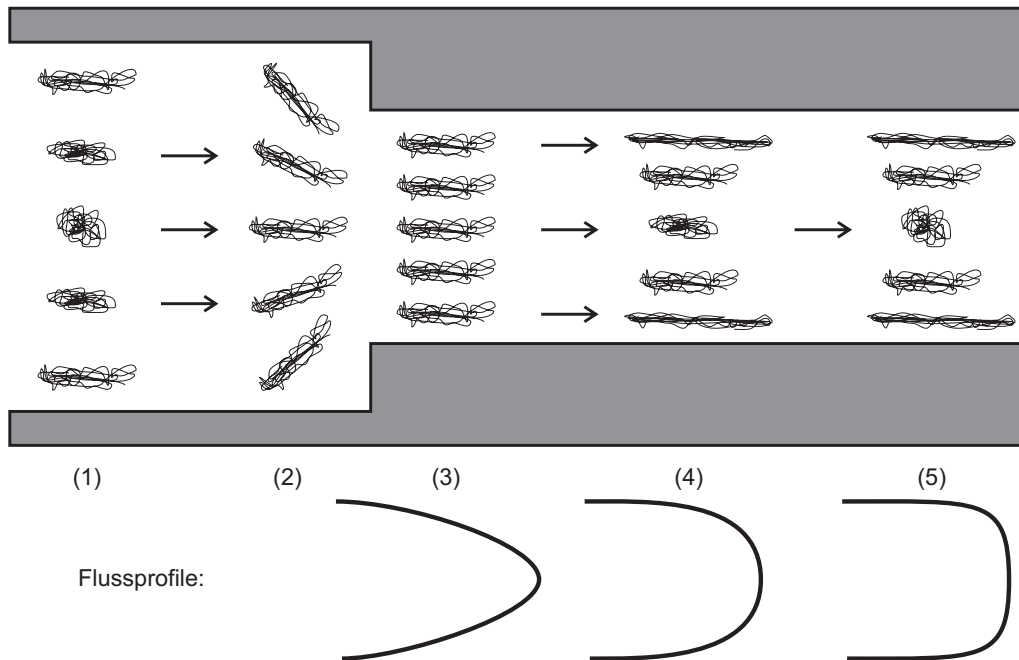


Abbildung 4.15 **Aus den makroskopischen Messungen abgeleitetes mikroskopisches Modell des Polymerflusses:** Die Pfeile dienen zur Kennzeichnung der jeweiligen Konformationsänderungen der Polymere an den verschiedenen Positionen im Kanal. (1) Im stationären Zustand, weit entfernt von Geometrieänderungen, sind die Polymere nahe den Kanalwänden aufgrund der höheren Scherrate im Mittel stärker gestreckt als in der Kanalmitte. (2) Aufgrund des Elongationsflusses an der Verjüngung werden auch die Polymere in der Kanalmitte gestreckt. (3) Direkt hinter der Verjüngung sind immer noch alle Polymere gestreckt, folglich ist die Viskosität über den Kanalquerschnitt konstant und es wird ein parabolisches Flussprofil gemessen. (4) Die Polymere an den Kanalwänden erreichen ihre Fließgleichgewichtskonformationen aufgrund der hohen Scherraten an den Wänden und der niedrigen Flussgeschwindigkeit sehr schnell. (5) Polymere nahe der Symmetrieachse des Kanals benötigen für die Relaxation bis zur Fließgleichgewichtskonformation am längsten.

4 Polymerrelaxation im Scherfluss nach einer Verjüngung

bildet einen wichtigen Grundstein zum Verständnis der hier dominierenden Effekte.

5 Flussverhalten von Suspensionen

Die Rheologie von Suspension spielt im alltäglichen Leben eine große Rolle. So werden bspw. die Fließeigenschaften von Wandfarben so eingestellt, dass die Farbe im Eimer noch flüssig ist, die Farbe jedoch an der Wand haften bleibt. In diesem Kapitel wird das Fließverhalten nicht-kolloidaler Lösungen in Mikrofluidikkanälen untersucht. Nicht-kolloidale Suspensionen beinhalten Partikel, welche so groß sind, dass ihre brownischen Bewegungen vernachlässigt werden können (Mewis u. Wagner, 2012).

Die Fließeigenschaften dieser Lösungen können allerdings oftmals nicht mehr mit klassischen Kontinuumstheorien beschrieben werden und erfordern neue Ansätze (Campbell, 1990; Pouliquen u. Gutfraind, 1996; MiDi, 2004; Isa u. a., 2007). Beispielsweise skalieren die beobachteten Flussprofile nicht mehr mit der Größe der Kanalgeometrie, sondern mit der charakteristischen Größe der Partikel. Flussprofile in rechteckigen Kanälen gleichen denen von Herschel-Bulkley Fluiden mit Fließgrenze („yield stress“ (Mezger, 2007)), skalieren allerdings völlig anders mit der Flussgeschwindigkeit (Isa u. a., 2007; Schall u. van Hecke, 2010). Solche Suspensionen können sich mit steigender Flussgeschwindigkeit wie Festkörper, Flüssigkeiten oder Gase (Jop u. a., 2006) verhalten. Als Beispiele hierfür kann ein Sandhügel (fest) oder der Fluss aus einem Silo (flüssig) angeführt werden.

Messungen an Suspensionen mit zeitlich veränderlichen Flussfeldern wurden in Toiya u. a. (2004) berichtet. Dort wird das Verhalten eines granularen Systems unter oszillatorischen Scherbewegungen in einem Couette-Rheometer beschrieben. Bei jeder Bewegungsumkehr wurde kurz eine erniedrigte Scherspannung gemessen, während sich das Material gleichzeitig verdichtete.

Verkleinert man nun die Größe der Messgeometrien soweit, dass sie von der gleichen Größenordnung wie die Größe der Partikel in den Suspensionen ist, so ist zu erwarten, dass sich die lokalen Effekte der Partikel noch stärker auf das Flussverhalten der Flüssigkeiten auswirken. In diesem Kapitel wurden Messungen an Suspensionen durchgeführt, bei denen die charakteristischen Größen der Kanäle nur mehr wenig größer als die Partikelgröße der in den Suspensionen enthaltenen Teilchen sind.

5.1 Verhalten einer Suspension an einer Engstelle

Haw (2004) führte Messungen an Suspensionen durch, welche durch eine Engstelle fließen mussten. Zur Durchführung wurde eine Suspension mit harten Kugeln in eine

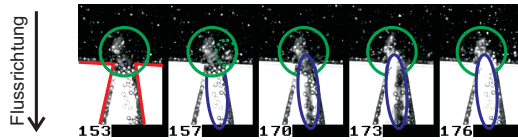


Abbildung 5.1 **Flussverhalten von Suspensionen an einer Engstelle:** Gezeigt sind einzelne Bilder eines Videos bei dem der Fluss einer Suspension an einer Mikrofluidikkanalengstelle beobachtet wurde. Die rote Umrandung verdeutlicht die Geometrie der Engstelle. Die Nummern geben den Bildindex im Video an.

Kapillare aufgesogen. Dabei wurde ein Verklumpen („jamming“) der Flüssigkeit und anschließendes Auflösen der Klumpen beobachtet. Die Bewegungen der einzelnen Kugeln wurden bei diesen Experimenten jedoch nicht nachverfolgt. Bei einer Erhöhung der Konzentration der Kugeln in der Suspension vor der Engstelle erhöhte sich die nach der Engstelle gemessene Konzentration jedoch nur bis zu einem (vom Durchmesser der Kugeln abhängigen) Grenzwert.

Betrachtet man das Verhalten einer hochkonzentrierten Suspension von Mikrokugeln (Durchmesser $10\ \mu\text{m}$) an einer Engstelle in einem Mikrofluidikkanal, so kann man ebenfalls Verstopfungen feststellen. In Abbildung 5.1 sind Bilder eines Videos gezeigt, bei dem eine solche Engstelle beobachtet wurde. Die Bildrate des Videos beträgt 17 Bilder pro Sekunde.

Man sieht, dass die Engstelle stark verstopft ist, da die Partikeldichte nach der Engstelle wesentlich geringer ist als stromaufwärts. Innerhalb des grün-markierten Bereichs lösen sich in kurzer Zeit größere Cluster (Bild 153 zu 157, gestrichelter Bereich). Innerhalb des blauen Bereichs erkennt man in den Bildern 170 und 173 einen dunklen Streifen. Dieser ist durch einen sehr schnellen Fluss von Kugeln verursacht, welche aufgrund der endlichen Belichtungszeit der Einzelbilder verschmieren. Von Bild 173 bis Bild 176 stoppt dieser Fluss abrupt.

Zur weiteren Untersuchung der sogenannten „Jamming“-Effekte wurden Flussprofiluntersuchungen von Suspensionen in Mikrofluidikkanälen durchgeführt.

5.2 Verteilung der Kugeldichte in engen Kanälen mit mehr als 3 Kugeldurchmessern Breite

Zuerst wird die Verteilung von Kugeln in einem Kanal untersucht, dessen Breite mehr als der dreifache Durchmesser der Kugeln ist. Hierzu wurde eine konzentrierte Suspension von Mikrokugeln durch einen geraden, rechteckigen Kanal geleitet. Der Kanal ist nur wenig höher als der Durchmesser der Kugeln, so dass nur eine Monolage Kugeln im Kanal fließen kann.

Eine charakteristische Helligkeitsverteilung ist in Abbildung 5.2 gegeben. Die Kanalwände befinden sich an den Positionen (1) und (5). Man erkennt dies in der Hel-

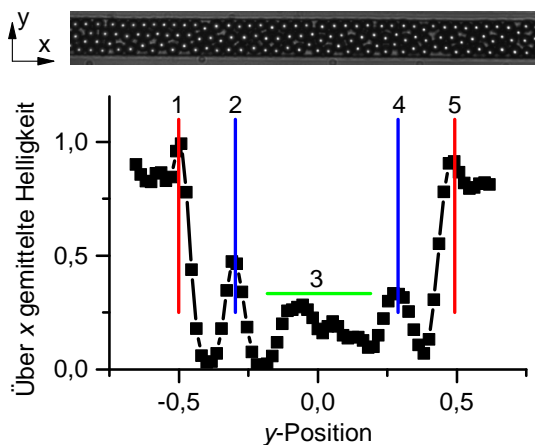


Abbildung 5.2 **Dichteverteilung der Kugeln:** Die Abbildung oben zeigt den Mikrofluidikkanal mit der Kugelsuspension und dem verwendeten Koordinatensystem. Der Graph darunter zeigt die entlang der x -Achse gemittelte Helligkeitsverteilung. Die x -Achse ist auf die Kanalbreite normiert, die Helligkeiten sind auf die minimale und maximale auftretende Helligkeit normiert. Weiß entspricht einem Wert von 1, schwarz einem Wert von 0. An den Kanalwänden (Positionen 1 und 5) tritt ein starker Helligkeitsabfall in Richtung Kanalmitte auf, anschließend folgt ein Peak (2 und 4). In der Mitte des Kanals (3) ist das Helligkeitsprofil diffus.

ligkeitsverteilung an der stark abfallenden Helligkeit. Diese wird durch die schwarze Umrandung der Kugeln verursacht. Die hellen Mitten der Kugeln bedingen einen folgenden scharfen Peak (2 und 4). Die Schärfe dieser Peaks entsteht dadurch, dass sich sehr viele Kugeln genau an den Kanalwänden befinden.

Solange an den Kanalwänden Reibung zwischen dem Fluid und dem Kanal stattfindet, ist die Flussgeschwindigkeit in der Kanalmitte am höchsten. Fließen nun Kugeln in der Mitte des Kanals, so können diese gegen Kugeln nahe den Kanalwänden stoßen. Dadurch werden die Kugeln nahe den Wänden noch weiter in Richtung der Wände gedrückt. Folglich bildet sich eine Lage Kugeln an jeder der beiden Kanalwände aus. Die Kugeln in der Kanalmitte können jedoch noch die Kugeln nahe den Wänden passieren.

5.3 Verteilung der Kugeldichte in engen Kanälen mit weniger als 3 Kugeldurchmessern Breite

Abbildung 5.3 zeigt einen Kanal und die gemittelte Verteilung von Kugeln in einem Kanal, dessen Breite kleiner als der dreifache Kugeldurchmesser ist. Man erkennt, dass an den Rändern des Kanals, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, zwei scharfe Peaks (an den Positionen 2 und 4) auftreten. Jedoch ist hier auch der Peak in der Mitte des Kanals (Position 3) sehr spitz. Die Kugeln befinden sich folglich in drei räumlich scharf abgegrenzten Lagen.

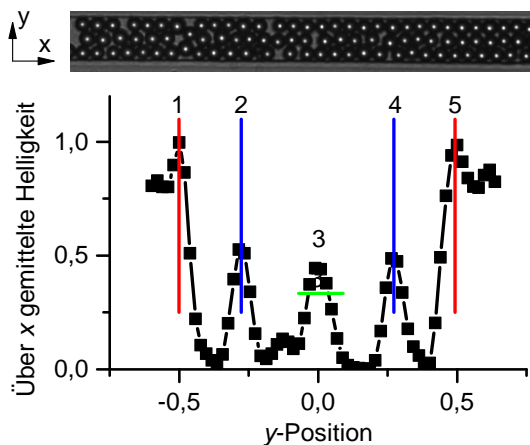


Abbildung 5.3 **Dichteverteilung der Kugeln:** Graph analog zu Abbildung 5.2. In diesem engeren Kanal, ist der Bereich in der Mitte (3) allerdings deutlich schärfer ausgeprägt.

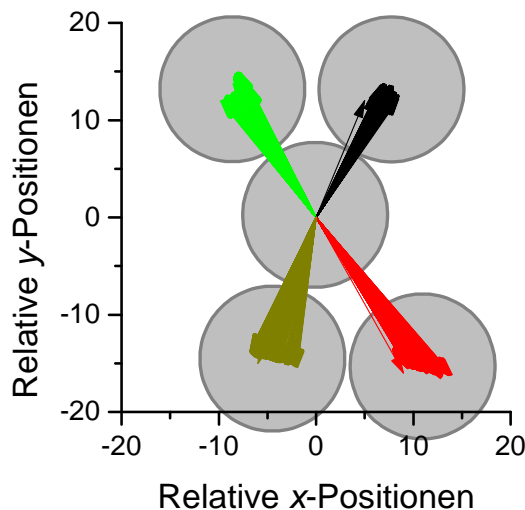


Abbildung 5.4 **Relative Kugelpositionen während eines Flusses:** Abstände von 4 Kugeln relativ zu einer mittleren Kugel, welche sich in der Kanalmitte (Position 3 in Abbildung 5.3) befindet. Die Abstände sind in willkürlichen Einheiten (Pixel) angegeben. Jeder Pfeil entspricht einer relativen Position in einem Videobild. Jede Farbe entspricht je einer der Kugeln, welche schematisch eingezeichnet sind.

5.4 Flussprofil in engen Kanälen mit weniger als 3 Kugeldurchmessern Breite

Betrachtet wird der Fluss einer konzentrierten Suspension mit Kugeln in einem Kanal, welcher weniger als der dreifache Kugeldurchmesser breit ist (gleicher Kanal und gleiche Kugeln wie in Abschnitt 5.3).

Abbildung 5.4 zeigt die Abstände von 5 Kugeln während des Flusses durch den Kanal. Die Kugeln passierten hierbei den vollständigen Aufnahmebereich der Kamera. Man sieht, dass sich die Positionen der Kugeln zueinander während des Flusses nur sehr wenig ändern.

Ändern sich die Abstände der Kugeln zueinander nur sehr wenig, so bedingt dies, dass alle Kugeln mit ähnlichen Geschwindigkeiten fließen. Folglich erwartet man ein

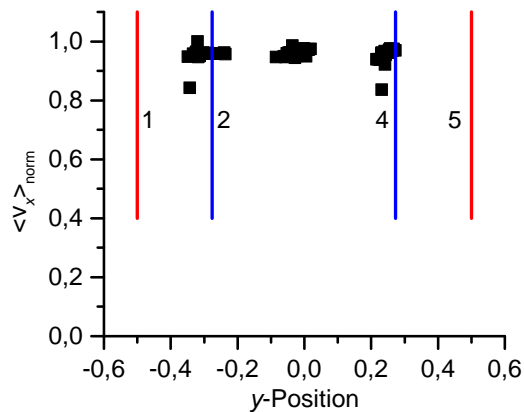


Abbildung 5.5 **Pfropfenströmung in einem engen Kanal:** Die Geschwindigkeiten der Kugeln aus Abbildung 5.3 wurden mit einem Partikeltracking Algorithmus bestimmt. Sie sind auf die maximal gemessene Flussgeschwindigkeit normiert. Zur Orientierung wurden die Positionen 1, 2, 4 und 5 aus Abbildung 5.3 mit eingezeichnet. Die Flussgeschwindigkeit ist an allen Positionen über den Kanalquerschnitt gleich.

pfropfenförmiges Flussprofil („Plug flow“). Um das Flussprofil bestimmen zu können wurde der zeitliche Verlauf der Kugelpositionen ausgewertet. Die Positionen wurden mithilfe eines Partikeltrackingskripts ermittelt. Zur Reduzierung des Rauschens, welches bspw. aufgrund des Sensorrauschens der Kamera auftritt, wurden die erhaltenen Positionsdaten vor der Berechnung der Geschwindigkeiten geglättet.

Das Strömungsprofil ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Man erkennt, dass bei einem solchen Fluss eine sogenannte Pfropfenströmung vorherrscht. Alle Kugeln im Kanal haben annähernd dieselbe Flussgeschwindigkeit.

Verkleinert man das Verhältnis ζ von Kanalbreite zur Größe der Partikel, so erwartet man für kleine ζ einen Übergang von einem kontinuierlichen, Herschel-Bulkley-artigen Profil in eine Pfropfenströmung. Dies liegt daran, dass sich bei kleinen ζ die Kugeln nicht mehr passieren können. Dass dies bei $\zeta > 2$ passiert, kann dadurch erklärt werden, dass bei $2 < \zeta < 3$ bereits die Wahrscheinlichkeit, dass eine Kugel in der Mitte des Kanals zwei Kugeln an den beiden seitlichen Wänden des Kanals passieren muss, groß genug ist, so dass dies oft auftritt. Der Kanal ist jedoch zu klein als dass die mittlere Kugel gleichzeitig zwei gegenüberliegende Kugeln passieren könnte. Folglich ist der Fluss der mittleren Kugel behindert und das Flussprofil muss sich dementsprechend anpassen.

5.5 Gepulster Fluss in einem dünnen Kanal mit niedriger Partikelkonzentration

Erste Messungen zur Druckausbreitung in Mikrofluidikkanälen wurden bereits von Wunderlich u. a. (2010) durchgeführt. Das Ausbreitungsverhalten von Druckimpulsen in einem mit einem Fluid gefüllten Mikrofluidikkanal konnte dort mithilfe der Telegraphengleichung beschrieben werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll das Ausbreitungsverhalten von Druck- bzw.

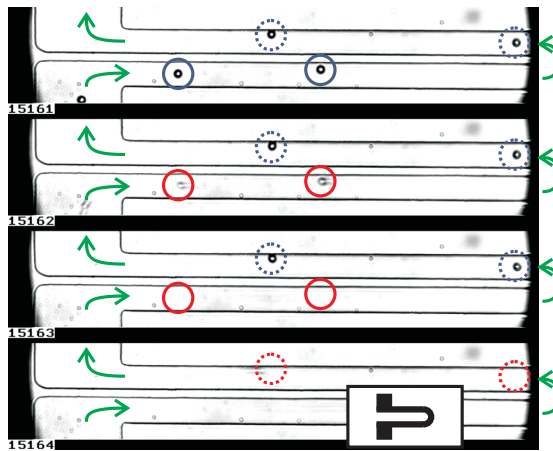


Abbildung 5.6 **Ausbreitung des Flussfeldes des Lösungsmittels:** Gezeigt sind 4 aufeinanderfolgende Bilder eines Videos sehr kurz nach Anlegen eines Flussimpulses. Die Bildrate beträgt 546 fps. Die Pfeile geben die Flussrichtung an. Markiert sind zwei Kugeln nahe dem Kanaleinlass (durchgezogene Kreise) und zwei Kugeln nahe dem Auslass (punktierter Kreise). Man sieht, dass sich die Kugeln am Einlass bereits im Bild mit Index 15162 bewegen, die Kugeln nahe dem Auslass erst in Bild 15164. Das Inset im untersten Bild zeigt die Geometrie des gesamten Kanals.

Flussfeldimpulsen in einer dichten Suspension untersucht werden. Hierzu wurde zuerst ein zeitlich veränderliches Flussfeld in einem Fluid in einem U-förmigen Kanal (siehe Inset in Abbildung 5.6) betrachtet (Kanal: $20 \times 20 \mu\text{m}^2$, Kugeldurchmesser: $6 \mu\text{m}$).

Abbildung 5.6 zeigt vier aufeinanderfolgende Bilder eines Videos kurz nachdem ein Druckimpuls an den Einlass angelegt wurde. Die Zeitdifferenz zwischen den Bildern beträgt 2 ms. In Bild 15161 sieht man noch alle Kugeln, sowohl nahe dem Einlass, als auch nahe dem Auslass, ruhen. Während der Belichtung des Kamerachips für Bild 15162 beginnen sich die Kugeln nahe dem Einlass bereits zu bewegen. Die Kugeln nahe dem Auslass befinden sich noch in Ruhe. Gleiches gilt auch noch für Bild 15163, so dass Aufnahmeartefakte, welche bspw. aufgrund des Ausleseverhaltens des Kamerachips („Rolling-Shutter-Effekt“) ausgeschlossen werden können. Erst in Bild 15164 ist eine Bewegung der Kugeln nahe dem Auslass erkennbar.

Diese Messungen wurden mehrere Male in einem Kanal durchgeführt, dessen gesamte Länge 8 mm betrug. Als mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit v wurde

$$v = 1,9 \pm 1,5 \text{ m/s} \quad (5.1)$$

gemessen. Das zeitliche Auflösungsvermögen wurde hierbei durch die schnellstmögliche Bildaufnahme rate der Kamera limitiert. Die Messung passt gut mit dem aus Wunderlich u. a. (2010) erwarteten Wert zusammen.

5.6 Gepulster Fluss in einem dünnen Kanal mit hoher Partikelkonzentration

Geht man nun über zu Systemen, in welchen konzentrierte Suspensionen in Mikrofluidikkanälen fließen, so muss neben dem elastischen Verhalten des Kanals auch das Ver-

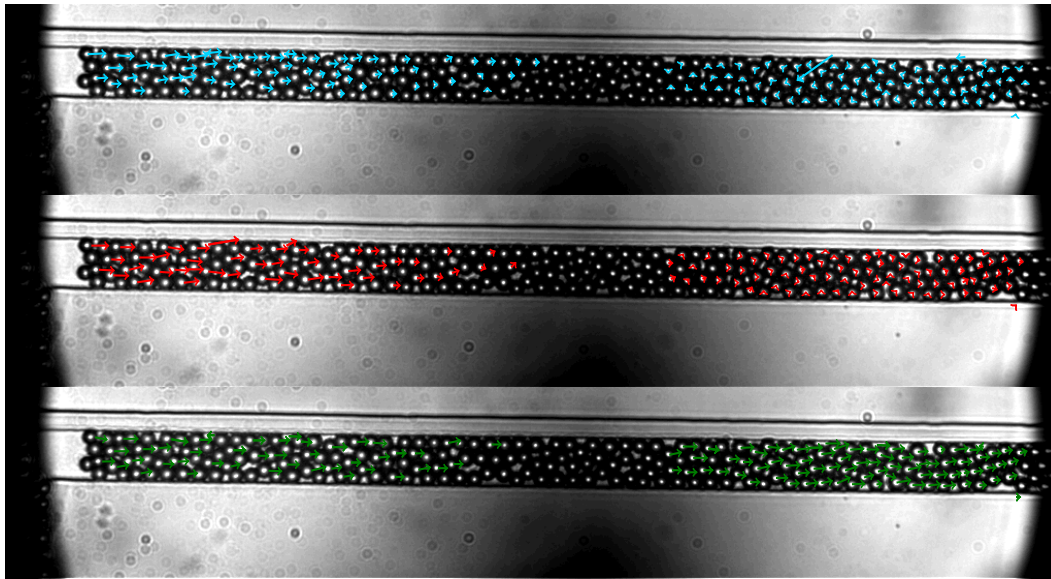


Abbildung 5.7 **Ausbreitung einer Dichteschwankung in einer konzentrierten Suspension:** Gezeigt sind drei aufeinanderfolgende Bilder eines Videos kurz nach Anlegen eines Druckpulses. Die Zeitdifferenz zwischen den Bildern beträgt 2 ms. Die Verschiebungen der Kugeln von einem Bild zum anderen sind farblich eingezeichnet und zur besseren Kennzeichnung mit einem Faktor 5 skaliert. Der Druckpuls bedingt einen Fluss von links nach rechts.

halten der Teilchen in der Suspension betrachtet werden. So zeigten Toiya u. a. (2004), dass bei oszillatorischen Messungen in einer Couette-Scherkammer die Teilchen eines granularen Materials bei jeder Richtungsumkehr bis zu einer Verschiebung von der Längenskala der Größe der Teilchen verdichtet wurden.

Isa u. a. (2009) führten Messungen an drei verschiedenen Mikrofluidikkanälen mit quadratischen Querschnitten durch, durch die Suspensionen mit Mikrokugeln flossen. Das Verhältnis von Kanalbreite zu Kugeldurchmesser betrug dabei 20, 30 und 40. Obwohl sie einen konstanten Druck anlegten, maßen sie bei den kleineren Kanälen oszillierende Flussprofile. Sie begründeten dies durch sich im Fluss fortpflanzende Dichteschwankungen innerhalb der Suspension.

Abbildung 5.7 zeigt eine Messung der Partikelbewegungen in einem Mikrofluidikkanal ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$, Kugeldurchmesser: $6 \mu\text{m}$). Dargestellt sind 3 aufeinanderfolgende Bilder eines Videos mit einer Bildrate von 545 fps. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Bildern beträgt folglich 2 ms. Farblich eingezeichnet sind die Verschiebungsvektoren der Kugeln zwischen dem abgebildeten und dem nächsten Bild. Zur besseren Erkennung der Verschiebungen sind die Pfeile um einen Faktor fünf verlängert.

Man erkennt, dass im ersten Bild sich hauptsächlich die Kugeln auf der linken Seite des Bildes nach rechts bewegen. Im mittleren Bild bewegen sich bereits mehr Kugeln

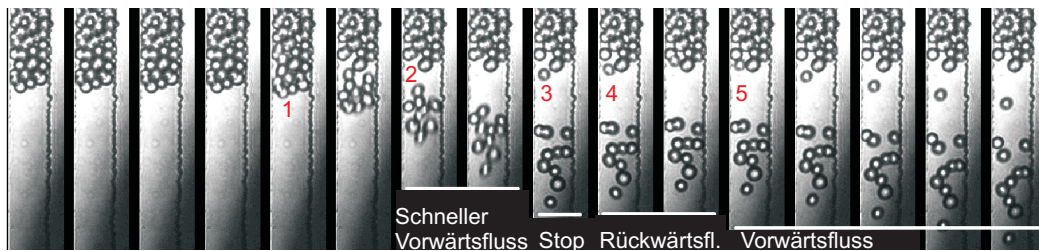


Abbildung 5.8 **Komplexes Flussverhalten in einem gepulsten Flussfeld:** Gezeigt sind aufeinanderfolgende Bilder eines Videos, der Zeitabstand zwischen den Bildern beträgt 4 ms. Die Aufnahmen zeigen das Flussverhalten einer konzentrierten Suspension direkt nach einem Flusspuls (Flussrichtung von oben nach unten).

nach rechts. Erst im untersten Bild bewegen sich auch die Kugeln am rechten Rand im Flussfeld mit. Es findet folglich eine Verdichtung der Kugeln während den ersten beiden Bildern statt, bevor eine Bewegung aller Partikel stattfindet. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Dichteänderung beträgt hier ca. 0,1 m/s.

Bei höheren Impulsamplituden konnte ein weiterer Flusseffekt beobachtet werden. Abbildung 5.8 zeigt das Flussverhalten direkt nach einem Flusspuls in einem gepulsten Flussfeld. Das Flussfeld pulsiert mit einer Frequenz von 0,5 Hz.

Man erkennt, dass direkt nach dem Flusspuls sich einige Kugeln mit sehr hoher Geschwindigkeit bewegen. Nach ca. 10 ms stoppt die Bewegung jedoch, es findet für wenige Millisekunden sogar eine Rückwärtsbewegung statt. Anschließend bewegen sich die Kugeln während der Dauer des angelegten Pulses kontinuierlich vorwärts. Dieses Verhalten wurde während mehrerer Pulse reproduziert.

5.7 Zusammenfassung und Ausblick

Flüsse hochkonzentrierter Suspensionen in Mikrofluidikkanälen zeigen ein sehr komplexes Flussverhalten. Da sich selbst beim Anlegen eines stationären Flussfeldes in anderen Bereichen eines Kanals Flussinstabilitäten bilden können, ist eine genaue theoretische und experimentelle Untersuchung unerlässlich. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei immer enger werdenden Kanälen ein Übergang zu einem Pfropfenflussprofil stattfindet. Gleichzeitig ordneten sich die Kugeln in drei getrennten Lagen an.

Bei gepulsten Flüssen wird das Verhalten der Suspensionen noch komplexer. Selbst bei newtonschen, homogenen Flüssigkeiten sorgt die Wechselwirkung des Fluids mit dem Kanal für eine Veränderung des Druckpulses entlang des Kanals. Bei konzentrierten Suspensionen kann weiterhin eine Dichteänderung beobachtet werden, welche ebenfalls eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit hat.

Ein besonderer Fokus der aktuellen Forschung liegt auf der Untersuchung des Verhaltens hochkonzentrierter Emulsionen. Hierbei wird insbesondere das „Jamming“ untersucht (Biroli, 2007; Goyon u. a., 2010; Nordstrom u. a., 2010). Zusätzlich zu den hier auftretenden Effekten muss dabei auch noch das elastische Verhalten der Tröpfchen in der Lösung berücksichtigt werden. Dementsprechend wichtig ist ein tiefgründiges Verständnis des Verhaltens inelastischer Teilchen in Lösung.

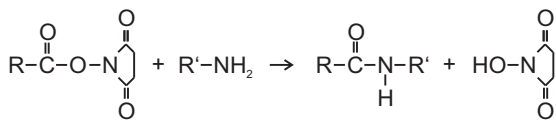


Abbildung 6.1 **Chemische Reaktion der NHS-Ester Bindung:** N-succinimidyl Ester binden unspezifisch an Aminogruppen, wie sie in Proteinen vorkommen. Sie können somit gut zur Funktionalisierung von Proteinen verwendet werden.

6 Methoden zum Kapitel Spinnenseide Proteine

Tabelle 6.1 listet alle verwendeten Chemikalien und Proteine auf, welche in den Kapiteln 6 und 7 verwendet wurden.

Im Folgenden werden die verwendeten Methoden zur Funktionalisierung der Proteine erläutert.

6.1 N-Succinimidester Bindung

N-Succinimidester wurden zur Anfärbung der Proteine in Abschnitt 7.2.2 und bei der Biotinylierung der Proteine in Abschnitt 7.3.1 verwendet.

N-Succinimid-Ester reagieren gut mit primären Aminen (Anderson u. a., 1964), wie sie am N-Terminus von Proteinen in basischen Milieus zu finden sind (Alberts u. a., 2002). Sie binden allerdings generell unspezifisch an Aminogruppen. Aufgrund der Wechselwirkung der Ester mit primären Aminen laufen die Reaktionen nicht in TRIS Puffer ab, da dieser Amine enthält. In dieser Arbeit wurden die Reaktionen deshalb in HEPES Puffer durchgeführt.

6.2 Biotin - Streptavidin Bindung

Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung besteht durch die Verwendung der Biotin-Streptavidin Bindung. Diese Bindung ist eine der stärksten bekannten nicht-kovalenten Bindungen (Holmberg u. a., 2005).

Zuerst wurden die Proteine mit einem Biotin-NHS-Ester wie in Abschnitt 6.1 beschrieben biotinyliert. Anschließend wurden mit Streptavidin funktionalisierte Stoffe

den Proteinlösungen zugegeben, welche sich über die Streptavidin-Biotin Bindung mit den Proteinen verbanden.

Bezeichnung	Hersteller	Eigenschaften
C ₁₆ (eADF4)	a	
AQ ₂₄ NR ₃ (eADF3)	b	
Fibroin	b	
Fibroin VS	b	
PAA	b (CAS 9003-05-8)	10 kDa, 50 wt. % in H ₂ O
PEG	b	35 kDa
DMSO	c (CAS 67-68-5)	Dimethyl-Sulfoxide
GdnSCN	c (A 0703,0100)	Guanidinium-Thiocyanat (6 M)
K ₂ HPO ₄	Serva (Heidelberg) (CAS 7758-11-4)	
TRIS	c (CAS 77-86-1)	
HEPES	c (CAS 7365-45-9)	
B-NHS	Sigma-Aldrich (CAS 35013-72-0)	Biotin N-hydroxysuccinimide Ester
HFIP	Fluka (CAS 920-66-1)	Hexafluoroisopropanol
Fluorescein	Invitrogen (C1311)	5(6)-Carboxyfluorescein diacetate N-succinimidyl Ester

Tabelle 6.1 Die in diesem Kapitel untersuchten Polymere wurden von der Firma AMSilk[®] GmbH in Planegg/Martinsried (a) und dem Lehrstuhl Biomaterialien der Universität Bayreuth (b) zur Verfügung gestellt. Weiterhin sind alle verwendeten Chemikalien aufgeführt. c: AppliChem

7 Spinnenseidenproteine

Spinnenseidenproteine bilden die Basis für eine Vielzahl verschiedenster Anwendungsmöglichkeiten. Aufgrund ihrer Biokompatibilität und physikalischen Eigenschaften stehen sie als neue Materialgrundlage sowohl in der Medizin und Pharmazie als auch als Textilmaterial zur Verfügung. Beispiele zur Verwendung sind Fasern, Kapseln, Partikel, Filme, Schäume und Gele (Spiess u. a., 2010).

Die Aufzucht von Spinnen zur Gewinnung natürlich hergestellter Spinnenseide erweist sich aufgrund des Kannibalismus der Tiere als äußerst aufwändig (Spiess u. a., 2010). Huemmerich u. a. (2004) entwickelten deshalb ein Verfahren zur Herstellung rekombinanter Spinnenseidenproteine. Dies erlaubt sowohl die Herstellung als auch die gezielte Modifikation künstlicher Proteine. Die hergestellten Proteine sind den wichtigsten Proteinen (ADF3 und ADF4) von Fäden der Gartenkreuzspinne *Araneus Diadematus* nachgebildet (Spiess u. a., 2010).

Die physikalischen Eigenschaften der Spinnenseiden werden dem Aufbau der Seidenfasern zugeordnet. Diese bestehen aus Regionen mit kristallinem Charakter welche in amorphe Bereiche eingebettet sind (Smith u. Scheibel, 2010). Die strukturellen Eigenschaften der einzelnen Bereiche können durch die verwendete Aminosäuresequenz bestimmt werden. Die zur Herstellung von Spinnenseidenfasern benötigten Schritte wurden von Rammensee u. a. (2008) beschrieben.

In diesem Kapitel wird auf weitergehende, aus Spinnenseide hergestellte Produkte eingegangen.

Als AQ24(NR3) wird ein biotechnologisch hergestelltes ADF3-Protein (Huemmerich u. a., 2004) bezeichnet, welches aus 24 repetitiven Einheiten (AQ) und einer nicht-repetitiven terminalen Domäne (NR) besteht, als C16 ein künstliches ADF4 (Huemmerich u. a., 2004). Alle in diesem Kapitel verwendeten Proteine sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Die Verfahren zur Herstellung der Proteingele in diesem Kapitel lehnen sich an die in Schacht u. Scheibel (2011) beschriebenen Methoden an. In dieser Arbeit wurde weiterhin untersucht, welche der Methoden sich auf die von der Firma Amsilk bereitgestellten C16 Proteine (siehe Tabelle 6.1) anwenden lassen.

7.1 Herstellung ungefärbter C16 Gele

Ungefärbte Gele aus den von der Firma Amsilk gelieferten Proteinen wurden am zuverlässigsten nach der Methode II in Schacht u. Scheibel (2011) auch bei Konzentrationen von $< 3\%$ (w/v) hergestellt.

Das lyophilisierte C16 wurde zuerst in GdnSCN gelöst (50 mg/mL), zentrifugiert (3 Minuten bei 16000rcf) und anschließend gegen einen TRIS Puffer (10 mM, pH 8, HCl) dialysiert. Die Konzentration der gelösten Proteine beträgt dann ca. 13 mg/mL bis 18 mg/mL. Abschließend gelierte die Lösung bei 37 °C für mehr als 24 Stunden. Während des Gelierungsprozesses wurde darauf geachtet, dass die Probe nicht bewegt wurde, da Bewegungen der Probe den Gelierungsprozess verzögern bzw. sogar verhindern konnten.

7.2 Herstellung fluoreszierender C16 Gele

In diesem Teil der Arbeit wurden fluoreszenzmarkierte Proteingele hergestellt. Es wurden zwei Möglichkeiten der Gelanfärbung gefunden. Beide Ansätze wurden auch in Schacht u. Scheibel (2011) mit den am Lehrstuhl Biomaterialien, Universität Bayreuth, hergestellten C16-Proteinen erfolgreich durchgeführt.

7.2.1 Färbung der Proteine nach dem Gelierungsprozess

Eine Möglichkeit, fluoreszenzmarkierte C16-Protein Gele herzustellen, ist zuerst C16 gelieren zu lassen und das dadurch erhaltene Gel nachträglich einzufärben.

Hierzu wurde zuerst ein Gel wie in Abschnitt 7.1 beschrieben hergestellt. Anschließend wurden ca. 1-2 μ l Thioflavin T (100 μ M) auf das Gel pipettiert und dieses bei 4 °C aufbewahrt.

Thioflavin T bindet vornehmlich an Strukturen, welche aus β -Faltblättern aufgebaut sind (Slota u. a., 2007). Beim Gelierungsprozess der C16 Proteine entstehen Nanofibrillen (Rammensee u. a., 2006), welche zu großen Teilen aus β -Faltblatt Strukturen aufgebaut sind (Schacht u. Scheibel, 2011).

Hierdurch konnten auch mit den von der Firma Amsilk bereitgestellten Proteinen homogen gefärbte C16-Gele hergestellt werden.

7.2.2 Färbung der Proteine vor dem Gelierungsprozess

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zuerst die Proteine zu fluoreszenzmarkieren und erst anschließend gelieren zu lassen. Die Proteine könnten somit auch zur Herstellung fluoreszenzmarkierter Kugeln oder ähnlichem verwendet werden.

7.2.2.1 Labeln von C16

In einem ersten Teilschritt wurden die einzelnen C16 Proteine fluoreszenzmarkiert. Als Farbstoff wurde Fluorescein (siehe Tabelle 6.1) verwendet.

Der Farbstoff wurde in DMSO gelöst (8,3 mg in 0,5 mL). Die C16 Proteine wurden in GdnSCN gelöst (50 mg in 4 mL) und die Lösung gegen einen entgasten HEPES Puffer (10 mM, pH 7,7, NaOH) dialysiert.

Anschließend wurde die Proteinlösung 4 Minuten bei 20000 g zentrifugiert und die Proteinkonzentration im Überstand mithilfe des Nanodrops zu ca. 5 mg/mL bestimmt. Der in DMSO gelöste Farbstoff wurde mit einem ca. 10-fachen molaren Überschuss zu der Proteinlösung hinzugegeben. Die Inkubation fand unter Ausschluss von Licht bei Raumtemperatur statt und betrug 2,5 Stunden. Anschließend wurde die Proteinlösung gegen HEPES (10 mM, pH 7,9, NaOH) und abschließend gegen TRIS (10 mM, pH 8, HCl) dialysiert. Zur weiteren Verwendung wurde die Proteinlösung zentrifugiert (16000 g, 4 min, RT).

Die Ankopplung des Farbstoffes fand über eine NHS Bindung statt, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben.

7.2.2.2 Aufkonzentration des selbstgelabelten Proteins mit PEG

Da die Konzentration der im obigen Abschnitt erhaltenen Proteinlösung zu gering ist, als dass ein spontaner Gelierungsprozess wie in Abschnitt 7.1 einsetzen würde, muss Flüssigkeit aus der Lösung entfernt werden. Hierzu wurde ein Becherglas mit wässriger PEG-Lösung (20 %w/v) gefüllt und in diese ein Dialyseschlauch mit der fluoreszenzmarkierten Proteinlösung gelegt. Nachdem sich die Proteinkonzentration auf ca. 20 mg/mL bis 25 mg/mL erhöht hat, wurde die Lösung auf ein Deckgläschen pipettiert. Nach ca. 30 Minuten bildete sich dann ein Gel aus.

7.3 Magnetisierbare C16 Gele

Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung der Proteingele besteht darin, diese mit Eisenpartikeln zu versetzen und die Gele somit auf Magnetfelder responsiv zu machen. Aufgrund der guten Biokompatibilität der verwendeten Spinnenseidenproteine können damit Stoffe zur Reparatur oder zum Ersatz menschlichen Gewebes hergestellt werden. Durch Funktionalisierung dieses Gewebes ist es möglich, die Eigenschaften desselben, wie bspw. die Form oder Härte, nachträglich zu verändern. Durch Stimulation eines magnetisierbaren Geles könnte ein Muskelerersatzgewebe erzeugt werden.

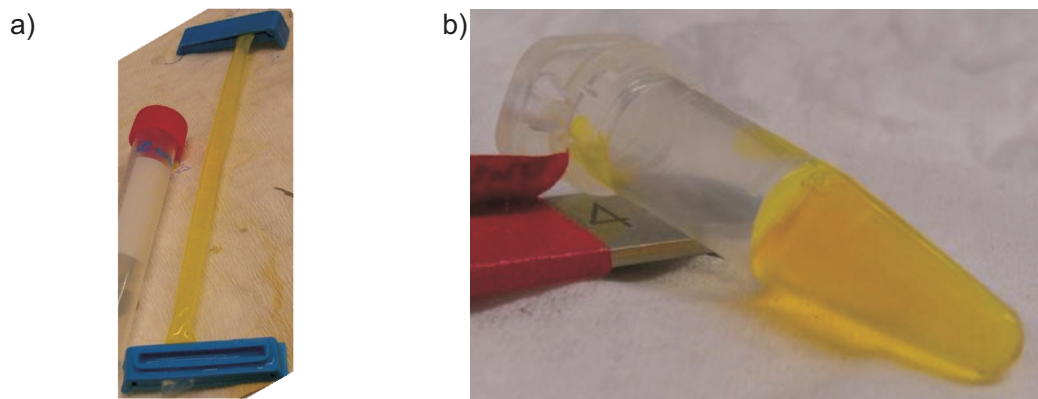


Abbildung 7.1 **Fluoreszierendes Proteingel:** a) Lösung mit fluoreszenzmarkierten Proteinen. b) Gel aus der Proteinlösung von a).

7.3.1 Biotinylieren der C16 Proteine

Zuerst werden die C16 Proteine biotinyliert um anschließend funktionalisierte Eisenpartikel an die Proteine binden zu können. Die Biotinylierung erfolgt mithilfe eines Biotin-NHS-Esters (siehe Abschnitt 6.1). Hierfür wurde folgendes Protokoll ausgearbeitet:

- 50 mg/mL C16 in GdnSCN lösen
- durch Pipettieren vermischen
- bei 20000 g und RT für 5 min zentrifugieren und den Überstand nehmen
- anschließend gegen HEPES dialysieren (HEPES: 10 mM, 2 L, pH 7,65, NaOH, entgast) und nochmal für 10 min bei 20000 g und RT zentrifugieren
- eine 100 mM DMSO-Biotin-NHS-Ester Lösung herstellen und von dieser die 5–10fache Anzahl an Biotin-NHS-Ester Molekülen zur Proteinlösung unter Rühren langsam dazugeben
- 1 h inkubieren lassen und anschließend gegen TRIS dialysieren (10 mM, pH 8, HCl, entgast)

Zum Biotinylieren wurden die Proteine gegen HEPES Puffer dialysiert, da das TRIS ein primäres Amid hat. Dadurch würde der Biotin-NHS-Ester an die TRIS Moleküle binden und nicht an das Aminoende des Proteins. Folglich braucht man einen amidfreien Puffer, wie bspw. HEPES. Ein Phosphatpuffer könnte generell auch zur Biotinylierung verwendet werden, scheidet aber aufgrund des verwendeten Proteins aus, da die Proteine in Phosphatpuffer ausfallen können.

7.3.2 Inkubation mit Eisenpartikeln

Um die Eisenteilchen fest in das Gel einzubetten, wurden mit Streptavidin funktionalisierte Eisenpartikel („Basic MicroBeads“, Miltenyi Biotech) mit einem Durchmesser von ca. 50 nm bis 70 nm verwendet. Die Eisenpartikel bestehen aus einem offenporigen Zuckerpolymer, in das Eisenteilchen eingebettet sind.

Zur Bindung der Eisenpartikel an die biotinylierten C16 Proteine wurden die Flüssigkeiten 1:10 vermischt (bspw. 100 μ L C16 + 10 μ L Eisenpartikel) und anschließend bei 4 °C gelagert.

7.3.3 Gelieren

Anschließend geliert die Lösung mit C16 Proteinen und Eisenpartikeln zwei Tage lang (wie in Abschnitt 7.1) bei 37 °C. Man erhält ein durchsichtiges, aufgrund der Eisenpartikel allerdings bräunlich gefärbtes Hydrogel.

7.3.4 Test der Magnetisierbarkeit

Zum Testen der Magnetisierbarkeit wurde ein Teil des Gels ausgeschnitten und auf einen Tropfen TRIS Puffer (10 mM, pH 8, HCl) gegeben, so dass das Gel auf dem Tropfen schwamm. Anschließend wurde ein kleiner Magnet neben die Probe gelegt. Man sieht wie das Gel zum Magneten fließt. Durch Umpositionieren des Magneten auf verschiedene Seiten der Probe konnte sichergestellt werden, dass die Bewegung des Gels aufgrund des Magnetfeldes erfolgte. Nach 6 Tagen wurde dieser Test erfolgreich wiederholt. Dies zeigt, dass die Eisenpartikel fest in das Gel eingebettet sind.

7.4 Herstellung von C16 Mikrokugeln

Das Protein C16 eignet sich sehr gut um Mikrokugeln mit einem Durchmesser von ca. 1 μ m bis 5 μ m herzustellen. Eine gute Übersicht über die verschiedenen Proteinaggregate, welche allgemein aus den beiden Proteinen AQ24NR3 (eADF3) und C16 (eADF4) hergestellt werden können, erhält man aus Rammensee u. a. (2008).

Versetzt man eine Lösung von C16-Proteinen mit einem hochkonzentrierten K_2HPO_4 Puffer, so fallen ab einer Endkonzentration > 400 mM die C16 Proteine aus und bilden Mikrokugeln (Slota u. a., 2008). Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Mikrokugeln wurden in Slota u. a. (2008) untersucht. Die Kugeln sind in den gängigen Denaturierungsmitteln wie 8 M Harnstoff oder 6 M Guanidiniumchlorid stabil, weisen eine glatte Oberfläche und eine massive Innenstruktur auf.

Zur Herstellung von C16 Kugeln wurden 8 mg C16 in 1,5 mL GdnSCN gelöst und über Nacht bei RT stehen gelassen. Das gelöste Protein wurde anschließend gegen TRIS

Puffer (10 mM, pH 8, HCl) dialysiert. Die Endkonzentration beträgt dabei ca. 3 mg/mL. Zum Ausfällen des Proteins und der damit verbundenen Bildung von Kugeln wurden je 500 μ L Proteinlösung und 500 μ L K_2HPO_4 (2 M, pH 8, HCl) vermischt. Aufgrund der Endkonzentration des Kaliumphosphats von 1 M, bilden sich in der Lösung innerhalb weniger Sekunden stabile C16 Mikrokugeln.

7.5 Magnetisierbare C16 Mikrokugeln

Die einfache Herstellung der Proteinmikrokugeln und die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten dieser Mikrokugeln bedingen die Suche nach weiteren Funktionalisierungen der Kugeln.

7.5.1 Herstellung magnetisierbarer Kugeln

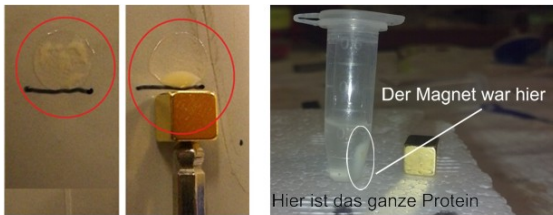
Kombiniert man die Methoden zur Herstellung von Proteinmikrokugeln aus Abschnitt 7.4 mit denen zur Inkubation der Proteinlösung mit Eisenteilchen aus Abschnitt 7.3, so können auch magnetisierbare C16 Mikrokugeln hergestellt werden.

Hierzu werden die Proteine wie in Abschnitt 7.3.1 beschrieben gelöst und biotinyliert. Anschließend werden Eisenpartikel zugegeben und die Proteine durch Zugabe eines hochkonzentrierten Kaliumphosphatpuffers zur Aggregation gebracht.

Im Detail hat sich folgendes Protokoll bewährt:

- 22 mg C16 in 1 mL GdnSCN lösen
- Dialyse gegen TRIS (10 mM, 2 L, pH 8, HCl)
- Dialyse gegen HEPES (10 mM, 2 L, pH 7,65, NaOH, entgast)
- Entfernung von Aggregaten: Zentrifugation für 10 min bei 20000 g und RT
- Man erhält eine klare Flüssigkeit mit einer Proteinkonzentration von ca. 7 mg/mL
- B-NHS: 100 mM in DMSO lösen
- B-NHS in 5 bis 10-fach molarem Überschuss zu der C16-Lösung geben
- Waschen der Probe durch Dialyse gegen TRIS Puffer (10 mM, 2 L, pH 7,9, entgast)
- Magnetic Streptavidin Beads 1:10 zu Proteinlösung zugeben
- 15 Minuten bei 4 °C inkubieren
- K_2HPO_4 zugeben, so dass die Endkonzentration bei 1 M liegt

Abbildung 7.2 Magnetisierbarkeit der C16 Kugeln: Die Lösungen wurden wie in Abschnitt 7.5.1 beschrieben hergestellt. Der goldfarbene Kubus ist ein kleiner Dauermagnet. Linkes Bild: Draufsicht. Sechs Tage nach der Inkubation mit Eisenteilchen wurden zwei Tropfen auf ein Deckgläschen pipettiert. Neben dem in der Abbildung rechts dargestellten Tropfen wurde ein Magnet gelegt und nach wenigen Minuten das Photo aufgenommen. Man erkennt, dass die Proteinkugeln vom Magneten angezogen werden. Rechts: Seitenansicht eines Reaktionsgefäßes. Man sieht, dass die Proteinkugeln gegen die Schwerkraft auf halbe Höhe des Reaktionsgefäßes gezogen werden



7.5.2 Test der Magnetisierbarkeit

Die Magnetisierbarkeit der Proteinkugeln wurde mithilfe eines kleinen Magneten getestet. Hierzu wurden, wie in Abbildung 7.2 links gezeigt zwei Tropfen aus der Proteinlösung jeweils auf einen Objektträger aufgebracht. Neben einen der beiden Tropfen wurde anschließend der Magnet gelegt. Nach wenigen Minuten erkennt man, dass sich bei der Probe mit Magneten fast alle Proteinkugeln neben dem Magneten ansammeln, bei der Probe ohne Magneten, diese in der Flüssigkeit verteilt bleiben. Analoges wird beobachtet, wenn man die Proteinlösung in ein Reagenzgefäß gibt und anschließend einen Magneten neben dem Gefäß anbringt. Die Proteinkugeln werden dann durch das externe Magnetfeld entgegen der Schwerkraft zu dem Magneten gezogen.

Um die Magnetisierbarkeit der eisenhaltigen Proteinkugeln durch ein externes Magnetfeld quantifizieren zu können, wurde die mittlere quadratische Verschiebung (MSD: mean-square-displacement) einzelner C16 Kugeln mit und ohne externem Magnetfeld untersucht. Hierzu wurde eine Woche nach der Herstellung der Proteinlösung ein Tropfen der Lösung auf ein Deckgläschen gegeben und die Probe auf ein Mikroskop gelegt. Das externe Magnetfeld wurde wieder mithilfe eines kleinen Dauermagneten (siehe Abbildung 7.2) erzeugt. Die Bewegung der Mikrokugeln wurde mit einer Videokamera aufgezeichnet. Zur Analyse der Videos wurden die zeitlichen Verläufe der Positionen einzelner Kugeln mithilfe des Partikeltracking-Algorithmus in OpenBox (Schilling u. a., 2004) mit und ohne externem Magnetfeld ausgewertet. Aus den Positionen wurde die mittlere quadratische Verschiebung mittels

$$\text{MSD}_i(t) = \left\langle \left(\vec{R}_i(\tau+t) - \vec{R}_i(\tau) \right)^2 \right\rangle_{\tau} \quad (7.1)$$

berechnet. Hierbei geben i die Nummer der Kugel und \vec{R} die Position der Kugel an.

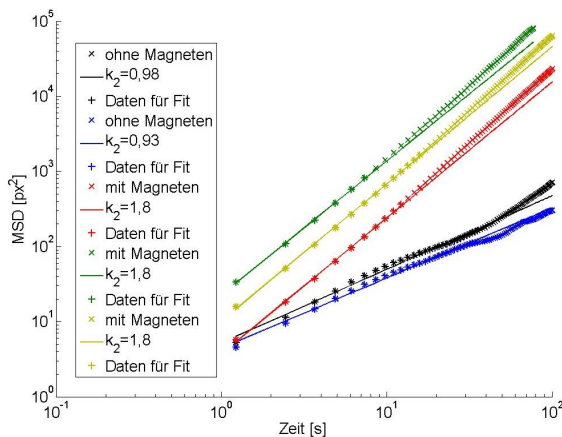


Abbildung 7.3 MSD der eisenhaltigen Proteinkugeln: Aus der Bewegung eisenhaltiger Proteinkugeln mit und ohne externem Magnetfeld wurde die mittlere quadratische Verschiebung (MSD: Mean-Square-Displacement) ausgewertet. Das MSD wurde mit folgender Anpassungsformel gefittet: $MSD = k_1 \cdot t^{k_2}$ Für eine rein diffusive Bewegung gilt: $k_2 = 1$, für eine geradlinige Bewegung: $k_2 = 2$. Legt man einen Magneten neben die Proteinkugellösung, so sieht man, dass sich die Kugeln gerichtet bewegen. Ohne Magneten findet nur rein diffusive Bewegung statt.

Um den Typ der Bewegung zu bestimmen, wird $MSD(t)$ mit einem Powerlaw der Form $MSD(t) = k_1 \cdot t^{k_2}$ gefittet. Für $k_2 = 1$ ist die Bewegung rein diffusiv, für $k_2 = 2$ findet eine geradlinige Bewegung statt. Da für lange Zeiten t nur sehr wenige Werte zur Bestimmung von $MSD(t)$ beitragen, werden nur Werte bis zum 0,1-fachen der maximalen Zeit für den jeweiligen Fit benutzt.

In Abbildung 7.3 ist die mittlere quadratische Verschiebung für verschiedene Proteinkugeln mit und ohne externem Magnetfeld mit den daraus erhaltenen Fitparametern gezeichnet. Man sieht, dass bei Abwesenheit eines externen Magnetfeldes die Bewegungen rein diffusiv sind ($k_2 \approx 1$). Wird hingegen ein magnetisches Feld angelegt, so sind die Bewegungen geradlinig und die Diffusion ist auf der beobachteten Zeitskala in der Größenordnung von Sekunden nicht mehr sichtbar ($k_2 \approx 2$).

Die Messungen zur Magnetisierbarkeit der Mikrokugeln wurden mit einer bereits 7 Tage alten Lösung durchgeführt. Da die Messung des MSD der Kugeln eindeutig zeigt, dass die Kugeln immer noch magnetisierbar sind, bedeutet dies, dass die Anbindung der Eisenteilchen an die Proteine auch über einen längeren Zeitraum sehr stabil ist.

7.5.3 Untersuchung der Struktur der Mikrokugeln

Die Messungen der mittleren quadratischen Verschiebung der eisenhaltigen Proteinmikrokugeln in einem externen Magnetfeld (siehe Abschnitt 7.5.2) zeigen, dass die Eisenpartikel auch noch nach mehr als 7 Tagen mit den Proteinkugeln verbunden sind. Zur genauen Bestimmung der Struktur der Kugeln wurden Aufnahmen mithilfe eines REM (Rasterelektronenmikroskop) und TEM (Transmissionselektronenmikroskop) gemacht.

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 7.4) wurden mit einem Rückstreudetektor aufgenommen, wodurch eine 3D-artige Abbildung vorgenommen werden kann. Um genügend Elektronenrückstreuung durch die Kugeln zu bekommen, wurden diese mit einer

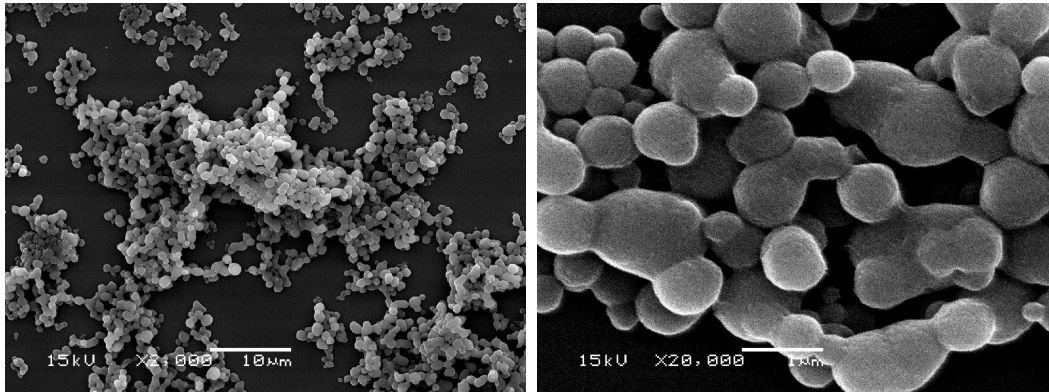


Abbildung 7.4 **REM-Aufnahmen magnetisierbarer Proteinmikrokugeln:** Man kann sehr gut die weiterhin kugelförmige Gestalt der Proteinpartikel erkennen.

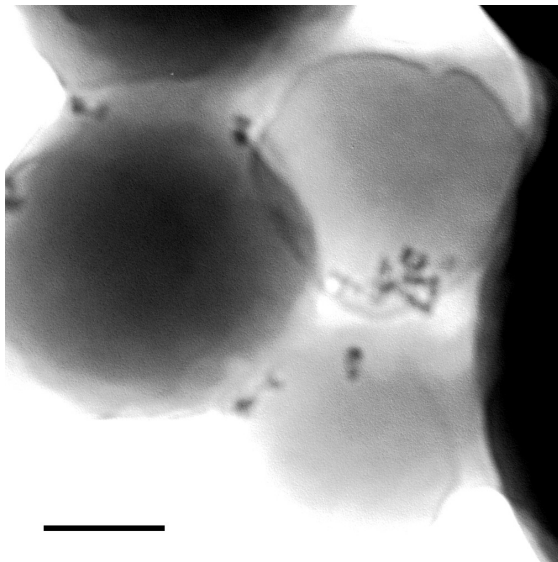


Abbildung 7.5 **TEM Durchsicht durch eine magnetisierbare Proteinmikrokugel:** Maßstabsbalken: 100 nm. Mithilfe der TEM-Aufnahme kann man die in die Proteinkugeln (Durchmesser $\varnothing \approx 300$ nm) integrierten Eisenpartikel ($\varnothing \approx 10$ nm) gut erkennen.

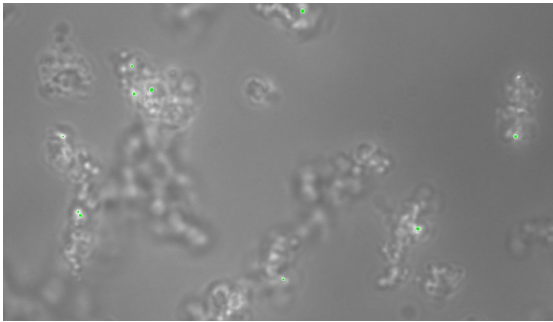


Abbildung 7.6 **C16 Mikrokugeln mit Goldpartikeln:** Die Goldpartikel sind in grün eingefärbt. Der Durchmesser der Goldpartikel beträgt 70 nm. Im Bild erscheinen diese aufgrund der Belichtungsmethode größer.

Goldschicht (~ 5 nm) überzogen. Eine genaue Materialzusammensetzung mittels EDX-Detektor konnte nicht durchgeführt werden, da hierfür wahrscheinlich der Eisenanteil zu gering war. Die TEM Aufnahmen (Abbildung 7.5) wurden ohne Färbemittel durchgeführt, um eine deutliche Unterscheidung des Proteins von den Eisenpartikeln zu erhalten.

Die Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 7.4) zeigen, dass die Proteinaggregate auch mit eingeschlossenen Eisenteilchen ihre kugelförmige Gestalt beibehalten. Die Größe der Kugeln beträgt ca. 200 nm bis 500 nm. Betrachtet man die Kugeln mit noch stärkerer Vergrößerung in einem TEM, so erkennt man die in die Proteinkugeln integrierten Eisenteilchen.

Das entwickelte Protokoll zur Funktionalisierung der biokompatiblen Nanopartikel ermöglicht es, diese responsiv auf Magnetfelder zu machen. Ein möglicher Einsatzzweck wäre die Partikel mit Wirkstoffen zu beladen und diese dann mithilfe magnetischer Felder gezielt an bestimmte Positionen zu transportieren.

7.6 C16 Mikrokugeln mit Goldnanopartikeln

Neben der Stimulation der Mikrokugeln durch externe Magnetfelder ist auch eine Reaktion auf optische Impulse wünschenswert. Um dies zu erreichen, wurden die Proteinkugeln mit Goldnanopartikeln (Gold Colloid, British Biocell, GC80, Durchmesser: 80 nm) versetzt.

Goldpartikel in der Größe von 20 nm bis 100 nm zeigen eine starke, wellenlängenabhängige Absorptionsbande bei 500 nm bis 600 nm (Link u. El-Sayed, 2000). Die bei diesen Wellenlängen stark erhöhte Absorption findet statt, da hier Plasmonen resonant in den Goldpartikeln angeregt werden können. Nach der Anregung wird die in den Plasmonen gespeicherte Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Somit ist ein gezieltes Heizen der Goldnanopartikel mittels sichtbaren Lichts möglich.

Das Heizen einzelner Punkte innerhalb eines Probenvolumens mittels Licht kann bspw. benutzt werden um Proteinkugeln mit inkubierten Wirk- oder Teststoffen gezielt mit Laserstrahlen zu schmelzen. Somit kann die Freisetzung von Stoffen unmittelbar

am gewünschten Ort erfolgen. Eine weitere Anwendung besteht im gezielten Heizen eines großflächigen Bereichs. Damit kann der Einfluss der Umgebungstemperatur auf kleine Proben untersucht werden oder aber es können mikroskopische Untersuchungen mit verschiedensten Temperaturgradienten durchgeführt werden. Durch Inkubation eines Gels mit Goldnanopartikel kann man auch lokale Strukturänderungen innerhalb eines Gels aufgrund unterschiedlicher Temperaturen hervorrufen.

Die Herstellung der Proteinmikrokugeln mit inkludierten Goldnanokugeln erfolgt analog zur Herstellung der C16 Kugeln in Abschnitt 7.4. Allerdings werden vor dem Ausfällen der Proteinlösung 10% Volumen der Goldlösung zugefügt.

Zur Sichtbarmachung der Goldpartikel innerhalb der Proteinkugeln kann ein Lichtmikroskop verwendet werden. Die Nanokugeln können aufgrund ihres Durchmessers von nur ca. 70 nm zwar nicht direkt im Durchlicht beobachtet werden, allerdings reflektieren sie das Licht stark, wenn zusätzlich zur Durchlichteinheit auch Licht aus dem Strahlengang der Auffichteinheit zugeschaltet wird. In Abbildung 7.6 ist eine Aufnahme einer mit Goldnanokugeln versetzten Proteinkugel-Lösung gezeigt. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Goldnanoteilchen in grün dargestellt. Im Originalbild erkennt man diese anhand der deutlich höheren Helligkeit gegenüber dem Rest des Bildes. Die verschiedenen Helligkeiten werden durch unterschiedliche Leuchtstärken der Durchlicht- und Auffichteinheiten des Mikroskops erreicht. Man erkennt, dass die Goldpartikel gut in die Proteinmatrix der Kugeln integriert sind.

Kombiniert man die beiden Funktionalisierungen aus diesem Abschnitt und Abschnitt 7.5.1, so erhält man die Möglichkeit, die Proteinpartikel nicht nur gezielt mithilfe externer Felder zu bewegen, sondern kann auch einen gezielten, durch externe Impulse angeregten Wirkstoffausstoß oder ein Schmelzen der Partikel erreichen. Sie stellen somit ein ideales System zur Wirkstoffanalyse dar.

7.7 C16 Filamente mit HFIP

Erste Experimente zur Herstellung von Fäden aus in HFIP gelöstem C16 wurden bereits von Rammensee (2009) durchgeführt. Das dort verwendete C16 wurde allerdings aus der Arbeitsgruppe von Prof. Scheibel zur Verfügung gestellt. Die gute Löslichkeit von C16 in HFIP erlaubt eine einfache Herstellung hochkonzentrierter Proteinlösungen (Rammensee, 2009). Die maximale Löslichkeit der hier verwendeten Proteine betrug 50 mg/mL (bei den in Rammensee (2009) verwendeten Proteinen betrug die Löslichkeit ≥ 100 mg/mL). Dies ist vermutlich auf einen geänderten Herstellungsprozess der Proteine bei der Firma Amsilk zurückzuführen.

Zur Herstellung von Fäden aus C16-Proteinen wurden jeweils ca. 20 mg Protein in 1 mL HFIP gelöst. Lässt man einen Großteil des Lösungsmittels verdunsten, so erhöht sich die Proteinkonzentration in der Lösung so weit, dass daraus kurze Filamente von 1 cm bis 2 cm gezogen werden können. Dazu wird ein spitzer Gegenstand wie bspw. ei-

ne Pinzette in Kontakt mit der Lösung gebracht und anschließend schnell weggezogen. Die so erhaltenen Filamente weisen allerdings nur eine kurze Länge auf – bei weiterem Ziehen reißen sie ab. Im Gegensatz zu den in der Arbeit von Rammensee (2009) gemessenen C16 Filamenten sind die in dieser Arbeit erhaltenen Filamente im Bereich einiger Sekunden stabil.

Wesentlich längere Filamente von ca. 5 cm bis 10 cm Länge können hergestellt werden, wenn die Proteinlösung 1:1 mit 2 M K_2HPO_4 Puffer versetzt wird. Hierzu werden zwei Tropfen, je einer der beiden Lösungen, in Kontakt zueinander gebracht. An der Grenzschicht bildet sich hierbei eine filmartige Struktur aus. Mithilfe einer Pinzette lässt sich aus der Lösung ein stabiles Filament mit bis zu $O(10\text{cm})$ Länge ziehen.

Der Grund für die erhöhte Stabilität der Filamente mit K_2HPO_4 liegt vermutlich in einer geänderten Sekundärstruktur. Slotta u. a. (2007) konnten zeigen, dass die Sekundärstruktur von Nanofibrillen aus C16, welche bei Konzentrationen von bis zu 300 mM K_2HPO_4 (Slotta u. a., 2008) auftreten, hauptsächlich aus β -Faltblättern (40 %) und β -Schleifen (38 %) bestehen. Ebenso weisen C16-Proteinaggregate, welche wie in Abschnitt 7.4 hergestellt wurden, einen hohen Anteil an β -Faltblättern (64 %, (Slotta u. a., 2008)) auf. Werden Proteine jedoch in HFIP gelöst, so werden dabei oftmals α -Helizes induziert (Hirota-Nakaoka u. Goto, 1999).

Natürliche Spinnenseidenfasern weisen unterschiedliche Sekundärstrukturen auf, welche verschiedene physikalische Eigenschaften der Faser bedingen (Hayashi u. a., 1999). Die unterschiedlichen Stabilitäten der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Filamente könnten folglich auf unterschiedliche Sekundärstrukturen zurückgeführt werden.

7.8 Fadenherstellung mit verschiedenen Proteinlösungen

Das in Rammensee (2009) beschriebene CaBER (siehe Abschnitt 2.13.2) wurde verwendet um eine Filament- und Fadenbildung verschiedener Polymerlösungen zu untersuchen. Als Polymerlösungen wurden verschiedene rekombinant hergestellte Proteine und chemisch erzeugte Polymere verwendet. Sie sind in Tabelle 7.1 aufgelistet und wurden vom Lehrstuhl Biomaterialien der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellt. Weiterhin listet die Tabelle auf, bei welchen Lösungen eine erfolgreiche Fadenbildung durchgeführt werden konnte.

Das Polymer PAA eignet sich in allen getesteten Lösungen zur Herstellung von Filamenten. Ebenso konnten mit dem zur Verfügung gestellten Fibroin und Fibroin VS Filamente erzeugt werden.

Zur Filamentherzeugung mit AQ24NR3 müssen wie in Rammensee u. a. (2008) gezeigt sehr spezifische Salzbedingungen vorherrschen. In der vorliegenden Arbeit war

Bezeichnung	Fadenbildung
Fibroin	ja
Fibroin VS	ja
Fibroin + Phosphat	ja
AQ24NR3 + Phosphat pH 8	ja
AQ24NR3 + Phosphat pH 6	ja
AQ24NR3 + NaCl	nein
PAA	ja
PVA + Phosphat	nein
Glycerin + Phosphat	nein
PEG + Phosphat	nein
PAA + Puffer	ja
AQ24NR3 + PAA	ja
AQ24NR3 + PVA	nein
AQ24NR3 + Glycerin	nein
AQ24NR3 + PEG	nein
AQ24NR3 + Alginat	nein
C16 + HFIP	ja

Tabelle 7.1 Mithilfe eines CaBERs konnten mit verschiedenen Mischungen Fäden hergestellt werden.

es aus reinem AQ24NR3 nur möglich Filamente in Phosphatpuffer zu erzeugen. Gemischt mit anderen Polymeren entstanden auch Filamente in Lösungen von AQ24NR3 mit PAA. Eine Mischung mit PVA oder PEG führte hingegen zu keiner Filamentbildung.

Neben der in einem CaBER konventionellen Videoaufzeichnung der Filamententwicklung ermöglicht das hier verwendete System weiterhin die Messung der auf die beiden Platten wirkenden Kraft.

Für die Kraftwirkungen entlang der axialen (=Zugrichtung) und radialen Achsen gelten unterschiedliche Kraftbalancen. In radialer Richtung des Filaments wirken nur die Kapillarkraft F_{Kap} , welche durch die Oberflächenspannung Γ verursacht wird, und die Deformationskraft F_{Def} , welche aufgrund des Fluidflusses hervorgerufen wird. Die Kraftbalance ergibt hier (Anna u. McKinley, 2001)

$$F_{\text{Kap}} = F_{\text{Def}} \quad (7.2)$$

$$\frac{2\Gamma}{d(t)} = \eta_{e \text{ app}}(t) \dot{\epsilon}_e(t) \quad (7.3)$$

Hier wurden der viskose und der elastische Anteil der Deformationskraft zu einem Term mit einer apparenten, transienten (uniaxialen) Dehnviskosität $\eta_{e \text{ app}}$ zusammengefasst

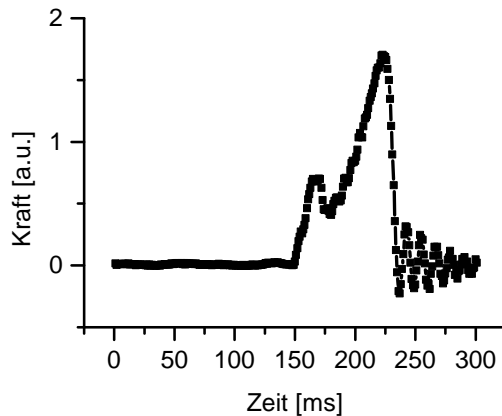


Abbildung 7.7 **Beispiel einer Kraftkurve:** Gezeigt ist eine Kraftkurve welche bei einer Lösung aus AQ24NR3 und PAA aufgezeichnet wurde. Die Zeit bei $t = 0$ ms gibt an, wann das Triggersignal zur Bewegung der unteren Platte des CaBERs ausgegeben wurde. Der Motor mit der Platte bewegt sich erst bei $t = 150$ ms nach unten. Das Filament reißt bei etwa $t = 230$ ms ab. Vom Messwert des Kraftsensors wurde in der Messelektronik bereits das Offsetsignal, welches durch das Gewicht der oberen CaBER Platte erzeugt wird, abgezogen.

(McKinley, 2005):

$$\eta_{e \text{ app}} \dot{\epsilon}_e = \sigma_e = 3\eta_s \dot{\epsilon}_e + \sigma_{e, p} \quad (7.4)$$

mit der Viskosität des (newtonschen) Lösungsmittels η_s , der gesamten, im Fluid auftretenden Dehnspannung σ_e und dem Anteil der Dehnspannung $\sigma_{e, p}$, welche aufgrund der dem Lösungsmittel beigetzten Polymere auftritt. Die Dehnrates $\dot{\epsilon}_e$ beträgt (McKinley, 2005)

$$\dot{\epsilon}_e(t) = \frac{-2}{d(t)} \frac{dd(t)}{dt} \quad (7.5)$$

Eine typische Kraftkurve ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Die Verzögerung zu Beginn der Messung liegt daran, dass der Nullpunkt der Zeitmessung auf das Triggersignal gesetzt wurde, welches die Bewegung des unteren Stempels startet. Bis zum Start der Bewegung des Motors vergehen anschließend noch ca. 150 ms.

Es wurde versucht aus den gewonnenen Messdaten eine Korrelation zwischen der Lebensdauer der Filamente und der auftretenden Dehnviskosität zu finden.

Die Lebensdauer wurde aus den im CaBER aufgezeichneten Videos bestimmt. Die Dehnviskosität kann, falls die Oberflächenspannung Γ bekannt ist, auch direkt aus der (linearen) Abnahme des Filamentradius bestimmt werden (Rodd u. a., 2005)

$$d(t) = d_0 - \frac{\Gamma}{7\eta_{e \text{ app}}} t \quad (7.6)$$

Die zugehörige Elongationsrate lässt sich aus Gleichung (7.5) bestimmen. Die Messdaten sind in Abbildung 7.8 gezeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte aufgrund der geringen Menge an zur Verfügung stehenden Probenmaterial die Oberflächenspannung der Proben nicht bestimmt werden.

Idealerweise müsste man die gemessenen Kräfte durch den Filamentradius teilen um eine bessere Skalierung zu erhalten. Allerdings zeichnete die Kamera oftmals Doppelbilder auf, so dass zwar die Lebensdauer der Filamente gut bestimmt werden konnte,

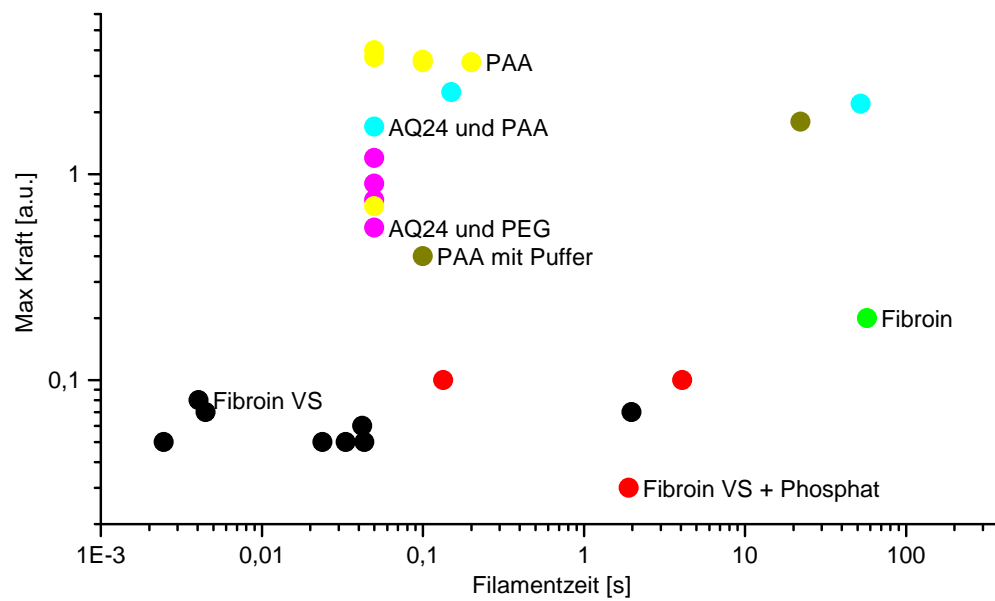


Abbildung 7.8 **Filamente verschiedener Proteinlösungen:** Verschiedene Lösungen wurden in einem CaBER untersucht. Gezeigt sind die maximal aufgetretenen Kräfte und die Lebensdauer der entstandenen Filamente. Man erkennt, dass die auftretende Kraft v.a. von der verwendeten Lösung abhängt.

allerdings der Durchmesser der Filamente nicht zuverlässig erkennbar ist. Für eine weitere Messreihe wurden keine Proben zur Verfügung gestellt.

7.9 Zusammenfassung und Ausblick

Spinnenseidenproteine können für vielfältige Anwendungen benutzt werden. Die aus den Proteinen erzeugten Strukturen können leicht funktionalisiert werden und damit in unterschiedlichsten Bereichen eingesetzt werden.

Mikrokugeln können unter Einsatz verschieden langer eADF Konstrukte verwendet werden, um den Einfluss der Proteinlängen auf die Stabilität der Mikrokugeln zu untersuchen (Neubauer u. a., 2013). Weiterhin bieten die erzeugten funktionalisierten Mikrokugeln Einsatzmöglichkeiten bspw. in der Zellanalyse und -separation.

Eine weitere Möglichkeit wäre aus den C16 Kugeln Hydrogele herzustellen und damit den Einfluss der Kugeln auf die Struktur des Geles zu untersuchen. Durch Variation der den Kugeln zugrundeliegenden Proteine könnte hier auch der Einfluss verschiedener mikroskopischer Parameter auf die makroskopische Struktur bestimmt werden.

Die Herstellung von Fäden und Filamenten aus Spinnenseidenproteinen kann als Modellsystem dienen, um genaue Untersuchungen zum Fadenbildungsprozess durchzuführen. Da die Proteine monodispers hergestellt werden können, erlauben sie genauere Einblicke in die zugrundeliegende Physik als dies mit vielen anderen Systemen möglich ist.

Literaturverzeichnis

- [Ahmad u. Hassan 2010] AHMAD, T ; HASSAN, I: Experimental Analysis of Micro-channel Entrance Length Characteristics Using Microparticle Image Velocimetry. In: *Journal of Fluids Engineering* 132 (2010), Nr. 4, S. 041102
- [Alberts u. a. 2002] ALBERTS, B ; A, Johnson ; J, Lewis: *Molecular Biology of the Cell*. 4th edition. Garland Science, 2002
- [Anderson u. a. 1964] ANDERSON, G. W. ; CALLAHAN, F. M. ; ZIMMERMAN, J. E.: Use of Esters of N-Hydroxysuccinimide in Peptide Synthesis. In: *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964), Nr. 9, S. 1839
- [Anna u. McKinley 2001] ANNA, S. L. ; MCKINLEY, G. H.: Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids. In: *Journal of Rheology* 45 (2001), Nr. 1, S. 115–138
- [Biroli 2007] BIROLI, G: Jamming: A new kind of phase transition? In: *Nat Phys* 3 (2007), Nr. 4, S. 222–223
- [Bruus 2009] BRUUS, H: *Theoretical microfluidics*. Oxford Univ. Press, 2009 (Oxford master series in physics)
- [Campbell 1990] CAMPBELL, C. S.: Rapid Granular Flows. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 22 (1990), S. 57–92
- [Colby u. a. 2006] COLBY, R. H. ; BORIS, D. C. ; KRAUSE, W. E. ; DOU, S.: Shear thinning of unentangled flexible polymer liquids. In: *Rheologica Acta* 46 (2006), Nr. 5, S. 569–575
- [Degre u. a. 2006] DEGRE, G. ; JOSEPH, P. ; TABELING, P. ; LEROUGE, S. ; CLOITRE, M. ; AJDARI, A.: Rheology of complex fluids by particle image velocimetry in microchannels. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), Nr. 2, S. 024104
- [Doyle u. a. 1998] DOYLE, P S. ; SHAQFEH, E S. G. ; MCKINLEY, G H. ; SPIEGELBERG, S H.: Relaxation of dilute polymer solutions following extensional flow. In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 76 (1998), Nr. 1-3, S. 79–110

- [Duffy u. a. 1998] DUFFY, D. C. ; MCDONALD, J. C. ; SCHUELLER, O. J. ; WHITESIDES, G. M.: Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane). In: *Anal Chem* 70 (1998), Nr. 23, S. 4974–84
- [Goyon u. a. 2010] GOYON, J. ; COLIN, A. ; BOCQUET, L.: How does a soft glassy material flow: finite size effects, non local rheology, and flow cooperativity. In: *Soft Matter* 6 (2010), Nr. 12, S. 2668–2678
- [Graessley 1980] GRAESSLEY, W. W.: Polymer-Chain Dimensions and the Dependence of Viscoelastic Properties on Concentration, Molecular-Weight and Solvent Power. In: *Polymer* 21 (1980), Nr. 3, S. 258–262
- [Harasim 2013] HARASIM, M: *Dynamik semiflexibler Polymere im Scherfluss*, Dissertation, 2013. – Technische Universität München, Physik Department
- [Harasim u. a. 2013] HARASIM, M ; WUNDERLICH, B K. ; PELEG, O ; KRÖGER, M ; BAUSCH, A R.: Direct Observation of the Dynamics of Semiflexible Polymers in Shear Flow. In: *Physical Review Letters* 110 (2013), Nr. 10, S. 108302
- [Haw 2004] HAW, M. D.: Jamming, two-fluid behavior, and self-filtration in concentrated particulate suspensions. In: *Phys Rev Lett* 92 (2004), Nr. 18, S. 185506
- [Haward u. a. 2010] HAWARD, S J. ; LI, Z ; LIGHTER, D ; THOMAS, B ; ODELL, J A. ; YUAN, X-F: Flow of dilute to semi-dilute polystyrene solutions through a benchmark 8:1 planar abrupt micro-contraction. In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 165 (2010), Nr. 23-24, S. 1654–1669
- [Hayashi u. a. 1999] HAYASHI, C. Y. ; SHIPLEY, N. H. ; LEWIS, R. V.: Hypotheses that correlate the sequence, structure, and mechanical properties of spider silk proteins. In: *Int J Biol Macromol* 24 (1999), Nr. 2-3, S. 271–5
- [Hecht 2008] HECHT, E.: *Optics*. Pearson Education, 2008
- [Hirota-Nakaoka u. Goto 1999] HIROTA-NAKAOKA, N. ; GOTO, Y.: Alcohol-induced denaturation of beta-lactoglobulin: a close correlation to the alcohol-induced alpha-helix formation of melittin. In: *Bioorg Med Chem* 7 (1999), Nr. 1, S. 67–73
- [Holmberg u. a. 2005] HOLMBERG, A. ; BLOMSTERGREN, A. ; NORD, O. ; LUKACS, M. ; LUNDEBERG, J. ; UHLEN, M.: The biotin-streptavidin interaction can be reversibly broken using water at elevated temperatures. In: *Electrophoresis* 26 (2005), Nr. 3, S. 501–10
- [Honerkamp 1993] HONERKAMP, J.: *Stochastic Dynamical Systems: Concepts, Numerical Methods, Data Analysis*. Wiley, 1993

- [Howard 2001] HOWARD, J.: *Mechanics of Motor Proteins and the Cytoskeleton*. Sinauer Associates, Incorporated, 2001
- [Huemmerich u. a. 2004] HUEMMERICH, D. ; HELSEN, C. W. ; QUEDZUWEIT, S. ; OSCHMANN, J. ; RUDOLPH, R. ; SCHEIBEL, T.: Primary structure elements of spider dragline silks and their contribution to protein solubility. In: *Biochemistry* 43 (2004), Nr. 42, S. 13604–12
- [Isa u. a. 2009] ISA, L. ; BESSELING, R. ; MOROZOV, A. N. ; POON, W. C.: Velocity oscillations in microfluidic flows of concentrated colloidal suspensions. In: *Phys Rev Lett* 102 (2009), Nr. 5, S. 058302
- [Isa u. a. 2007] ISA, L. ; BESSELING, R. ; POON, W. C.: Shear zones and wall slip in the capillary flow of concentrated colloidal suspensions. In: *Phys Rev Lett* 98 (2007), Nr. 19, S. 198305
- [Jop u. a. 2006] JOP, P. ; FORTERRE, Y. ; POULIQUEN, O.: A constitutive law for dense granular flows. In: *Nature* 441 (2006), Nr. 7094, S. 727–30
- [Joseph u. Tabeling 2005] JOSEPH, P. ; TABELING, P.: Direct measurement of the apparent slip length. In: *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 71 (2005), Nr. 3 Pt 2A, S. 035303
- [Kissi u. a. 1993] KISSI, N. ; PIAU, J. M. ; ATTAN, P. ; TURREL, G.: Shear rheometry of polydimethylsiloxanes. Master curves and testing of Gleissle and Yamamoto relations. In: *Rheologica Acta* 32 (1993), Nr. 3, S. 293–310
- [Kleßinger 2008] KLESSINGER, U A.: *Entwicklung eines Mikrofluidiksystems zur Messung des Flussverhaltens scherverdünnender Polymere*, Diplomarbeit, 2008. – Technische Universität München, Physik Department
- [Kröger 2005] KRÖGER, M.: *Nicht-newtonsche Effekte in Fluiden in: Effekte der Physik und ihre Anwendungen*, Ed. M. von Ardenne. Harri Deutsch, Frankfurt, 2005
- [Larson 1999] LARSON, R.G.: *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1999
- [Le Goff u. a. 2002] LE GOFF, L. ; HALLATSCHEK, O. ; FREY, E. ; AMBLARD, F.: Tracer studies on f-actin fluctuations. In: *Phys Rev Lett* 89 (2002), Nr. 25, S. 258101
- [Link u. El-Sayed 2000] LINK, S. ; EL-SAYED, M. A.: Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. In: *International Reviews in Physical Chemistry* 19 (2000), Nr. 3, S. 409–453

- [McKinley 2005] MCKINLEY, G. H.: *Rheology Reviews 2005*. Bd. 3: *Visco-elasto-capillary thinning and break-up of complex fluids*. Aberystwyth : British Soc Rheology, 2005. – 1–48 S.
- [Mewis u. Wagner 2012] MEWIS, J. ; WAGNER, N.J.: *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge University Press, 2012
- [Mezger 2007] MEZGER, T.: *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und oszillations-rheometern - 2nd edition*. Vincentz Network GmbH & Company KG, 2007
- [MiDi 2004] MIDI, G. D. R.: On dense granular flows. In: *Eur Phys J E Soft Matter* 14 (2004), Nr. 4, S. 341–65
- [Neubauer u. a. 2013] NEUBAUER, M P. ; BLÜM, C ; AGOSTINI, E ; ENGERT, J ; SCHEIBEL, T ; FERY, A: Micromechanical characterization of spider silk particles. In: *Biomaterials Science* (2013)
- [Nordstrom u. a. 2010] NORDSTROM, K. N. ; VERNEUIL, E. ; ARRATIA, P. E. ; BASU, A. ; ZHANG, Z. ; YODH, A. G. ; GOLLUB, J. P. ; DURIAN, D. J.: Microfluidic rheology of soft colloids above and below jamming. In: *Phys Rev Lett* 105 (2010), Nr. 17, S. 175701
- [Osaki u. a. 2000] OSAKI, K. ; INOUE, T. ; ISOMURA, T.: Stress overshoot of polymer solutions at high rates of shear. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38 (2000), Nr. 14, S. 1917–1925
- [Pahl u. a. 1991] PAHL, M.H. ; GLEISSLE, W. ; LAUN, H.M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag, 1991
- [Perkins 1997] PERKINS, T. T.: Single Polymer Dynamics in an Elongational Flow. In: *Science* 276 (1997), Nr. 5321, S. 2016–2021
- [Pouliquen u. Gutfraind 1996] POULIQUEN, O. ; GUTFRAIND, R.: Stress fluctuations and shear zones in quasistatic granular chute flows. In: *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics* 53 (1996), Nr. 1, S. 552–561
- [Rammensee 2009] RAMMENSEE, S: *Assembly of Engineered Spider Silk in Microfluidic Devices and Free Surface Flow*, Dissertation, 2009. – Technische Universität München, Physik Department
- [Rammensee u. a. 2006] RAMMENSEE, S. ; HUEMMERICH, D. ; HERMANSON, K. D. ; SCHEIBEL, T. ; BAUSCH, A. R.: Rheological characterization of hydrogels formed by recombinantly produced spider silk. In: *Applied Physics a-Materials Science and Processing* 82 (2006), Nr. 2, S. 261–264

- [Rammensee u. a. 2008] RAMMENSEE, S. ; SLOTTA, U. ; SCHEIBEL, T. ; BAUSCH, A. R.: Assembly mechanism of recombinant spider silk proteins. In: *Proc Natl Acad Sci U S A* 105 (2008), Nr. 18, S. 6590–5
- [Rodd u. a. 2010] RODD, L E. ; LEE, D ; AHN, K H. ; COOPER-WHITE, J J.: The importance of downstream events in microfluidic viscoelastic entry flows: Consequences of increasing the constriction length. In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 165 (2010), Nr. 19-20, S. 1189–1203
- [Rodd u. a. 2005] RODD, L. E. ; SCOTT, T. P. ; COOPER-WHITE, J. J. ; MCKINLEY, G. H.: Capillary break-up rheometry of low-viscosity elastic fluids. In: *Applied Rheology* 15 (2005), Nr. 1, S. 12–27
- [Rothstein u. McKinley 2001] ROTHSTEIN, J P. ; MCKINLEY, G H.: The axisymmetric contraction–expansion: the role of extensional rheology on vortex growth dynamics and the enhanced pressure drop. In: *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 98 (2001), Nr. 1, S. 33–63
- [Rubinstein u. Colby 2003] RUBINSTEIN, M. ; COLBY, R.H.: *Polymer Physics*. OUP Oxford, 2003
- [Schacht u. Scheibel 2011] SCHACHT, K. ; SCHEIBEL, T.: Controlled hydrogel formation of a recombinant spider silk protein. In: *Biomacromolecules* 12 (2011), Nr. 7, S. 2488–95
- [Schall u. van Hecke 2010] SCHALL, P. ; HECKE, M. van: Shear Bands in Matter with Granularity. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 42 (2010), Nr. 1, S. 67–88
- [Schilling u. a. 2004] SCHILLING, J ; SACKMANN, E ; BAUSCH, A R.: Digital imaging processing for biophysical applications. In: *Review of Scientific Instruments* 75 (2004), Nr. 9, S. 2822
- [Schubert u. Munstedt 2008] SCHUBERTH, S. ; MUNSTEDT, H.: Transient elongational viscosities of aqueous polyacrylamide solutions measured with an optical rheometer. In: *Rheologica Acta* 47 (2008), Nr. 2, S. 139–147
- [Slotta u. a. 2007] SLOTTA, U. ; HESS, S. ; SPIESS, K. ; STROMER, T. ; SERPELL, L. ; SCHEIBEL, T.: Spider silk and amyloid fibrils: a structural comparison. In: *Macromol Biosci* 7 (2007), Nr. 2, S. 183–8
- [Slotta u. a. 2008] SLOTTA, U. K. ; RAMMENSEE, S. ; GORB, S. ; SCHEIBEL, T.: An engineered spider silk protein forms microspheres. In: *Angew Chem Int Ed Engl* 47 (2008), Nr. 24, S. 4592–4

- [Smith u. Scheibel 2010] SMITH, A. M. ; SCHEIBEL, T.: Functional Amyloids Used by Organisms: A Lesson in Controlling Assembly. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 211 (2010), Nr. 2, S. 127–135
- [Smith 1998] SMITH, D. E.: Response of Flexible Polymers to a Sudden Elongational Flow. In: *Science* 281 (1998), Nr. 5381, S. 1335–1340
- [Spiess u. a. 2010] SPIESS, K. ; LAMMEL, A. ; SCHEIBEL, T.: Recombinant spider silk proteins for applications in biomaterials. In: *Macromol Biosci* 10 (2010), Nr. 9, S. 998–1007
- [Steinhauser u. a. 2012] STEINHAUSER, D ; KÖSTER, S ; PFOHL, T: Mobility Gradient Induces Cross-Streamline Migration of Semiflexible Polymers. In: *ACS Macro Letters* 1 (2012), Nr. 5, S. 541–545
- [Stephani u. Kluge 1995] STEPHANI, H. ; KLUGE, G.: *Theoretische Mechanik: Punkt- und Kontinuumsmechanik*. Spektrum Akademische, 1995
- [Takahashi u. a. 1987] TAKAHASHI, Y ; ISONO, Y ; NODA, I ; NAGASAWA, M: Stress relaxation in linear polymer solutions after stepwise decrease of shear rate. In: *Macromolecules* 20 (1987), Nr. 1, S. 153–156
- [Toiya u. a. 2004] TOIYA, M. ; STAMBAUGH, J. ; LOSERT, W.: Transient and oscillatory granular shear flow. In: *Phys Rev Lett* 93 (2004), Nr. 8, S. 088001
- [Trettheway u. Meinhart 2002] TRETTEWAY, D. C. ; MEINHART, C. D.: Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls. In: *Physics of Fluids* 14 (2002), Nr. 3, S. L9–L12
- [Willert u. Gharib 1991] WILLERT, C. E. ; GHARIB, M.: Digital Particle Image Velocimetry. In: *Experiments in Fluids* 10 (1991), Nr. 4, S. 181–193
- [Williams u. a. 2010] WILLIAMS, S J. ; PARK, C ; WERELEY, S T.: Advances and applications on microfluidic velocimetry techniques. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 8 (2010), Nr. 6, S. 709–726
- [Wunderlich u. a. 2010] WUNDERLICH, B. K. ; KLESSINGER, U. A. ; BAUSCH, A. R.: Diffusive spreading of time-dependent pressures in elastic microfluidic devices. In: *Lab on a Chip* 10 (2010), Nr. 8, S. 1025–1029
- [Wunderlich 2012] WUNDERLICH, Bernhard: *Complex Microfluidics*, Dissertation, 2012. – Technische Universität München, Physik Department

Danksagung

Vielen Dank an

- ... Andreas Bausch, dass ich die Doktorarbeit an seinem Lehrstuhl durchführen durfte und für die gute Betreuung
- ... meine Bürokollegi/en, Bernhard Wunderlich und Sebastian Rammensee für viele inspirierende Diskussionen und Hilfestellungen
- ... alle E22- und E27lerInnen für die tolle Atmosphäre am Lehrstuhl
- ... meine Familie für die großartige Unterstützung bei allen meinen Vorhaben

