

Synthese und Applikation von magnetisch verformbaren Hydrogelkompositen



Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
Naturwissenschaftliche Fakultät IV
– Chemie und Pharmazie –
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Jens Bolle

aus Helmstedt

2010

Diese Arbeit wurde betreut von Prof. Dr. Rainer Köster

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am 04.02.2011

Das Kolloquium fand statt am 18.03.2011

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

1. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Köster

2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Franzreb

3. Prüfer: Prof. Dr. Otto S. Wolfbeis

I. Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. Rainer Köster für seine Unterstützung, seine zahlreichen Ratschläge und für seine große Geduld. Seine Organisationsfähigkeit und unsere konstruktiven Diskussionen erleichterten mir die Arbeit erheblich.

Ebenfalls gilt mein Dank Herrn Professor Dr. Matthias Franzreb für das interessante Thema und seine freundlichen stets hilfreichen Ratschläge und seine Unterstützung. Es gab keine Fragestellung, für die in Diskussion mit ihm kein Lösungsweg gefunden werden konnte.

Ohne Frau Professor Dr. Sonja Berensmeier wäre diese interessante Aufgabenstellung ebenfalls nicht zustande gekommen und auch sie hatte stets ein offenes Ohr für meine Fragen. Dafür danke ich ihr.

Allen drei danke ich für ihre Betreuung und Förderung meiner persönlichen Arbeitsweise.

Aus dem Arbeitskreis von Professor Köster danke ich Herrn Dr. Bertolt Kranz und Herr Dr. Tobias Wagner für die nette und sehr kreative Atmosphäre bei der täglichen Arbeit und darüber hinaus.

Aus dem Arbeitskreis von Professor Franzreb schulde ich ebenfalls vielen meinen Dank. Nicht nur für die unzähligen konstruktiven Diskussionen sondern auch für zahlreiche interdisziplinäre Lehr- und Spaßstunden. Im Besonderen sind hier zu nennen: Dr. Martin Silvestre, Dr. Marcelo Gonzales, Dr. Carla Calderon, Nora Theilacker, Dr. Marcel Riegel, Christine Müller, Tobias Müller, Ingo Fischer, Sibylle Heidt und Dr. Miriam Heyd.

Meinen Diplomanden/Masterstudenten, Auszubildenden und Praktikanten danke ich für die Arbeit und Mühen auch über die normalen Arbeitszeiten hinaus. Ohne Euch wäre diese Arbeit in diesem Umfang nicht möglich gewesen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meinen Freunden Kai Kühne, Ellen Weihe, Nils Heuer, Hans Zwicknagl, Alexandra Ressel, Bastian Rapp, Birgit Hetzer, Janko Heilgeist, Stefan Schimanski, Roland Melerski für die ausdauernde und unendliche Unterstützung.

Vor allem und allen aber bedanke ich mich bei meiner Frau Anne-Sophie, die all dies mit ihrer Liebe und ihrem Vertrauen in mich erst möglich gemacht hat.

Der Auslandsaufenthalt wurde vom Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) gefördert.

II. Abstract

‘Intelligent substances are materials of the future’*

‘Intelligent materials’ are able to react to external impulses with shape or property changes without the need of additional sensors or control circuits. Therefore these materials are called ‘sensor actor systems’. The shortfall of external control circuits promises small, easy applicable and cheap components for a multiplicity of applications possible. Furthermore the development of intelligent materials allowed the recent progress in miniaturization of technical equipment as well as the design of modern drug delivery systems.

Besides ‘intelligent liquids’ and ‘intelligent metal composites’ ‘intelligent hydrogels’ make up the largest group of recent sensor actor systems. These gels consist of a small proportion of solids, which determine nearly all the mechanical properties, and water, which is widely available and cheap and accounts for the biggest part in volume and mass. As the gel network is only defined by the solid part, small changes or reactions of this part result in changes of the whole volume. Furthermore hydrogels feature high deformability (low E-modulus) and the advantage of adjustable viscosity. The recent scientific literature contains numerous cases of intelligent hydrogels which react to a change in pH or temperature of the surrounding medium by changing their shape.

The change of pH or temperature also effects the surrounding medium and is often - and especially in biological systems - not controllable. Therefore intelligent hydrogels were synthesized and characterized in this work that can be altered by an external magnetic field. Such a field normally affects chemical and biological systems much less than pH or temperature and is hence a stimulus which has little to no effect on anything else but the hydrogel. Such gels were only poorly and only theoretically described in previous works. This thesis focuses on the evaluation of different gelators for the successful formation of magnetic composite hydrogels regarding a completely reversible deformation. As an application a valve made from ‘intelligent hydrogel’ in a microfluidic channel is demonstrated.

* Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) –Förderungsthema 2010/2011.

Evaluation

This work's first objective was to evaluate different gelators to identify the suitability for magnetic deformable hydrogels. As there exists a wide range of different gelators, representatives of each of the different cross linking methods were chosen. These were tested with regard to the desired properties of an ideal magnetically deformable hydrogel which were defined as following (in order of importance):

- high and reversible deformation in an external inhomogeneous magnetic field
- chemical and mechanical stability
- cost effective synthesis
- biocompatibility
- scalable from micro- to millimeter scale

As an example for cross linking by hydrogen bonding gelatin was chosen, alginic acid as an example for metal complexation and poly (N-iso propyl acryl amide) (pNIPAM) as an example for cross linking via covalent bonds. As magnetic composite material nanoscale magnetite in stable aqueous suspension was used for its well known and easy synthesis, its superparamagnetism and high magnetic saturation. With increasing gelator proportions the stability and rigidity increased while with increasing magnetite proportions the rigidity and magnetic saturation of the gel was rising. Therefore the rates of water, gelator and magnetite have to be investigated in parallel in order to define the deformation properties of the resulting gels and assess possible optima with respect to the desired properties (as mentioned before).

Results showed an optimum in deformation of gelatin-magnetite-gels (GM-gels) at a composition of 9%(w/w) magnetite and 6% (w/w) gelatin. The according gels are able to be reversibly deformed to up to 7%. The optimal deformation of alginic acid-magnetite-gels (AM-gels) showed 3% reversible deformation, while pNIPAM-magnetite-gels (NM-gels) showed very little magnetization due to interaction of magnetite with the covalent cross linking process and therefore little to no deformation.

The highest potential regarding deformation in an external magnetic field is therefore found in GM-gels – representing hydrogels crosslinked by hydrogen bonding. But the produced magnetically deformable gelatin gels showed disadvantages regarding long time stability as they dissolve slowly in water. In the second part of this work these disadvantages were resolved, while the ability to deform in a magnetic field was enhanced.

Optimization

Regarding the disadvantages of gelatin-magnetite-gels due to the desired properties of an ideal magnetically modifiable hydrogel poly vinyl alcohol-magnetite-gels (PP6M-gels) were produced. These gels showed no dissolution in water even after long time while the cross linking is based on the same mechanisms as GM-gels. PP6M-gels consisting of 9%(w/w) magnetite and 10%(w/w) poly vinyl alcohol (PVA) showed an optimum in reversible deformation with about 10% but also a slight decrease of magnetization over time due to elution of magnetite from the gelator network. Despite the fact that a high deformation could be obtained the stability was yet to be optimized. This was achieved by covalent binding of the magnetite to a modified PVA backbone by an imine bond. The resulting gels (APP6M-gels) showed a maximum in deformation of about 2% by a composition of 15%(w/w) modified magnetite and 6%(w/w) modified PVA with no structural or magnetization loss. A third approach to obtain the combined advantages of high deformation with PP6M-gels with the high stability of bound magnetite in APP6M-gels was therefore carried out. For this the method of cross linking the gels was altered such that the magnetite was enclosed in PVA rich intersections inside the gels. The resulting gels (PP06M-gels) have a sponge-like appearance and possessed a strong stability against acids, mechanical ascendancies and elution of magnetite. The maximal reversible deformation in an external magnetic field was the highest of all synthesized gels with 34%. The PP06M-Gels were also biocompatible, stable in temperatures up to 80°C, cheap and easy to produce even in micro- or millimeter scale. Therefore these gels fulfilled all the objectives set for this work.

Application

It was possible to introduce a particle of PP06M-gel with a diameter of 4 millimeter into a microfluidic channel and use it to regulate a flow of water by the application of an external magnetic field. This valve was able to open the channel up to 16% referring to the cross section in 130 milliseconds and fully close it in 800 milliseconds. This made this valve superior in deformation to any temperature regulated sensor actor valve in microfluidics and successfully showed the potential of the magnetically modifiable hydrogels produced and characterized in this work.

III. Zusammenfassung

„Intelligente Werkstoffe sind die Werkstoffe der Zukunft“*

Als „intelligent“ bezeichnete Materialien sind in der Lage, mit steuerbaren Form- oder Eigenschaftsänderungen auf Zielreize zu reagieren, ohne dafür einen zusätzlichen Sensor zu benötigen. Man bezeichnet sie daher auch als Sensor-Aktor-Systeme. Da sie ohne äußere Sensorsysteme auskommen, können diese Werkstoffe als kleine, einfach anwendbare und preisgünstige Bauteile für eine Vielzahl von Applikationen dienen. Ihre Entwicklung gestattet sowohl die fortschreitende Miniaturisierung technischer Anlagen als auch die Entwicklung von anwendungsfreundlichen Konsumprodukten und neuartiger Formulierungen für Medikamente.

Neben intelligenten Flüssigkeiten und Metallkompositen stellen intelligente Hydrogele die größte Gruppe der bisher entwickelten Sensor-Aktor-Systeme dar. Der kleine Anteil an Feststoffen (Gelator und Additive) in den Hydrogelen bestimmt überwiegend die gesamten mechanischen Eigenschaften, während Wasser als leicht verfügbares und kostengünstiges Lösungsmittel den größten Volumen- und Gewichtsanteil einnimmt. Kleine Änderungen oder Reaktionen des Feststoffanteils bewirken eine Änderung der Eigenschaften des gesamten Gelvolumens. Weiterhin weisen Hydrogele eine große Deformierbarkeit bei gleichzeitig einstellbarer Viskosität auf. Intelligente Hydrogele reagieren meist auf eine Änderung des pH-Wertes oder der Temperatur des sie umgebenden Mediums durch eine Formänderung.

Da Änderungen des pH-Wertes oder der Temperatur auch eine Zustandsänderung des umgebenden Mediums bewirken und häufig – besonders in biologischen Systemen – nicht frei zu kontrollieren sind, wurden in dieser Arbeit intelligente Hydrogele hergestellt und charakterisiert, deren Form durch ein äußeres Magnetfeld verändert werden kann. Durch die Verwendung eines magnetischen Feldes wird ein äußerer Reiz verwendet, der in der Regel keine Auswirkungen auf das umgebende Medium hat. Da zu solchen Gelen bisher nur Arbeiten mit einem Schwerpunkt in der Theorie der Deformierung existierten, umfasst die Arbeit sowohl die systematische Evaluation eines für die angestrebten Eigenschaften geeigneten Hydrogels und des daraus resultierenden magnetischen Kompositmaterials als auch die Optimierung der Synthese hinsichtlich einer maximalen reversiblen Deformation und schließlich den Nachweis der Anwendbarkeit des Kompositmaterials als Ventilsystem in einem mikrofluidischen Kanalsystem.

* Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) – Förderungsthema 2010/2011.

Evaluierung von Testgelsystemen

Das erste Ziel der Arbeit war es, verschiedene Gelatoren hinsichtlich ihrer Eignung für magnetische Gelsysteme zu evaluieren. Um dabei die Fülle der möglichen Gelatoren abzudecken, wurden die Testgelsysteme so gewählt, dass sie Aussagen über ganze Gelatorklassen erlauben. Die angestrebten Eigenschaften eines idealen magnetisch deformierbaren Hydrogels wurden dabei wie folgt definiert (in der Reihenfolge ihrer Priorität):

- hohe reversible Deformierung in einem externen inhomogenen Magnetfeld
- chemische und mechanische Stabilität
- kostengünstige Herstellung
- Biokompatibilität
- skalierbar in Mikro- bis Millimetermaßstab

Als Testgelsysteme wurden bekannte und kostengünstige Gelatoren verschiedener Vernetzungsarten ausgewählt: Gelatine repräsentativ für die Vernetzung des Gelators mittels Wasserstoffbrückenbindungen, Alginat für die Vernetzung mittels Metallkoordination und Poly-Isopropylacrylamid (pNIPAM) für die Vernetzung mittels kovalenter Bindungen. Als magnetisches Kompositmaterial wurden nanoskalige Magnetitkristalle in wässriger stabiler Suspension verwendet. Da mit zunehmendem Gelatoranteil die Festigkeit und die Stabilität der Gele steigt und mit zunehmendem Magnetitanteil Festigkeit und Gesamt magnetisierung, wurden sämtliche möglichen Gewichtszusammensetzungen, die zu einem stabilen Gel führten, hinsichtlich ihrer Geleigenschaften untersucht und jeweils ein Optimum hinsichtlich der Zielvorgaben bestimmt. Es ergab sich ein Optimum der Deformation bei Gelatine-Magnetit-Gele (GM-Gele) der Zusammensetzung 9Gew.% Magnetit und 6Gew.% Gelatine. Entsprechende Gele sind in der Lage sich reversibel bis zu 7% ihrer Gesamtgröße zu deformieren. Bei Alginat-Magnetit-Gele (AM-Gele) zeigte sich ein Optimum der reversiblen Deformation von 3% der Gesamtgröße bei einer Zusammensetzung von 15Gew.% Magnetit und 0,4Gew.% Alginat. pNIPAM-Magnetit-Gele (NM-Gele) ließen sich nur im Falle sehr niedriger Magnetitanteile in der Form eines Probenkörpers synthetisieren, da Magnetit negative Auswirkungen auf die Gelierungsreaktion zeigte. Aus diesem Grund besitzen pNIPAM-Magnetit-Gele eine sehr niedrige Magnetisierbarkeit und sind daher nicht geeignet im Sinne der Vorgaben.

Das größte Potential hinsichtlich der magnetisch induzierten Deformation zeigten also – repräsentativ für wasserstoffbrückenvernetzte Gele – GM-Gele. Es ergaben sich allerdings auch Schwächen, da die GM-Gele nicht lagerstabil sind und sich mit der Zeit in Wasser auflösen. Diese Schwäche wurde durch die Weiterentwicklung der Gele im zweiten Teil der Promotion reduziert.

Optimierung der Gelsysteme

Angesichts der Nachteile von Gelatine-Magnetit-Gelen im Hinblick auf die angestrebten Zielparameter wurden Polyvinylalkohol-Magnetit-Gele (PP6M-Gele) hergestellt, die auf der gleichen Gelbildung/Vernetzung beruhen, aber keine Auflösung nahe der Raumtemperatur zeigen. Diese Gele weisen bei einer Zusammensetzung von 9Gew.% Magnetit und 10Gew.% Polyvinylalkohol (PVA) eine maximale reversible Deformation von 11% in einem Magnetfeld auf. Dies stellt im Vergleich zu den GM-Gelen eine Verbesserung um 67% (absolut 3%) dar. Die PP6M-Gele lösten sich auch bei längerfristiger Lagerung in Wasser nicht auf, jedoch erwies sich die Auswaschung des Magnetits mit der Zeit als problematisch. Diesem Schwachpunkt wurde durch kovalente Anbindung des Magnetits an die Gelmatrix begegnet. Die so erhaltenen Gele (APP6M-Gele) wiesen eine Deformation von 2% bei einer Zusammensetzung von 15Gew.% Magnetit und 6Gew.% modifiziertem PVA auf. Da dies hinsichtlich der Deformation einer Verschlechterung gegenüber PP6M-Gelen entspricht, wurden durch die Entwicklung eines neuartigen Syntheseweges magnetisch modifizierbare Hydrogele hergestellt, die ohne eine kovalente Anbindung des Magnetits die annähernd gleiche Stabilität aufweisen. Hierbei wurde durch Synthese steuerung oberhalb einer gewissen Temperatur ein quasi 1-Phasen-System aus Magnetit, Gelator und Lösungsmittel gebildet, das unterhalb einer kritischen Temperatur ein 2-Phasen-System mit einer Magnetit- und PVA-reichen und einer PVA- und Magnetit-armen Phase ausbildet. Wird das Gel durch Abkühlung einer solchen Gelatorlösung gebildet, so entsteht ein schwammartiges Gel, welches das Magnetit in PVA-reichen Zonen einschließt und damit ein Auswaschen minimiert. Weitere Vorteile bestehen in der Steigerung der Säurestabilität und in einem kleinen E-Modul. Solche Gele (PP06M-Gele) zeigen eine reversible Deformation von bis zu 34%. Dies stellt eine Verbesserung von über 300% (absolut ca. 20%) gegenüber PP6M-Gelen dar. Die so hergestellten Partikel sind biokompatibel, säure- und basenstabil, stabil bei Temperaturen bis 80°C, preisgünstig in der Herstellung, lagerstabil und lassen sich in Größen von 100 µm bis mehrere cm Durchmesser skalieren. Sie entsprechen damit den Zielvorgaben.

Einsatz der Gele in einem Ventilsystem

Mit den optimierten PVA-Magnetit-Gelen war es möglich, ein einfaches Ventilsystem zu bauen, das aus einem Kanalsystem, einem darin fixierten Gelpartikel mit einem Durchmesser von 4 mm sowie einem externen Elektromagneten zur Steuerung der Partikeldeformation bestand. Hierbei konnte gezeigt werden, dass ein derartiges Ventil in der Lage ist, innerhalb von 130 ms zu öffnen (Freigabe des Querschnitts um 16%) und innerhalb von 800 ms zu schließen, wobei sich durch eine Optimierung

der Konstruktion diese Werte sicher noch verbessern lassen. Die bisher kommerziell erhältlichen Ventile, die auf thermisch steuerbaren intelligenten Hydrogelen beruhen, weisen Zeiten von mindestens einer Sekunde zum Öffnen und mindestens 10 Sekunden zum Schließen auf. Damit war es im Rahmen dieser Arbeit möglich, das große Potential der entwickelten, magnetisch steuerbaren Hydrogele auch für kommerziell relevante Anwendungen zu zeigen.

IV. Inhaltsverzeichnis

<i>I. Danksagung</i>	I
<i>II. Abstract</i>	II
Evaluation	III
Optimization.....	IV
Application	IV
<i>III. Zusammenfassung</i>	V
Evaluierung von Testgelsystemen	VI
Optimierung der Gelsysteme	VII
Einsatz der Gele in einem Ventilsystem.....	VII
<i>IV. Inhaltsverzeichnis</i>	IX
<i>V. Abkürzungen und Definitionen</i>	XII
<i>1. Einleitung</i>	1
1.1. Intelligente Gele.....	3
1.2. Mikrofluidik.....	4
1.3. Zielsetzung und Gliederung der Arbeit.....	7
<i>2. Theoretische Grundlagen</i>	9
2.1. Gele	9
2.1.1. Klassifizierung von Gelsystemen	9
2.1.2. Hydrogelkomposite.....	13
2.2. Verhalten magnetischer Partikel im Magnetfeld	14
2.2.1. Grundlagen.....	14
2.2.2. Geldeformation im Magnetfeld	17
2.3. Rheologische Eigenschaften.....	18
2.4. Mikrofluidische Ventilsysteme	25
<i>3. Konzeption der Testsystemkomponenten</i>	30
3.1. Magnetische Partikel.....	30
3.2. Gelsysteme	32
3.2.1. Gelatine	33
3.2.2. Alginat.....	33
3.2.3. Poly N-Isopropylacrylamid.....	34
<i>4. Analytik der Geleigenschaften</i>	36
4.1. Rheologische Messungen	36

4.1.1.	Temperaturgrenzen des Gelzustandes	36
4.1.2.	Oszillationsmessung.....	36
4.1.3.	Poissonzahl	38
4.1.4.	Komplexer Elastizitätsmodul	39
4.1.5.	Kompressionsmessung	39
4.1.6.	Quellung	40
4.2.	Modellierung des Verformungsverhaltens.....	41
4.3.	Physikalisch-chemische Charakterisierung	41
4.3.1.	Wasser-Durchlässigkeit	41
4.3.2.	Magnetisierung der Gele	41
4.3.3.	Deformierung im Magnetfeld	42
4.3.4.	Lagerstabilität	42
4.3.5.	Aminogruppenkonzentration.....	42
5.	Ergebnisse / Synthese und Systemeigenschaften.....	44
5.1.	Magnetitsynthese und Oberflächenfunktionalisierung	44
5.1.1.	Synthese	44
5.1.2.	Bestimmung der freien funktionellen Gruppen an der Magnetitoberfläche	46
5.1.3.	Silancoating	50
5.2.	Testsysteme	54
5.1.1.	Synthese von Gelatinegelen.....	54
5.1.2.	Synthese von Alginatgelen	68
5.1.3.	Synthese von Poly(N-Isopropylacrylamid)(pNIPAM)-Gelen.....	79
5.2.	Vergleich und Bewertung der Testsysteme	84
5.2.1.	Ergebnisse der rheometrischen Messungen.....	84
5.2.2.	Magnetische Eigenschaften	87
5.2.3.	Stabilität	88
5.2.4.	Schlussfolgerung	89
5.3.	Optimierte Gelsysteme	92
5.3.1.	Synthese von Polyvinylalkohol - Gelen	92
5.3.2.	Synthese von Aldehyd-Polyvinylalkohol-Gelen	103
5.3.3.	Synthese von Polyvinylalkohol-Gelen mit Schwammstruktur.....	115
5.4.	Erprobung der Gele als Mikroventil	125
5.4.1.	Gelauswahl	125
5.4.2.	Aufbau	126
5.4.3.	Demonstration	128
5.4.4.	Ergebnisse	128
6.	Zusammenfassung.....	132
7.	Ausblick	133
8.	Anhang.....	134
8.1.	Experimentelle Randbedingungen und verfahrensbedingte Fehler.....	134
8.2.	Fehlerabschätzung	134

8.3. Messprotokolle	135
8.4. Abbildungsverzeichnis	139
8.5. Tabellenverzeichnis	142
8.6. Grafiken	143
VI. <i>Literaturverzeichnis</i>	144
VII. <i>Curriculum Vitae</i>	147

V. Abkürzungen und Definitionen

A	Ampere / Fläche
AM-Gele	Alginat-Magnetit-Gele
B	magnetische Induktion
CIPAAm	2-Carboxyisopropylacrylamid
CIPAM	Cyclopropyl-methacrylamid
cm	Zentimeter ($1 \cdot 10^{-2}$ Meter)
D	Deformation (Größenänderung zur Gesamtgröße)
d / \emptyset	Durchmesser
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Elastizitätsmodul
E_{pot}	potentielle Energie
E^*	Komplexes Elastizitätsmodul
E-Modul	Elastizitätsmodul
ε	Dehnung (Seite 19)
ε_K	Stauchung
F	Kraft
f	Frequenz
F_g	Gewichtskraft
F_K	Kompressionskraft
F_m	Kraft im Magnetfeld
F_R	Rückstellkraft
FEM	Finite Element Methode
g	Gramm
G	Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G^*	komplexes Schubmodul
GA	Glutardialdehyd
Gew.%	Gewichtsprozent (Masse/Gesamtmasse · 100)
GM-Gele	Gelatine-Magnetit-Gele
γ	Scherung
$\dot{\gamma}$	Scherrate
H	Feldstärke
h	Plattenabstand
HMDA	Hexamethylendiamin
i	irrationale Zahl
K	Kompressionsmodul
k	Proportionalitätsfaktor
κ	magnetische Suszeptibilität (Seite 14)
kg	Kilogramm ($1 \cdot 10^3$ Gramm)
kPa	Kilopascal ($1 \cdot 10^3$ Pascal)

I	Länge
LCST	Lower Critical Solution Temperature
LVE-Bereich	Linearviskoelastischer Bereich
M	Magnetisierung
m	Meter
mm	Millimeter ($1 \cdot 10^{-3}$ Meter)
ms	Millisekunde ($1 \cdot 10^{-3}$ Sekunden)
M_t	Drehmoment
MEMS	Mikro Electromechanical Systems
μ_0	magnetische Feldkonstante
μ_r	spezifische Permeabilität
N	Nullfluss
NIPAM	N-Isopropylacrylamid
Nm	Nanometer ($1 \cdot 10^{-9}$ Meter)
NM-Gele	pNIPAM-Magnetit-Gele
Ω	Auslenkwinkel
Pa	Pascal
PAS	Polyacrylsäure
PEG	Polyethylenglykol
pH	Potentia Hydrogenii ($-\log_{10}(a(H_3O^+aq))$)
σ	Spannung
pNIPAM	Poly-N-Isopropylacrylamid
PP06M-Gele	Polyvinylalkohol-Polyethylenglykol-Magnetit-Gele mit Schwammstruktur
PP6M-Gele	Polyvinylalkohol-Polyethylenglykol-Magnetit-Gele
PVA	Polyvinylacetat
PVE	Polyvinylether
.	
\dot{Q}	Fluss
R_f	Fließgrenze
s	Sekunde
ν	Poissonzahl/Querdehnungszahl
σ_K	Kompressionsspannung
T	Tesla
$\tan \delta$	Verlustfaktor
τ	Schubspannung
TNBS	Test
∞	unendlich
V	Volt

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten untersuchten Wissenschaft und Industrie verstört das Verhalten von Fligkeiten und Feststoffen im Gelzustand [1, 2], da sich durch diesen zahlreiche neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen lassen. So können flige Stoffe im Gelverbund wie Feststoffe (z. B. Babywindeln) gehandhabt werden und Feststoffe wiederum eine weichere Form (z. B. für Cremes und Lotionen) erhalten [3]. Gele werden heutzutage nicht nur bei der Herstellung von pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, wie Duschgels, Zahnpasten, Medikamenten oder Nahrungsmitteln verwendet, sondern auch für Solarzellen [4], Pharmakotherapien [5] oder Implantationsverfahren [6].

Trotz der vielftigen Nutzung von Gelen existiert jedoch bis heute keine weltweit gültige und anerkannte Definition für den Gelzustand und das Zitat von Dorothy Jordon Lloyd, einer Pionierin in der Gelforschung, aus dem Jahr 1926, „*A gel is easier to recognize than to define*“ („Ein Gel ist leichter zu erkennen als zu definieren“) [7] trifft deshalb bis heute zu. Die Definitionsproblematik erscheint trivial am Beispiel der Herstellung eines Tortengusses mittels Gelatine. Die Änderung des Fließverhaltens, also der Übergang einer Fligkeit zu einem festen Zustand, wird als selbstverständlich und bekannt empfunden. Die Schwierigkeit ergibt sich jedoch bei der Abgrenzung eines solchen Systems zu anderen hochviskosen Systemen (Schleim, Pasten usw.) oder zu Elastomeren (Gummi, Latex usw.). Erste Geldefinitionen finden sich in dem Artikel von Dorothy Jordan „*The problem of gel structure*“ („Die Problematik der Gelstruktur“). Darin fasst sie die zwei Gemeinsamkeiten der bis dahin bekannten Gelsysteme zusammen [7]:

Gele bestehen aus zwei Komponenten, von denen eine bei der betrachteten Temperatur eine Fligkeit ist und die andere der feste Gelbilder (Gelator). Das Gel als solches hat die mechanischen Eigenschaften eines Feststoffes, was bedeutet, dass es seine Form unter dem Druck seines eigenen Gewichtes behält und es nur durch äußeren Druck deformiert wird.

Diese Aussage trifft auch heute noch auf jedes Gelsystem zu. Allerdings sind die mechanischen Eigenschaften noch sehr allgemein beschrieben und es können auch Materialien, die keine Gele darstellen, wie z. B. Zellgewebe, durch diese Kriterien beschrieben werden. Nach heutigem Stand werden daher die Kriterien für ein Gel wie folgt festgelegt [8]:

- Gele sind kohärente, kolloidal-dispergierte, „feststoff-ähnliche“ Systeme aus mindestens zwei Komponenten, von denen eine der Gelbilder (Gelator) sein muss.
- Sowohl der dispergierte als auch der als Lösungsmittel dienende Anteil dehnen sich kontinuierlich durch das ganze System aus.
- Gele sind charakterisiert durch das Fehlen eines Gleichgewichtsmoduls, sowie das Vorhandensein eines Speichermoduls, dessen Auftragung gegen die Oszillationsfrequenz ein deutliches Plateau zeigt und dieses sich zumindest in der Größenordnung von Sekunden ausdehnt, und eines Verlustmoduls, das im Plateaubereich wesentlich kleiner als der Speichermodul ist.

Diese Kriterien erlauben dem Gelsystem für die Speicher- und Verlustmodule sowie für die Stoffausdehnungen nur geringe Freiheitsgrade. In allen Eigenschaften außerhalb der Definition, wie z. B. E-Modul, Zug- und Druckfestigkeit, Dichte oder chemische Stabilität, können sich Gele stark voneinander unterscheiden. So entstehen durch das Hinzufügen bestimmter Komponenten Gelkomposite, die veränderte und gezielt steuerbare Eigenschaften besitzen [9, 10].

Bestimmte (Komposit-)Gele können auch auf äußere, nicht mechanische Einwirkungen reagieren. Solche so genannten „Sensor-Aktor“-Eigenschaften kommen nicht nur bei Gelen vor, sie sind jedoch bei diesen besonders interessant, da ein nur geringer Feststoffanteil den gesamten Stoffzusammenhalt bestimmt. Geringe Änderungen in den Eigenschaften des Feststoffanteils führen daher zu Änderungen der gesamten Gelstruktur.

Unabhängig von der stofflichen Zusammensetzung lassen sich Sensor-Aktor-Systeme als „geschlossene“ Systeme verstehen, die eigenständig auf einen äußeren Einfluss mit einer Aktion reagieren können [11]. Unterschieden werden zwei Arten von Sensor-Aktor-Systemen: Die Multikomponentensysteme, so genannte Sensor-Aktor-Netzwerke und die Einkomponentensysteme [12]. Diese vereinen Sensor und Aktor in einem von der Umgebung isolierten Element, das eigenständig auf einen äußeren Reiz mit einer Aktion reagiert.

Ein gutes Beispiel für ein einfaches und kostengünstiges Sensor-Aktor-System ist der Bimetallschalter der viele elektrische Haushaltsgeräte vor Überhitzung schützt. Das Bauteil ist sowohl Temperaturfühler (Sensor) als auch Schalter (Aktor), der selbstständig ab einer bestimmten Temperatur den Stromfluss eines Gerätes unterbricht [13].

1.1. Intelligente Gele

Gele mit Sensor-Aktor-Eigenschaften werden auch „Intelligente Gele“ genannt. Intelligente Gele sind in der Lage, auf Änderungen der Umgebungsparameter zu

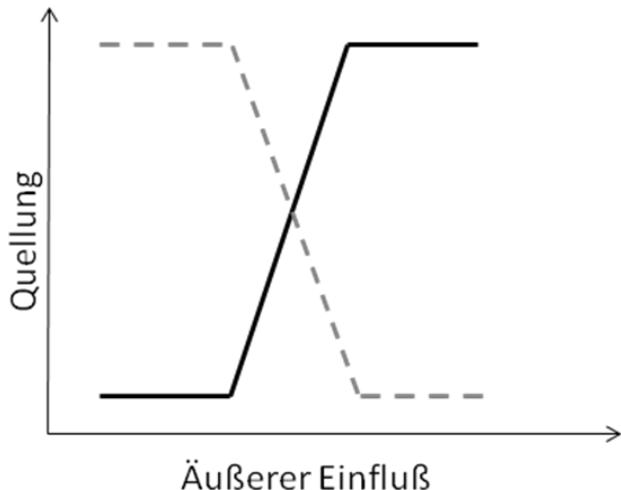


Abbildung 1: Änderung der Quellung eines intelligenten Hydrogels durch einen äußeren Einfluss

reagieren [14]. Dies geschieht durch Expandieren, Schrumpfen, Deformieren oder Zerstörung ihrer dreidimensionalen Struktur [14, 15]. Zu den Einflussfaktoren zählen Temperatur, pH, Ionenstärke, Salzkonzentration, elektrisches Feld, Lösungsmittel, Licht, spezifische Liganden, Enzyme, Magnetfelder oder die Kombinationen dieser Parameter [14]. Obwohl die Kompositkomponente nur einen kleinen Anteil des Geles ausmacht, bestimmt diese meist allein über die resultierenden Reaktionen. Das Lösungsmittel ist dabei vorwiegend Mediator.

renden Reaktionen. Das Lösungsmittel ist dabei vorwiegend Mediator.

Die Veränderung eines Gels wird im Allgemeinen über das Verhältnis des Volumens zum Gewicht, die Quellung, bestimmt (Abbildung 1). Dieser Übergang wird von einem echten Phasen-Übergang unterschieden. Da keine Umwandlung, wie z. B. bei einem Fest-Flüssig-Übergang, stattfindet, wird von „Volumenkollabierung“ oder „Gel-Gel-Phasen-Übergang“ gesprochen [16].

Ein Beispiel dafür ist die Wirkungsweise von temperatursensitiven Hydrogelen, auch „thermoschrumpfende Gele“ genannt [1]. Die Monomere des Gelators verfügen über eine „lower critical solution temperature“ (LCST), was bedeutet, dass beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur eine nicht graduelle, sondern nahezu abrupte Konformationsänderung auftritt. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Verhalten von N-Isopropylacrylamid (NIPAM), N-N-Propylacrylamid, N-Cyclopropyl-methacrylamid (CIPAM), 2-Carboxyisopropylacrylamid (CIPAAm) (Abbildung 2) und Zelluloseether. Bei diesen Monomeren nimmt die Seitenkette am Vinylrest bei Überschreitung der LCST eine komprimierte Anordnung an. Wenn diese Monomere radikalisch polymerisiert werden, so ziehen sich bei Überschreiten der LCST die gesamten gestreckten Seitenketten zusammen und das Polymer wirkt durch Abschirmung der hydrophilen Gruppen nach außen hin hydrophob [17].

Die Gelstruktur kollabiert, da durch die veränderten Oberflächenaffinitäten Wasser aus den Strukturen verdrängt wird. Bei erneutem Unterschreiten der LCST kehrt sich dieser Effekt um und es entsteht wieder ein Hydrogel. Zusätze zu diesen Gelen, wie Alkohole oder Salze, tendieren dazu, durch ihre Anlagerung an die hydrophilen Gruppen des Polymers das Kollabieren der Seitenketten zu erschweren und setzen dadurch die LCST herauf [18].

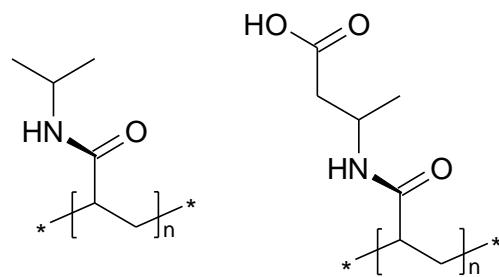


Abbildung 2: Strukturformel von Poly-NIPAM (links) und Poly-CIPAAm (rechts)

Die Untersuchung intelligenter Hydrogele stellt einen noch recht jungen Zweig der Gelforschung dar [1, 16]. Kommerzielle Anwendungen dieser Materialien wurden allerdings bisher nur wenige realisiert, da die für Anwendungen spezifischen Eigenschaften zumeist noch nicht ausreichen und die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Synthese, Struktur und Eigenschaft nicht hinreichend geklärt sind. Es ist daher wichtig, dass jedes intelligente Hydrogel, das für eine Verwendung geeignet erscheint, vollständig charakterisiert wird. Die Einflüsse aller beteiligten Komponenten müssen bestimmt und die gewünschten „Gel-Gel-Phasen-Übergänge“ maximiert werden.

Einer der vielversprechendsten potentiellen Anwendungsbereiche für intelligente Hydrogele ist die Mikrofluidik. Aufgrund der für eine Serienfertigung notwendigen einfachen Bauweise sowie der geforderten geringen Abmessungen sind Substanzen, die eine spezifische Sensor-Aktor-Eigenschaft besitzen, für mikrofluidische Komponenten von hohem Interesse. Da auch die in dieser Arbeit entwickelte Anwendungsdimension intelligenter Hydrogele auf einem mikrofluidischen System beruht, werden im Folgenden die Grundlagen dieses Forschungsfeldes besprochen.

1.2. Mikrofluidik

Das Forschungsfeld der Mikrofluidik entwickelte sich erst in den letzten Jahren und

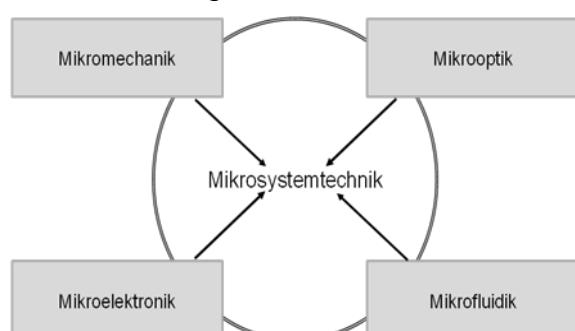


Abbildung 3: Unter MEMS vereinigte Teilgebiete

stellt ein spezielles Teilgebiet der Mikrosystemtechnik (engl. micro electro-mechanical systems, MEMS) dar [19, 20]. Über eine genaue Definition von mikrofluidischen Systemen wurde über einige Jahre hinweg debattiert und erst Anfang des 21. Jahrhunderts kam man zu der Einigung, dass das Wort „Mikro“

sich nur auf die benutzte Fluidmenge bezieht und nicht, wie bei anderen Teilgebieten der MEMS (Abbildung 3), auf die Abmessungen des gesamten Bauteils. Somit ist der entscheidende Maßstab nicht die Gesamtgröße, sondern die Kanalstruktur [19].

Der größte Vorteil der Mikrofluidik gegenüber bisherigen Technologien ist die Ausnutzung von geringen Volumina (10^{-9} L bis 10^{-18} L) und das dadurch bedingte große Oberfläche-zu-Masse-Verhältnis. Für den Aufbau solcher Systeme ist interdisziplinäres Wissen aus den Bereichen der Elektrotechnik, Mechanik, Chemie und gegebenenfalls der Biologie essentiell [19, 21]. Die ersten mikrofluidischen Systeme kamen Anfang der 1990er Jahre auf den Markt. Es handelte sich um neue lasergestützte Detektoren [22] und kapillarchromatographische Auftrennverfahren für die Analyse von Kleinstvolumina [21]. Die bisherigen Anlagen waren für diese Art der Mikroanalytik überdimensioniert, außerdem konnten durch die nun möglichen höheren Packungsdichten viel Platz und Material eingespart werden. Der nächste logische Schritt war daher die Entwicklung von kompakteren und transportableren Formaten analytischer Geräte. Begünstigt wurde diese Entwicklung durch die steigende Bedrohung durch biologische und chemische Waffen, was die Notwendigkeit von Analyseverfahren bedingte, die schnell an wechselnden Einsatzorten verwendet werden können [19]. Zusätzlich machte die Entwicklung der Genomforschung Ende der 1980er Jahre molekularbiologische Analyseverfahren für kleinste Mengen mit hohen Durchsatzraten und dennoch hoher Auflösung erforderlich.

Die Verwendung eines Großteils der Bauteile und Methoden aus der Mikroelektronik erwies sich jedoch für die Realisierung mikrofluidischer Systeme als nicht praktikabel [20]. Silizium ist z. B. undurchsichtig und somit ungeeignet für optische Analysemethoden, zudem sind die verwendeten Klebstoffe nicht biokompatibel. Um den neuen Anforderungen gerecht zu werden, wurden und werden daher neue Prozesse und Materialien basierend auf Thermoplasten, wie z.B. Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), entwickelt [22].

Die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten der Mikrofluidik in der Nano- und Biotechnologie versprechen zukünftig große kommerzielle Gewinne. So lassen sich auch bisher unmögliche Anwendungen verwirklichen und neue Marktlücken erschließen, z. B. die Entwicklung von erschwinglichen, transportablen, einfach zu bedienenden Blutanalysegeräten für „Jedermann“. Darüber hinaus entstehen durch Reduktion der Volumina große Geschwindigkeits- und Kostenvorteile [19, 22]. All dies macht die Mikrofluidik zum Gegenstand intensiver akademischer und industrieller Forschung [23, 24, 25]. Sie ist auf dem Weg, das vielversprechendste Segment der MEMS zu werden.

Neben Pumpen, Mischern und Sensoren stellen Mikroventile eine der wichtigsten Baugruppen mikrofluidischer Systeme dar. Die herkömmliche Bauweise von Mikroventilen ist jedoch komplex und die Ventile benötigen externe Anschlüsse, wie elektrische Spannung oder Druckluft, zum Schalten. Wie in Abbildung 5 veranschaulicht, kann hier ein Mikroventil auf Basis magnetischer Hydrogele eine wesentliche Vereinfachung bringen. Bei entsprechender Ausführung sollte ein berührungslos einwirkendes, externes Magnetfeld in der Lage sein, ein magnetisches Hydrogel so zu verformen, dass ein Fluidkanal geöffnet bzw. geschlossen wird.

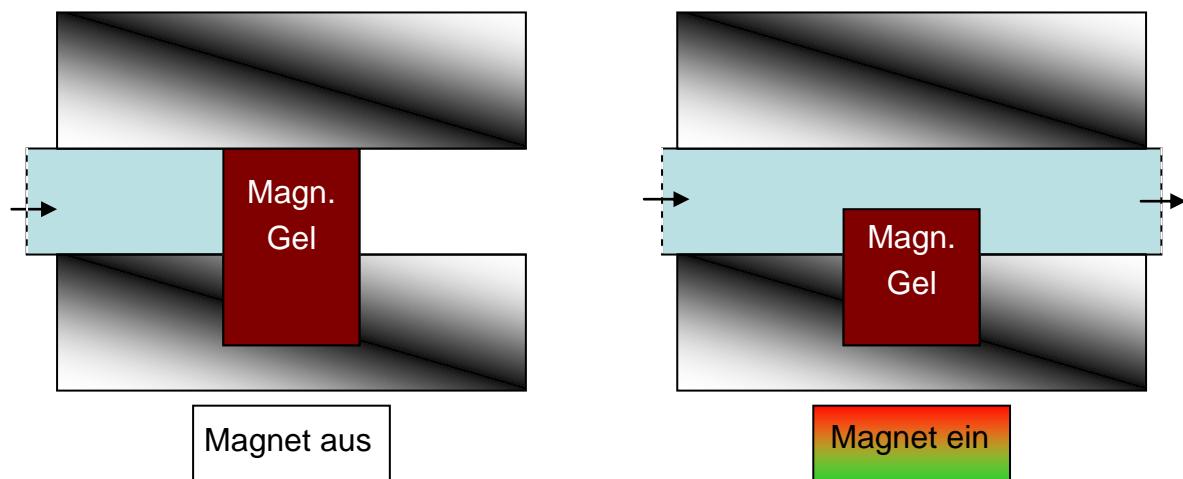


Abbildung 4: Schematisches Mikroventil auf Basis magnetischer Hydrogele (links: geschlossener Kanal bei ausgeschaltetem Magnetfeld; rechts: geöffneter Kanal durch Deformierung im Magnetfeld)

Magnetische Hydrogele und ihre Eigenschaften sind jedoch noch weitgehend unerforscht. Die erste Veröffentlichung zu diesem Thema erschien 1996 [26] und beschäftigte sich mit der Synthese von schwach magnetisch beladenen Hydrogele in einem „Proof-of-Principle“-Konzept. Darauffolgende Arbeiten widmeten sich der Immobilisierungen von Biomolekülen in magnetischen Gelen oder der Erwärmung von magnetischen Elastomeren in einem alternierenden externen Magnetfeld [27, 28, 29, 30]. Erste Modellrechnungen zur Formänderung von magnetischen Elastomeren wurden 2001 von Zrínyi und Szabó durchgeführt [31]. In ihrer Arbeit wurde die Elongation eines magnetischen weichen Partikels entlang eines Magnetfeldes gezeigt. Praktische Arbeiten zur Deformation eines magnetischen Hydrogels wurden 2008 veröffentlicht von Richter et al [32] und Degen et al. [33]. Richter et al. beschäftigten sich hierbei mit der Deformation in einem homogenen Magnetfeld, Satarkara et al. [34] zeigten die mögliche Freisetzung von immobilisierten Stoffen aus einem Gel unter Magnetfeldeinfluss. Eine direkte Untersuchung, Charakterisierung und Optimierung der Deformierbarkeit von magnetisierbaren Hydrogele in einem inhomogenen Magnetfeld existiert zum heutigen Zeitpunkt nicht.

1.3. Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Da magnetische Hydrogele ein junges Forschungsgebiet darstellen, sind die Zusammenhänge zwischen den Stoffkomponenten und den resultierenden Stoffeigenschaften für viele Gelzusammensetzungen nicht hinreichend charakterisiert. Das primäre Ziel dieser Arbeit war es daher, durch Synthese und anschließende vollständige Charakterisierung von Modellgelen mit magnetischen Kompositeinlagerungen einen Überblick über die steuerbaren Faktoren hinsichtlich einer Optimierung zu erhalten. Die zu optimierende Reaktion von magnetischen Hydrogelkompositen ist hierbei die maximal mögliche Deformation in einem Magnetfeld und, der Definition eines Gel-Gel-Überganges entsprechend, die vollständige Reversibilität dieser Verformung nach Entfernen des Magnetfeldes (siehe Abbildung 2). Weitere wichtige Eigenschaften, die in dieser Arbeit betrachtet werden sollten, sind die Stabilität und die kostengünstige Herstellung der Hydrogelkomponenten.

Durch Hinzufügen einer Feststoffkomponente zu einem Gel ist zu erwarten, dass mit steigendem Zusatz die Steifigkeit des Gels zu- und dadurch die Deformierbarkeit bei gleichem Druck abnimmt. Gleichzeitig steigt bei der Zugabe von magnetisierbaren Feststoffen die Magnetisierung pro Masse und damit die Kraft auf die einzelnen Partikel in einem externen Magnetfeld. Die Deformierung im Magnetfeld ergibt sich hierbei aus der Resultierenden von Deformierbarkeit und Magnetisierung (siehe Abbildung 5).

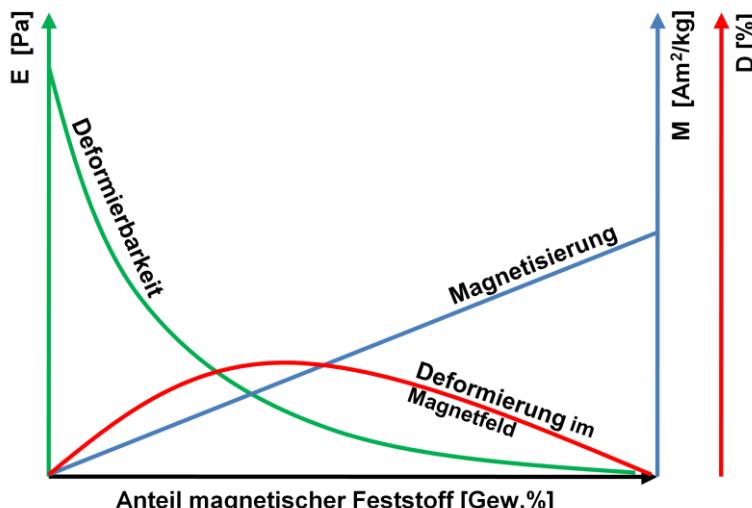


Abbildung 5: Schema des Zusammenhangs der magnetischen Sättigung (blau), Elastizität (grün) und resultierender Deformation (rot) eines Gels in einem externen Magnetfeld

Einfache magnetisierbare Hydrogelkörper bestehen aus drei Komponenten – Gelator, Wasser und magnetischem Feststoff. Sowohl der Gelatoranteil als auch

der Kompositanteil sind Feststoffanteile und beeinflussen daher die Elastizität und Stabilität. Der Verlauf der Magnetisierung wird durch die Art und Konzentration der magnetisierbaren Komponente bestimmt. Die Abnahme der Deformierbarkeit ist abhängig von der Gelatorart, der Art der Vernetzung und dem Einbau der magnetischen Komponente in die Gelmatrix.

Um die genannten Ziele zu erreichen, mussten zunächst geeignete Modellgele, die Rückschlüsse auf ganze Stoffklassen erlauben, und geeignete magnetisierbare Partikel als Einschlüsse ermittelt werden. Nach der Synthese von Testgelsystemen mit bekannten Zusammensetzungen wurden deren stoffbeschreibende Eigenschaften bestimmt und auf Grund der Ergebnisse Rückschlüsse auf das Verhalten von magnetischen Kompositen in den jeweiligen Gelklassen gezogen sowie die Gelsysteme hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften optimiert. Darüber hinaus wurde eine mögliche Anwendung der hergestellten Gele als Sensor-Aktor-Ventil für die Mikrofluidik gezeigt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Gele

2.1.1. Klassifizierung von Gelsystemen

Auf Grund ihrer Vielfalt werden die Gele zum besseren Verständnis in Klassen eingeteilt. Möglichkeiten bieten sich hierbei in die Unterteilung nach Gelator (Abbildung 6, blau), Lösungsmittel (Abbildung 6, rot) und Vernetzungsmethode (Abbildung 6, grün).

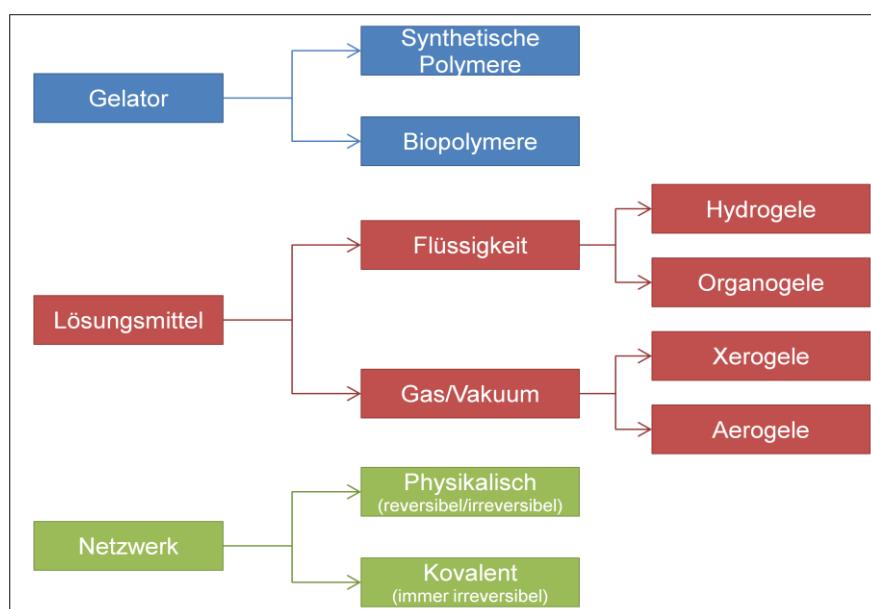


Abbildung 6: Gelklassifikation nach Gelator (blau), Lösungsmittel (rot) und Netzwerk (grün)

2.1.1.1. Einteilung nach dem Gelator

Gelatoren besitzen aktive Gruppen, die eine dreidimensionale Netzwerkstruktur ausbilden [1]. Dies ist ohne oder mit der Hilfe von Sekundärstoffen (Vernetzern) möglich [35].

Die Klassifizierung der Gelatoren wird nach ihrer Synthese bzw. Erzeugung durchgeführt. Es gibt dabei zwei verschiedene Kategorien:

a. Synthetische Polymere

Wenn die Monomere eines Polymers über chemische Synthese hergestellt werden, so spricht man nach der Polymerisierung von synthetischen Polymeren [35]. Hierbei kann das eigentliche Ausgangsmaterial auch biologischen Ursprungs (z. B. Rohöl) sein. Die schrittweise Synthese der Gelatoren ermöglicht eine genauere Steuerung der Eigenschaften und somit auch die Herstellung von Gelen mit Eigenschaften, wie sie in der Natur nicht vorkommen [35]. So sind z. B. keine natürlichen temperatursensitiven Hydrogele bekannt. Durch die gewählten synthetischen Reaktionswege kann es aber anders als bei Biopolymeren zu Verunreinigungen und der (unbeabsichtigten oder beabsichtigten) Erzeugung von reaktiven Gruppen, die mit biologischen Prozessen interagieren, kommen.

b. Biopolymere

Biopolymere sind Makromoleküle, die aus Monomeren biologischen Ursprungs aufgebaut sind. Es werden zu ihrer Herstellung nur Aufreinigungsschritte benötigt, wogegen Syntheseschritte entfallen [36]. Polymere dieser Art zeichnen sich durch eine hohe Biokompatibilität aus. Biologische Prozesse werden durch diese Werkstoffe nicht beeinflusst und Naturstoffe gehen mit diesen keine unerwünschten Reaktionen ein [37]. Biopolymere sind zwar im Allgemeinen auch durch biologische Prozesse abbaubar, was aber keine grundsätzliche Voraussetzung für die Einstufung als Biopolymer ist. In Tabelle 1 sind die bekanntesten Biopolymere sowie ihre Monomereinheiten, der Bindungstyp zwischen diesen und das natürliche Vorkommen angegeben.

Tabelle 1: Beispiele für Biopolymere und ihre Charakteristika

Polymer	Monomereinheit	Bindungstyp	Vorkommen
Proteine und Peptide	Aminosäuren	Amid- bzw. Peptidbindung	alle Lebewesen
Nukleinsäuren	Nukleotide	Phosphodiesterbindung	alle Lebewesen
Polysaccharide (z.B. Stärke, Cellulose)	Mono- bzw. Disaccharide	glykosidische Bindung	Pflanzen
Lipide	Carbonsäuren und Alkohole	Esterbindung	alle höheren Lebewesen
Polyglucosamine (z.B. Chitin, Chitosan)	Acetylglucosamin, Glucosamin	glykosidische Bindung	Insekten

2.1.1.2. Einteilung nach dem Lösungsmittel

Das Lösungsmittel macht in einem Gel den größten Anteil von Masse und Volumen aus. Dieser kann bis zu 99,9 Volumenprozente betragen [35]. Je nach Art des Lösungsmittels können Gele folgender Kategorien unterschieden werden:

a. Flüssigkeiten (Lyogele):

Lyogele beschreiben Gelsysteme in denen die feste Phase in einer flüssigen Phase dispergiert ist. Dabei werden diese Gelsysteme in zwei Untergruppen aufgeteilt:

I. Hydrogele

Wenn die flüssige Phase eines Lyogels zum größten Teil oder vollständig aus Wasser besteht, so spricht man von einem Hydrogel. Hydrogele zeichnen sich in der Regel durch eine große Biokompatibilität und sehr weiche Strukturen aus. Sie besitzen von allen Gelen den größten Bekanntheitsgrad und finden große Anwendung in Hygienerichtikeln als Superabsorber oder Bindemittel [35].

II. Organogele

Organogele bestehen aus einer festen vernetzten Phase, die in einer Phase aus flüssigem organischem Lösungsmittel dispergiert ist. Hierbei kann diese Phase jede Art von nicht wässrigem Lösungsmittel sein. Anwendungsbereiche sind vor allem „Drug-Delivery“-Systeme für lipophile Medikamente [1].

b. Luft, Gas oder Vakuum:

Auch Gase können den größten Anteil am Volumen eines Gels ausmachen. Dies ist ein Sonderfall, da hierbei nicht die funktionellen Gruppen für das Vorhandensein der Gase verantwortlich sind, sondern nur das Vorhandensein eines äußeren Gasdruckes. Materialien, die durch Einblasen von Gas während eines Aushärtevorgangs entstehen, wie z. B. Styropor, werden nicht zu dieser Art Gel gerechnet, sondern nur Gele, deren Lösungsmittel durch Gase ersetzt wurde.

III. Xerogele:

Xerogele sind Gele, die aus Lyogelen hervorgegangen sind, deren Lösungsmittel jedoch durch Trocknung entfernt wurde. Dabei wird das Volumen des Gels drastisch durch Kollabieren der Netzwerkstruktur verkleinert, der Gelatoranteil macht aber weiterhin den geringsten Anteil am Volumen aus.

IV. Aerogele:

Eine besondere Art der Xerogele und eine eigene Gruppe sind die Aerogele. Durch die Entfernung des Lösungsmittels wird die Netzwerkstruktur der festen Phase beinahe unkollabiert belassen und dadurch eine sehr leichte Struktur geschaffen. Dies ist möglich, indem das Lösungsmittel nicht direkt entfernt, sondern zunächst durch überkritisches Kohlenstoffdioxid ersetzt und darauf als Gas durch Druckreduzierung entfernt wird. Durch die Substitution des Lösungsmittels entstehen beim Entfernen dieser Phase keine Adhäsionskräfte und es bleiben mehr als 90% des eigentlichen Gelvolumens erhalten. Dadurch entsteht eine poröse dendritische Nanostruktur mit einer inneren Oberfläche von mehr als $600 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Dichte von unter $0,2 \text{ g/cm}^3$. Weiterhin ergibt sich durch den geringen Feststoffanteil eine hohe optische Transparenz und eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit [38]. Typische Aerogele bestehen aus einem Silicatgrundgerüst. Anwendungen finden sich in der Filtertechnik und als Material in der Wärmedämmung.

2.1.1.3. Einteilung nach der Vernetzungsart

Je nachdem, ob die Vernetzung kovalent oder durch intermolekulare Aggregations- und Segregationskräfte stattgefunden hat, kann man Gele in zwei weitere Klassen einteilen.

a. Physikalisches Netzwerk

Die Vernetzung beruht auf der dreidimensionalen Koordinierung der Strukturen der festen Phase in einem Gel durch physikalische Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindung, Metallkoordinierung, Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Ionen-Interaktionen [35, 39, 40]. Solche Vernetzungen können reversibel und irreversibel sein. Im reversiblen Fall kann nach einer Zerstörung der Netzwerkstruktur (z. B. durch mechanische Einwirkung) eine Gelstruktur wieder hergestellt werden[35].

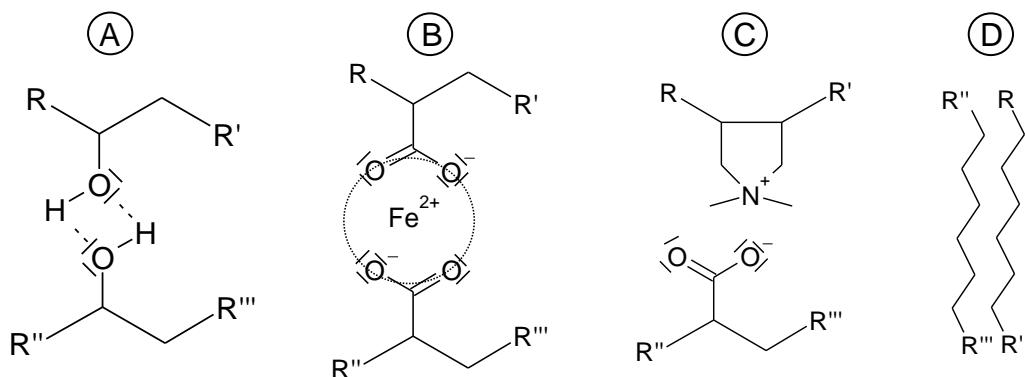


Abbildung 7: Die Arten physikalischer Vernetzungen. A) Wasserstoffbrückenbindung; B) Koordinative Bindung; C) Ionen-Bindung; D) Van-der-Waals-Wechselwirkungen

b. Kovalentes Netzwerk

Neben der Vernetzung durch physikalische Wechselwirkungen können sich Gelatornetzwerke auch durch kovalente Bindungen ausbilden. Hierbei findet während der Gelbildung eine chemische Reaktion unter den einzelnen Gelatormolekülen statt. Chemisch vernetzte Gelnetzwerke sind immer irreversibel. Sobald ein kovalentes Netzwerk zerstört wird, kann unter Standardbedingungen nur schwer ein dreidimensionales Netzwerk wieder ausgebildet werden [35, 41].

2.1.1.4. Weitere Klassifizierung

Es gibt weitere Untergruppen, die sich meistens auf die Eigenschaften und Sekundärstoffen von Gelatoren beziehen. Beispielhaft sind hier zu nennen: Anorganogele, Tensidgele, Schaumgele [1]. In dieser Arbeit hat diese Art der Untergruppen keine Relevanz.

2.1.2. Hydrogelkomposite

Hydrogelkomposite bestehen aus Hydrogelen mit einer zusätzlichen Komponente, die nicht am Aufbau der Gelmatrix beteiligt ist oder als Lösungsmittel wirkt. Damit ein Gel und die Komponente als „Kompositgel“ bzw. Verbundmaterial bezeichnet werden kann, muss diese Komponente fest im Gel eingeschlossen sein. Ein im Lösungsmittel gelöster oder suspendierter Stoff, der durch einfaches Spülen oder mechanisches Einwirken entfernt werden kann, wird nicht als Kompositmaterial angesehen.

Durch den Verbund von zwei Materialien weist das entstehende Material makroskopisch Eigenschaften aller verwendeten Materialien auf. Durch die Kombination können also sowohl erwünschte wie auch unerwünschte Eigenschaften verstärkt werden. Deswegen sind die Art der Komponenten gezielt zu wählen und das Zusammenwirken genau zu charakterisieren.

2.2. Verhalten magnetischer Partikel im Magnetfeld

2.2.1. Grundlagen

Bewegt sich elektrische Ladung im Raum, werden dadurch magnetische Felder erzeugt [42]. Dies kann der Elektronenfluss in elektrischen Leitern oder die Bewegung von Elektronen in atomaren Orbitalen sein. Das magnetische Feld im Vakuum wird mittels der magnetischen Feldstärke H beschrieben. In Materie wird durch H die magnetische Induktion B bewirkt, bei der die atomaren Anordnungen (Orbitale und Elektronenspins) berücksichtigt und in Gleichung 1 als spezifische Permeabilität μ_r dargestellt werden [42, 43].

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H$$

Gleichung 1

μ_0 ist die magnetische Feldkonstante des Vakuums und besitzt den Wert $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} V \cdot s \cdot A^{-1} \cdot m^{-1}$. μ_r ist dimensionslos und materialabhängig - im Vakuum und annäherungsweise in Luft kann $\mu_r = 1$ gesetzt werden [42, 43].

Da die Dimension der magnetischen Feldstärke $[H] = A \cdot m^{-1}$ beträgt, kann die Dimension von B nach Gleichung 2 errechnet werden.

$$[B] = \frac{V \cdot s}{A \cdot m} \cdot \frac{A}{m} = \frac{V \cdot s}{m^2} = \frac{N}{A \cdot m} = \frac{kg}{A \cdot s^2} \equiv \text{Tesla}$$

Gleichung 2

Die messbare Größe, von der direkt auf das magnetisch induzierte Verhalten eines Materials geschlossen wird, ist die magnetische Suszeptibilität κ . Diese wird über den Zusammenhang in Gleichung 3 beschrieben.

$$\kappa = 1 - \mu_r$$

Gleichung 3

Die magnetischen Eigenschaften von Stoffen lassen sich in die folgenden drei Hauptkategorien aufteilen [44]:

I. Diamagnetismus ($\mu_r < 1$; $\kappa < 0$)

Weisen die Moleküle oder Atome eines Stoffes kein permanentes magnetisches Moment auf, so wird von Diamagnetismus gesprochen. Die magnetische Suszeptibilität ist kleiner Null und die spezifische Permeabilität kleiner Eins. Gelangen Materialien mit dieser Eigenschaft in ein externes Magnetfeld, wird ein Gegenfeld induziert und es tritt eine Kraftwirkung in Richtung abnehmender äußerer Felder auf. Eine permanente

Magnetisierung solcher Substanzen ist nicht möglich. Bestes Beispiel für einen solchen Stoff ist Wasser.

II. Paramagnetismus ($\mu_r > 1$; $\kappa > 0$)

Existieren in einem Material permanente atomare, bzw. molekulare magnetische Momente, richten sich diese in einem externen Magnetfeld parallel aus. Die resultierende Kraft auf solche Körper weist in Bereiche mit zunehmender Feldstärke, aber sie ist sehr viel schwächer als bei Ferromagnetismus. Eine permanente Magnetisierung ist nicht möglich. Ein typischer Vertreter mit paramagnetischen Eigenschaften ist Kupferchlorid.

III. Ferromagnetismus ($\mu_r \gg 1$; $\kappa \gg 0$)

Wie beim Paramagnetismus gibt es in ferromagnetischen Materialien molekulare magnetische Momente. Hierbei ordnen sich diese jedoch nicht nur in einem Molekül, sondern in ganzen Gruppen/Clustern von Atomen, bzw. Molekülen, sogenannten Weiss'schen Bezirken, parallel zum Feld an. Ohne ein äußeres magnetisches Feld hebt sich die Magnetisierung der Bezirke gegeneinander auf. Wird jedoch ein äußeres Feld angelegt, so richten sich immer mehr Cluster mit wachsender Feldstärke in Richtung des Feldes aus. Dies geschieht bis alle in eine Richtung angeordnet sind und die maximale Magnetisierung, die magnetische Sättigung M_s , erreicht ist. Durch das Ausrichten ändert sich die Struktur einiger Weiss'schen Bezirke und das Material bleibt auch nach Entfernen des externen Feldes magnetisiert. Diese Ausrichtung kann durch weitere äußere Einflüsse auch wieder zerstört werden. Übersteigt die Temperatur eines magnetisierten ferromagnetischen Materials eine bestimmte kritische Temperatur T_c , so bewirkt die Brown'sche Molekularbewegung ein Aufheben der einheitlichen Ausrichtungen.

Auf ferromagnetische Stoffe wirkt eine Kraft in Richtung zunehmender Feldstärken. Als bekanntestes ferromagnetisches Material kann Eisen ($T_c = 768^\circ\text{C}$) genannt werden.

Es existieren noch mehrere Unterkategorien magnetischer Eigenschaften von Stoffen, wie z.B. Ferrimagnetismus. In dieser Arbeit ist jedoch nur eine davon, der Superparamagnetismus, von Bedeutung und wird daher im Folgenden erläutert.

IV. Superparamagnetismus ($\mu_r \gg 1$; $\kappa \gg 0$; $T_c \ll$) [45]

Superparamagnetische Stoffe sind im eigentlichen Sinne ferromagnetisch. Sie liegen jedoch als kolloidale Partikel vor, die jeweils aus nur ei-

nem Weiss'schen Bezirk ($\varnothing < 20 \text{ nm}$) bestehen. Ihre Sättigungsmagnetisierung ist fast genauso groß wie bei makroskopischen ferromagnetischen Stoffen. Falls jedoch das äußere magnetische Feld entfernt wird, reicht die Brown'sche Molekularbewegung schon bei niedrigen Temperaturen aus, um die Ausrichtung der gemeinsamen magnetischen Momente zu zerstören. Somit weisen diese Substanzen ohne ein magnetisches Feld paramagnetische Eigenschaften, in einem magnetischen Feld jedoch Ferromagnetismus auf. Kolloidales Magnetit mit Partikelgrößen unter 20 nm ist ein solcher Stoff.

Die Kraft auf einen Körper im Magnetfeld F_m entspricht der Änderung seiner potentiellen Energie E_{pot} nach Gleichung 4 [42].

$$F_m = \frac{-\nabla E_{pot}}{\nabla x / y / z} \quad \text{Gleichung 4}$$

Die Änderung der potentiellen Energie kann durch Berechnung des Gradienten des Quadrates der magnetischen Feldstärke nach Gleichung 5 ermittelt werden.

$$\begin{aligned} F_m &= \frac{-\nabla E_{pot}}{\nabla x / y / z} = -\frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \kappa \cdot V \cdot \nabla (H^2) \\ \text{mit } \frac{1}{2} \cdot \nabla (H^2) &= H \cdot \nabla H \quad \text{Gleichung 5} \\ F_m &= -\mu_0 \cdot \mu_r \cdot \kappa \cdot V \cdot H \cdot \nabla H \end{aligned}$$

Die Kraft, die auf ein Partikel wirkt, kann durch Zerlegung der Gesamtkraft in die drei Raumkräfte nach Gleichung 6 dargestellt werden.

$$F_{m,x/y/z} = -\frac{dE_{pot}}{dx / dy / dz} = -\frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \kappa \cdot V \cdot H \cdot \frac{dH}{dx / dy / dz} \quad \text{Gleichung 6}$$

Bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten magnetisierbaren Hydrogelen wirken im Ruhezustand ohne externes magnetisches Feld zwei Kräfte: Die Rückstellkraft F_R des Gels – bedingt durch das vernetzte Polymernetzwerk – und die Gewichtskraft F_g . Die magnetischen Einschlüsse beeinflussen diesen Zustand nur durch die Erhöhung der Steifheit des Gelkörpers und der Gewichtskraft durch die höhere Dichte. Schematisch kann dieser Zustand als direkte Vernetzung von superparamagnetischen Einschlüssen mittels Sprungfedern verstanden werden (siehe Abbildung 8).

Durch ein externes magnetisches Feld werden die superparamagnetischen Einschlüsse magnetisch und weitere Kräfte treten auf, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

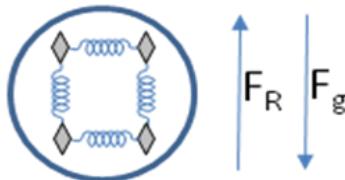


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Gelkörpers mit superparamagnetischen Einschlüssen (grau) ohne externes Magnetfeld.

2.2.2. Geldeformation im Magnetfeld

2.2.2.1. Homogenes Magnetfeld

In einem idealen homogenen Magnetfeld (z. B. im Inneren einer langen Spule) ist das magnetische Feld an allen Stellen gleich groß. Durch einen fehlenden Gradienten ist auch $\frac{dH}{dx / dy / dz} = 0$ und somit die Kraft nach Gleichung 6 gleich Null.

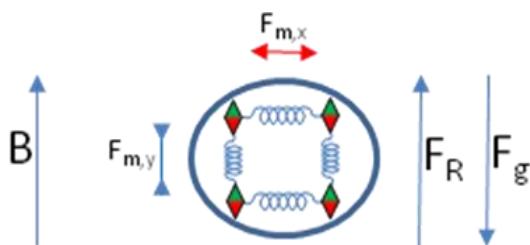


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines magnetischen Gelkörpers in einem externen homogenen Magnetfeld

Durch die Magnetsierung der eingeschlossenen superparamagnetischen Kolloide ergeben sich jedoch lokale Gradienten, die wiederum Magnetkräfte bewirken.

Sind die magnetisierbaren Komponenten des Gels geordnet im Gel verteilt und fest mit dem Gelnetzwerk verbunden, tritt, wie

in Abbildung 9 dargestellt, eine Elongation des Gelpartikels in einem 90° Winkel zum äußeren Magnetfeld auf.

Wären die magnetisierbaren Einschlüsse nicht fest mit dem Gelnetzwerk verbunden oder nicht homogen im Gel verteilt, würden sie sich entlang der Feldlinien des äußeren Feldes anordnen und so eine Elongation entlang des externen Feldes bewirken.

Nach Abschalten des homogenen Feldes tritt im ersten Fall eine Rückstellung des Systems zum Ursprungszustand auf. Im zweiten Fall geschieht dies nur, falls die magnetisierbaren Partikel fest mit dem Gelnetzwerk verbunden sind und daher nicht dauerhaft durch ein Magnetfeld deplatziert werden.

2.2.2.2. Inhomogenes Magnetfeld

In einem inhomogenen externen Magnetfeld ist $\frac{dH}{dx / dy / dz} \neq 0$ und die auf die

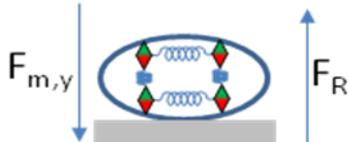


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines magnetischen Gelkörpers in einem externen inhomogenen Magnetfeld

magnetisierbaren Partikel wirkende Kraft durch den äußeren Gradienten sehr viel größer als die Kräfte durch innere Gradienten [43]. Daher wird ein Gelpartikel mit magnetisierbaren Einschlüssen zunächst in Richtung des Gradienten gezogen bis es auf eine Widerstand trifft. Dadurch deformeit sich das Partikel, bis die Rückstellkraft F_R der Kraft auf die magnetisierten Partikel F_m entspricht (siehe Abbildung 10).

Wird das äußere Magnetfeld abgeschaltet oder entfernt, so kehrt der Gelkörper in seinen Ursprungszustand zurück – sofern keine Teile des Netzwerkes während der Deformation zerstört wurden.

Kurzzeitige Deformationen bewirken kein Ausdringen von Lösungsmittel aus dem Gel, so dass das Volumen gleich bleibt. Über einen längeren Zeitraum wird durch die Deformation jedoch Lösungsmittel aus dem Gelkörper gepresst und das Volumen nimmt ab. Eine vollständige Rückstellung findet nur statt, wenn das Gel von Lösungsmittel umgeben ist.

2.3. Rheologische Eigenschaften

Die erreichbare Deformation von Gelen wird von der Magnetkraft auf das Partikel F_m und die Rückstellkraft F_R innerhalb des Partikels bestimmt. F_m wird dabei durch die Magnetisierung der magnetischen Einschlüsse und die Stärke des äußeren Magnetfeldes bestimmt. F_R wird durch die Art des Gelators, den Gelatoranteil, das Lösungsmittel und die Art und Menge des magnetischen Einschlusses bestimmt. Die Kenntnis der Einflüsse und Zusammenhänge dieser Parameter auf die Rückstellkraft ist daher zwingend notwendig, um die Deformation im Magnetfeld vorauszusagen und optimieren zu können. Wichtigstes Mittel zur Ermittlung dieser Zusammenhänge sind rheologische Untersuchungen von Gelen verschiedener Zusammensetzungen.

Die Vermessung von Gelen im Rheometer mittels Streck- und Druck-Verfahren erlaubt nicht nur Rückschlüsse auf das Deformationsverhalten unter Krafteinwirkung, sondern auch auf ihre mechanische Stabilität.

Die Spannung σ , auch Normalspannung genannt, entspricht dem Quotient aus Kraft pro Fläche A (Gleichung 7) [46].

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Gleichung 7

Die Dehnung ε bleibt dabei an allen Stellen in Richtung der Kraft identisch, da Querschnittsgeometrie und Spannung gleich sind. Sie kann durch das Verhältnis der Längenänderung Δl und der ursprünglichen Länge l ausgedrückt werden:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

Gleichung 8

In einem Zugversuch wird σ gegen ε aufgetragen. Dabei ergibt sich bei homogenen Materialien ein Graph wie in Abbildung 11 [47].

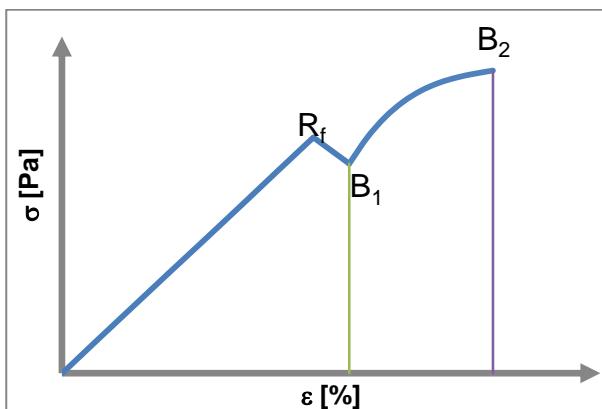


Abbildung 11: Schematisierter Zugversuch für Metalle

oder das Material verfestigt sich wieder und die Spannung steigt weiter an, bis schlussendlich auch in diesem Fall ein Bruch (B_2) auftritt [47, 48].

Die Dehnung steigt mit der Spannung linear an, bis an der so genannten Fließgrenze R_f der strukturelle Zusammenhalt nicht mehr gegeben ist. Ab diesem Punkt treten bei weiterer Dehnung im Inneren des Materials zwischen den Kristallen oder Molekülen Scherungen auf. Diese gehen entweder direkt in einen Bruch des Materials über (B_1) oder das Material verfestigt sich wieder und die Spannung steigt weiter an, bis schlussendlich auch in diesem Fall ein Bruch (B_2) auftritt [47, 48].

Während des Zugversuches zeigt sich, dass das Material mit zunehmender Dehnung linear eine Abnahme der Breite bzw. des Durchmessers erfährt. Das Verhältnis aus Durchmesserdifferenz $\Delta d/d$ und Längenänderung $\Delta l/l$ wird Querdehnungszahl oder auch Poissonzahl ν genannt.

$$\nu = -\frac{\Delta d/d}{\Delta l/l}$$

Gleichung 9

Die Poissonzahl kann Werte zwischen Null und 0,5 annehmen, wobei Null einer Dehnung ohne Durchmesseränderung und 0,5 einer direkten Korrelation entspricht [43].

Wird eine Torsionskraft F_T ausgeübt (Abbildung 12), spricht man von einer Schubspannung τ . Die durch die Schubspannung verursachte Winkelauslenkung ω bewirkt die Scherung γ .

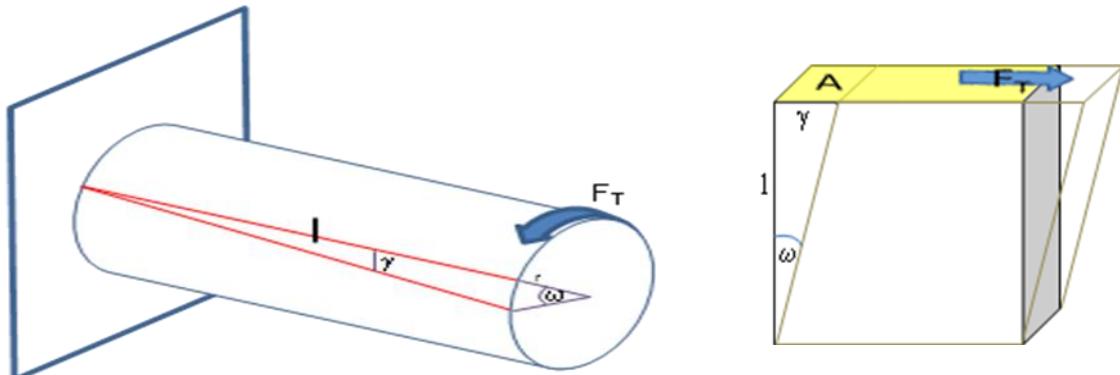


Abbildung 12: Torsionsversuche Drehung und Scherung

Die Schubspannung τ kann aus dem Radius und dem Drehmoment M_T (Gleichung 15) bzw. aus der Kraft F_T pro Fläche A (Gleichung 11) berechnet werden [49].

$$\tau = \frac{M_T}{2 \cdot \pi \cdot r^3} \quad \text{Gleichung 10}$$

$$\tau = \frac{F_T}{A} \quad \text{Gleichung 11}$$

In einem Torsionsversuch wird τ gegen γ aufgetragen und es ergibt sich bei homogenen Materialien ein dem Zugversuch (Abbildung 11) analoges Diagramm.

Richtet sich die Kraft von außen in Richtung des Schwerpunktes, so wird diese als Kompressionskraft F_K , bzw. als Kompressionsspannung σ_K bezeichnet. Die dabei entstehende Stauchung ε_K kann wie die Dehnung über Gleichung 8 berechnet werden. In einem Kompressionsversuch wird σ_K über ε_K aufgetragen, wobei das Diagramm für die meisten Feststoffe dem eines Torsions- und Zugversuchs entspricht (Abbildung 11). Bei Gelen ergibt sich beim Kompressionsversuch eine Aufteilung des linearen Bereiches in zwei Abschnitte (Abbildung 14) [48, 49].

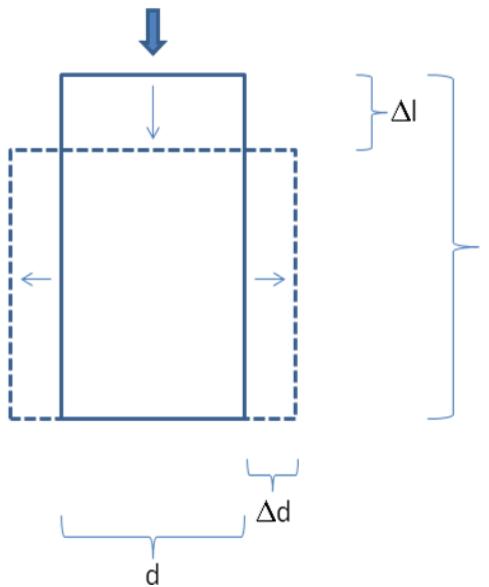


Abbildung 13: Kompressionsversuch

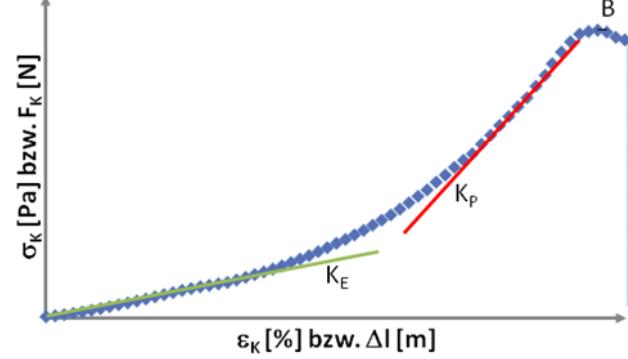


Abbildung 14: Kompressionsverlauf eines Gels

Anfänglich werden die Gelnetzwerkstrukturen nur zusammengepresst so dass σ_K linear mit der Stauchung (Abbildung 14 – K_E) steigt. Wird der Kompressionsdruck noch weiter gesteigert, werden die Netzwerkstrukturen irreversibel deformiert und Verknüpfungen zerstört (Abbildung 14 – K_P), bis schließlich ein Bruch stattfindet oder (bei porösen Gelen) das Lösungsmittel aus dem Gel gepresst wird.

Bei den meisten Werkstoffen gibt es in allen drei angeführten Deformationsversuchen einen rein elastischen Bereich, in dem Kraft und Deformation proportional sind. Dieser lineare Zusammenhang lässt sich in Form von drei Gleichungen darstellen [46]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Gleichung 12

$$\tau = G \cdot \gamma$$

Gleichung 13

$$\sigma_K = K \cdot \varepsilon_K$$

Gleichung 14

Die Proportionalitätskonstanten sind stoffspezifisch, werden Elastizitätsmodul E , Schubmodul G und Kompressionsmodul K genannt und besitzen die Dimensionen eines Druckes [Pa]. Sie beschreiben das Deformationsverhalten eines Materials unter Krafteinwirkung im linearen Bereich. Ihr Wert entspricht dem Widerstand gegen Deformierung.

Weitere Zusammenhänge der Proportionalitätskonstanten ergeben sich durch Auflösen der Gleichungen nach ν .

$$\nu = -\frac{E \cdot \varepsilon}{\sigma} \quad \text{Gleichung 15}$$

$$\nu = \frac{E}{2 \cdot G} - 1 \quad \text{Gleichung 16}$$

In der folgenden Tabelle sind die Werte für die Poissonzahl und den Elastizitätsmodul von verschiedenen Materialien dargestellt [46].

Tabelle 2: Poissonzahlen und E-Module von verschiedenen Materialien

Material	Poissonzahl	E-Modul [MPa]
Gele	0.3 – 0.49	0.01 – 1
Weicher Naturgummi	0.49	0.1 – 1
Technische Elastomere	0.4 – 0.45	1 – 100
Thermoplaste	0.3 – 0.35	1000 – 4000
Harze	0.2 – 0.4	3000 – 60000
(Fenster-)Glas	0.15	70000
Gold	0.34	72000
Diamant		1200000

Die Gleichung 12, Gleichung 13 und Gleichung 14 beschreiben das „Hook’sche Gesetz“ (bzw. idealelastisches Gesetz) [46]. Dieses wurde von Robert Hook 1676 in der Form

$$F = -k \cdot \Delta x \quad \text{Gleichung 17}$$

bei der Beschreibung von Federsystemen aufgestellt und ist für Körper mit elastischen Eigenschaften gültig. Auf ein Federmodell angewendet sagt das Gesetz aus, dass eine konstant wirkende Kraft bei einer Feder eine spontane und konstante Auslenkung bewirkt. Werden verschiedene hohe Auslenkungen erzeugt, so wird ersichtlich, dass eine direkte Proportionalität zwischen der Kraft und der Verformung der Feder besteht. Der Proportionalitätsfaktor k entspricht hierbei der Steife der Feder. Bei Entlastung findet eine vollständige und 100%ige Rückstellung der Feder in ihren Ausgangszustand statt, sofern die wirkenden Kräfte keine Veränderung der molekularen Zusammenhänge des Federmaterials bewirkt haben („Überdehnung“).

Die Energie, die einem idealelastischen Körper während der Verformung zugeführt wird, wird vollständig gespeichert. Bei der Entlastung wird diese Energie vollständig wieder für die Rückstellung aufgebraucht, d. h. der gesamte Prozess ist vollkommen reversibel.

Ein vollkommen irreversibler Prozess bei der Einwirkung einer Kraft auf ein Material wird als idealviskoses Verhalten bezeichnet. Dies tritt zumeist bei niedermolekularen Flüssigkeiten auf und wird durch das Newton'sche Gesetz beschrieben [46].

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Gleichung 18

Die Schubspannung τ hat hier einen direkten Zusammenhang zur Scherrate $\dot{\gamma}$. Der Proportionalitätsfaktor η wird als Viskosität bezeichnet [47].

Als Beispiel für ein solches Verhalten kann ein Dämpfersystem betrachtet werden. Bei Belastung verkleinert sich der Kolbenraum stetig, da die Dämpferflüssigkeit durch den Ringspalt gepresst wird. Beim Anlegen verschieden hoher Kräfte wird ein Zusammenhang mit der Kolbengeschwindigkeit ersichtlich. Der Proportionalitätsfaktor entspricht dem Fließwiderstand, also der Viskosität, der Dämpferflüssigkeit. Bei Entlastung bleibt der Kolben an der erreichten Position stehen – eine Rückstellung findet nicht statt. Die in das System investierte Energie geht bei der Deformation vollständig in Form von Wärmeenergie durch Molekülwechselwirkungen verloren. In der Realität zeigen Werkstoffe und Materialen eine Mischung aus viskosem und elastischem Verhalten, das als viskoelastisches Verhalten bezeichnet wird. Hierbei tritt sowohl bei der Belastung als auch bei der Entlastung eine zeitlich verzögerte Reaktion ein.

Als Modellsysteme für die Beschreibung dieses Verhaltens können kombinierte Systeme aus Feder und Dämpfer fungieren.

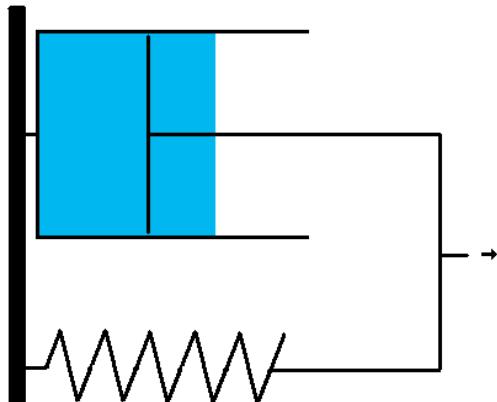


Abbildung 15: Kombiniertes Feder-Dämpfer-System

Bei Belastung können sich beide Systeme nur gleichzeitig deformieren. Bei konstant einwirkender Kraft entsteht eine zeitabhängige Auslenkung gemäß einer e-Funktion, die nach einer bestimmten Zeit einen Maximalwert erreicht [46, 47]. Bei der Entlastung bewirkt die in der Feder gespeicherte Energie eine komplett Rückstellung des Systems. Dies findet jedoch nicht spontan, sondern wieder „gedämpft“ statt.

Auf Grund der vollständigen Rückstellung kann das System als vollständig reversibel bezeichnet werden. Da jedoch über Reibung innerhalb des Dämpfers Energie als Wärmeenergie verloren geht, besteht eine Energiedifferenz zwischen Rückstellenergie und Deformationsenergie.

Die Energiemenge, die in einem Material bei der Deformierung gespeichert wird und verloren geht, ist materialspezifisch und -beschreibend und kann in einem Rheometer über eine sogenannte Oszillationsmessung bestimmt werden. Bei der Oszillationsmessung wird ein homogener Probenkörper zwischen zwei Platten so eingebracht, dass an beiden Seiten Haftung besteht. Anschließend wird eine Platte oszillierend um ihre Mitte bewegt (Abbildung 12). Hierbei sind die wichtigsten regelbaren Parameter der Plattenabstand h , der Auslenkwinkel ω und die Frequenz f .

Die auftretende Schubspannung kann über Gleichung 11 berechnet werden, während sich die Deformation bzw. Scherung aus Gleichung 19 ergibt.

$$\gamma = \tan \omega$$

Gleichung 19

Das Hook'sche Gesetz für die Charakterisierung des linearen Bereiches nimmt dabei folgende Formen an [46].

$$\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t)$$

Gleichung 20

Dabei wird G^* als komplexer Schubmodul bezeichnet, während die Schubspannung und Scherung als zeitabhängige Sinusfunktionen gelten. G^* kann in der Anwendung als Steifigkeit eines Materials bzw. dessen Widerstand gegen eine Deformierung verstanden werden und mittels Gleichung 21 (aus Umformung von Gleichung 16) in den komplexen Elastizitätsmodulus umgerechnet werden.

$$E^* = 2 \cdot G^* \cdot (\nu + 1)$$

Gleichung 21

Alle Parameter sind stark von den Meßbedingungen abhängig.

Der komplexe Schubmodul kann in einen Real- und einen Imaginärteil mathematisch aufgeteilt und dadurch genauer beschrieben werden.

$$G^* = G' + i \cdot G''$$

Gleichung 22

G' [Pa] wird auch als Speichermodul bezeichnet und gilt als Maß für die während der Scherung im Material gespeicherte Deformationsenergie. Diese Energie steht nach der Entlastung dem System vollständig für die Rückstellung zur Verfügung und kann die Deformation vollständig oder teilweise wieder ausgleichen. G' beschreibt somit den elastischen Anteil einer Probe.

Der Verlustmodul G'' [Pa] wird als Messgröße für die während der Deformation verbrauchte Energie angesehen. Er stellt die für die Rückstellung verlorene Energie dar und beschreibt somit den viskosen Anteil einer Probe. Der Quotient aus Verlustmodul und Speichermodul wird als Verlust- oder Dämpfungs faktor $\tan \delta$ bezeichnet und gibt das Verhältnis von viskosem zu elastischem Anteil einer Probe an.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Gleichung 23

mit $0 \leq \tan \delta \leq \infty$

Über die Messwerte der Module werden Stoffe auch in Stoffklassen unterteilt:

Tabelle 3: Unterscheidung der Dämpfungs faktoren, Verlust- und Speichermodule

Idealviskoses Material	Viskoelastische Flüssigkeit	Gel oder viskoelastischer Feststoff	Idealelastisches Material
$\tan \delta \rightarrow \infty$	$\tan \delta > 1$	$\tan \delta < 1$	$\tan \delta \rightarrow 0$
$G' \rightarrow 0$	$G'' > G'$	$G' > G''$	$G'' \rightarrow 0$

Bei Gelen wird das Speichermodul als Beschreibung seiner Strukturstärke verstanden. Der Übergang von $\tan \delta < 1$ zu $\tan \delta > 1$ wird als Sol-Gel-Transformation bezeichnet; $\tan \delta = 1$ bezeichnet den Gel-Punkt. An diesem Punkt hat sich aus den einzelnen Gelkomponenten eine zusammenhängende vernetzte dreidimensionale Struktur gebildet.

2.4. Mikrofluidische Ventilsysteme

Mikroventile steuern den Fluss einer Flüssigkeit durch die Kanalsysteme und sind daher neben Pumpen und Flusssensoren die wichtigsten und kritischsten Komponenten von mikrofluidischen Systemen [19]. Die direkte Wirkung auf den Fluss wird mittels eines aktiven Elements, des „Aktors“, geregelt, der dabei drei Funktionen erfüllen muss:

1. Er muss ausreichenden Arbeitsdruck entwickeln, um sich im Sockel in den gewünschten Richtungen bewegen zu können.
2. Er darf sich nicht in seiner Basis verschieben.
3. Seine Bewegungen müssen ausreichend Dynamik aufweisen, damit sich das Ventil in der benötigten Zeit öffnen und schließen kann.

Der Aktor wird von einem Ventillager an seinem Platz gehalten und von einem Regelsystem gesteuert. Die wichtigsten Kriterien, die Mikroventile erfüllen müssen, sind hierbei [23]:

- passend skalierbare Größe und Form
- (Druck-, Bio- und chemische) Stabilität
- Biokompatibilität
- schnelles Ansprechverhalten
- günstiger Preis

Unterschieden wird zwischen aktiven und passiven Ventiltypen, wobei passive Ventilsysteme als Teil von Mikropumpen keine eigenständigen Bauteile darstellen, wogegen aktive als eigenständige Systeme agieren [23]. Die aktiven Ventile wiederum sind in die Kategorien „ungesteuert offen“, „ungesteuert geschlossen“ und „bistabil“ unterteilbar [23]. Diese Kategorien beziehen sich auf den Zustand des Ventils ohne aktiven Steuerimpuls. Bistabile Ventile können je nach Nullbedingung offen oder geschlossen ohne Regelung vorliegen.

Ein weiteres Kriterium für die Definition von Ventilen ist die Unterteilung in die Art der möglichen Regelung. Digitale Ventile können nur geöffnet und geschlossen werden, während analoge Ventile auch Zwischenzustände erlauben. Analoge Ventile sind meistens durch ihre komplexere Bauweise schwerer in Mikrosysteme einzuführen und teurer [23]. Daher werden sie oft durch mehrere parallel angeordnete digitale Ventile ersetzt. So können in einigen Arrays über acht digitale Ventile 256 verschiedene Flussraten realisiert werden [22]. Eine letzte Kategorisierung wird über die mögliche Regelung des Ventils vorgenommen. Hierbei kann zurzeit unterschieden werden zwischen:

- pneumatischen Ventilen (a)
- thermopneumatischen Ventilen (b)
- thermomechanischen Ventilen (c)
- piezoelektrischen Ventilen (d&e)
- elektrostatischen Ventilen (f)
- magnetischen Ventilen (g)
- (elektro-) chemischen Ventilen (h)
- Kapillarventilen (i)

Jede dieser Ventilarten ist unterschiedlich aufgebaut. Ein Überblick über die verschiedenen Bauarten ist in Abbildung 18 gegeben. Die Wahl für ein Ventil richtet sich nach der Verwendungsart, da jedes Ventil in der Lage ist, Aufgaben unter anderen Bedingungen zu erfüllen. Eine generelle Übersicht der Verwendungsarten findet sich in den Abbildung 16 und Abbildung 17.

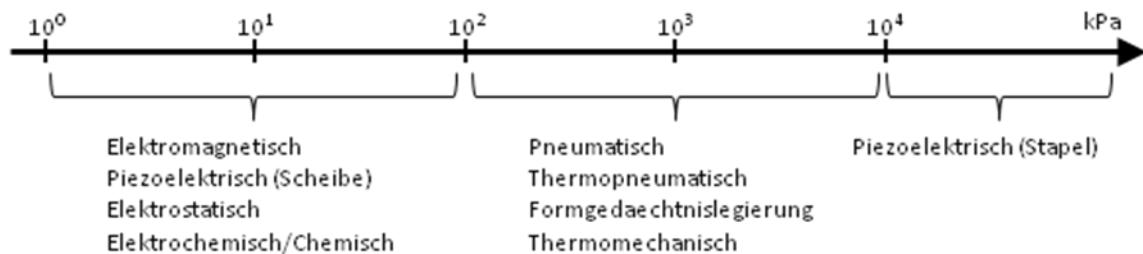


Abbildung 16: Maximale Betriebsdrücke von Mikroventilen verschiedener Bauart [22]

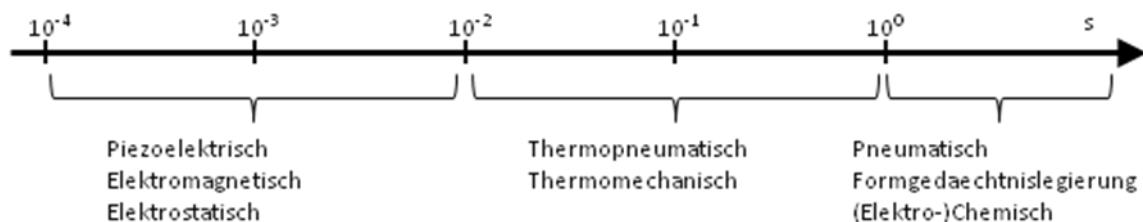
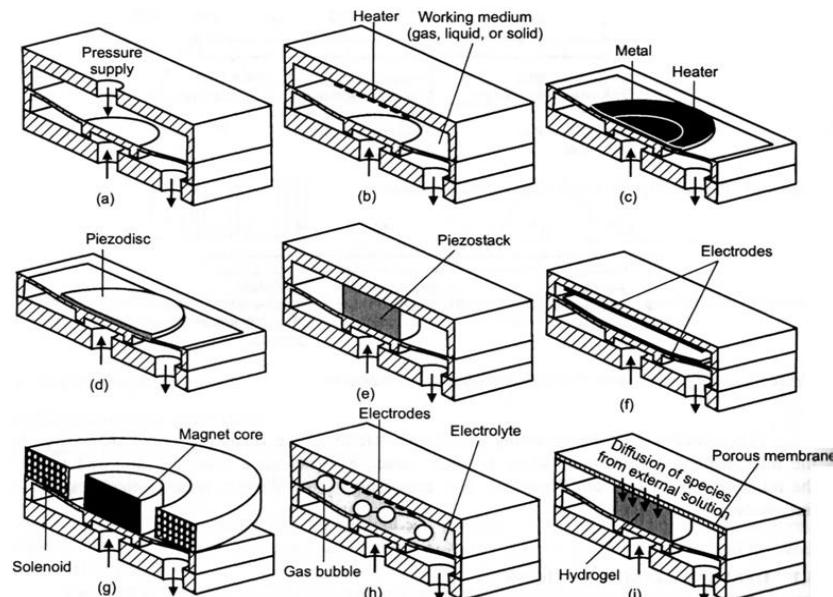


Abbildung 17: Schließ- und Öffnungszeiten von Mikroventilen verschiedener Bauart [22]


 Abbildung 18: Mikroventile schematisch nach verschiedenen Bauweisen
(Zuordnung Seite 27) [22]

Die Hauptparameter für eine Charakterisierung des Ansprechverhaltens und der Trägheit von Ventilen und damit für die eigentlichen Eigenschaften des Ventils sind Nullfluss (Gleichung 24), Ventilkapazität, Stromverbrauch, Arbeitsdruck, Arbeits-temperatur, Ansprechverhalten und Zuverlässigkeit [19].

$$N_{Ventil} = \frac{\dot{Q}_{geschlossen}}{\dot{Q}_{offen}}$$

Gleichung 24

Der Arbeitsdruck entspricht dem Druck, bei dem das Ventil sich noch ohne Beeinträchtigung öffnen und schließen lässt. Bei vertikal angeordneten Ventilen entspricht dies dem Gegendruck des Aktors. Ein typischer Nachteil solcher Ventilsysteme ist die aufwendige Herstellung durch die komplexen Bauteilgeometrien [19]. Weitere Probleme ergeben sich durch den komplizierten Einbau und dessen Abdichtung in Mikrokanälen. Hierbei entsteht oft ein Ausschuss von weit über 80% [19, 23].

Im Gegensatz zum bisherigen Stand der Technik erlauben Mikroventilsysteme auf

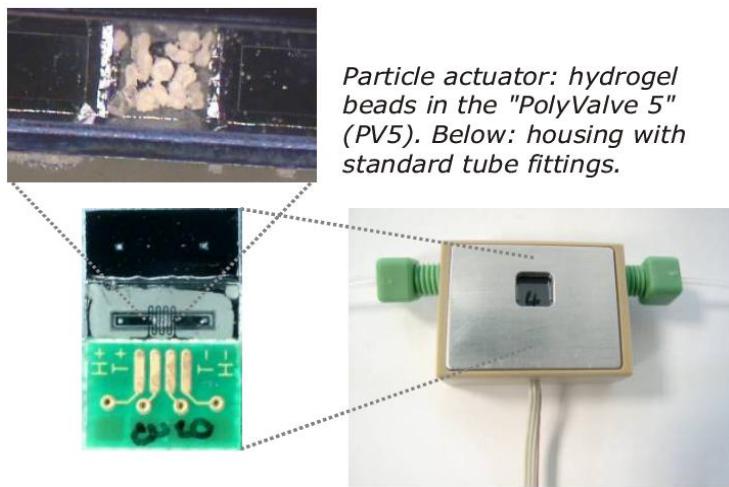


Abbildung 19: Thermosensitives Mikroventil der Firma GeSim [50]

Basis intelligenter Hydrogelen eine wesentlich einfachere Bauweise. Ein Beispiel hierfür ist ein Mikroventilsystem auf Basis von intelligenten Hydrogelen, das von der Firma GeSim entwickelt wurde und auf thermosensitiven Ventilen beruht, die mittels eines Temperaturgradienten gesteuert werden können (siehe Abbildung 19) [50].

Diese Ventile bestehen aus Poly-NIPAM mit einer LCST von 34°C. Unter dem Ventil ist ein Heizelement installiert, wodurch das Gel gequollen oder kollabiert werden kann, um den Fluss zu regulieren. Je nach Bauart betragen die Reaktionszeiten mindestens eine Sekunde zum Öffnen und bis zu 10 Sekunden zum Schließen des Ventils (siehe Abbildung 20).

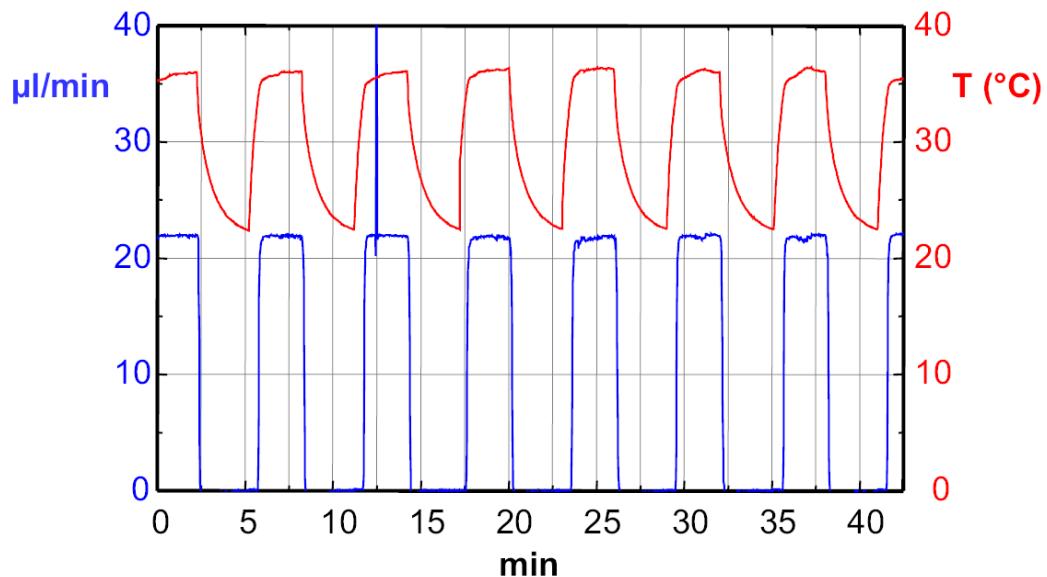


Abbildung 20: Öffnung- und Schließ-Zyklen des thermosensitiven Mikroventils der Firma GeSim (rot: Temperaturgradient; blau: Durchfluss) [50]

Die langsamsten Reaktionszeiten von thermosensitiven Hydrogelen machen das Ventil allerdings für die meisten Anwendungen unbrauchbar.

3. Konzeption der Testsystemkomponenten

3.1. Magnetische Partikel

Die Voraussetzung dafür, dass ein Sensor-Aktor-Gel durch ein externes Magnetfeld gesteuert werden kann, ist die Magnetisierung des Gelkörpers. Gele sind im Allgemeinen para- oder diamagnetisch aufgrund ihres großen Anteils an Lösungsmittel. Die optimale Eigenschaft für ein reversibles Magnetventil ist allerdings Superparamagnetismus. Nur bei diesem wirkt eine starke Kraft in einem externen Magnetfeld, während nach Abschalten des magnetischen Feldes keine Restmagnetisierung des Materials zurückbleibt. Dadurch wird die vollständige Reversibilität gewährleistet.

Um einem Polymernetzwerk magnetische Eigenschaften zu verleihen, bedarf es des Einbaus von magnetischen Einschlüssen oder von magnetisierbaren Copolymersträngen [51]. Die letztgenannte Methode beruht auf der Einführung von Copolymeren, die aus weitläufigen konjugierten Polybenzol-Systemen mit delokalisierten Elektronen bestehen, ähnlich der Struktur von leitfähigen Polymeren. Diese Systeme sind für ein Gel ungeeignet, da sie sehr anfällig gegenüber leitfähigen Lösungsmitteln (z. B. Wasser) sind und aufgrund der unpolaren Gruppen keine vollständige Gelbildung erlauben. Zudem ist diese Art der Polymere sehr teuer, umständlich in der Herstellung und ferromagnetisch.

Für die zweite Methode, den Einbau von magnetischen bzw. magnetisierbaren Stoffen in die Gele werden Partikel benötigt, die die oben genannten Anforderungen erfüllen. Hierbei kommen einige Materialen in Betracht: Eisen, Nickel, Kobalt [45], Eisenoxide, wie Magnetit (Fe_3O_4) [44, 45] und Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) [45], Mangancluster [45] oder Kobalt-/Nickel-Ferratsalze [45]. Alle diese Materialien sind superparamagnetisch, wenn sie als Nanopartikel vorliegen.

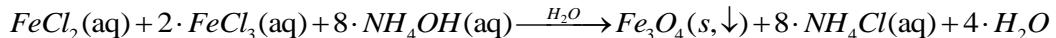
Die weiteren Anforderungen an die magnetische Komponente dieser Arbeit sind kostengünstige Rohmaterialien und Herstellung, möglichst hohe Stabilität gegenüber Lösungsmittel und dem pH-Wert, Biokompatibilität und hohe Sättigungsmagnetisierung. Die nachfolgende Tabelle enthält eine Übersicht über die Eigenschaften der verschiedenen Arten superparamagnetischer Partikel.

Tabelle 4: Übersicht über die Eigenschaften superparamagnetischer Partikel

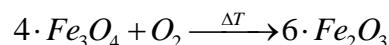
Nanopartikel (d ≤ 20 nm)	Superpara- magnetisch	Kosten- günstig [< 100 €/kg]	Stabil (H ₂ O/pH)	Bio- kompatibel	Max. Magne- tisierung [>50 Am ² /kg]
Eisen	+	-	- / -	+	+
Kobalt	+	-	- / -	-	+
Nickel	+	-	- / -	-	+
Magnetit	+	+	+ / 0	+	+
Maghemit	+	+	+ / +	+	0
Mangancluster	+	+	+ / -	-	+

Die beiden Eisenoxide, Magnetit und Maghemit, erfüllen mit Einschränkungen alle relevanten Anforderungen, die an die Gelsysteme gestellt werden sollen. Maghemit mit Einschränkungen bei der magnetischen Sättigung und Magnetit bei der Säurestabilität.

Nanokristallines superparamagnetisches Magnetit wird über ein wässriges Fällungs-Verfahren im alkalischen Milieu hergestellt und kann nach der Aufreinigung direkt verwendet werden (siehe Abschnitt 5.1).



Maghemitnanokristalle werden hergestellt, indem Magnetit für 24 Stunden bei Sauerstoffzugabe (Röhren unter Luft) in Wasser auf 95°C erhitzt wird.



In wässriger entgaster Suspension ist Magnetit bei RT auch über lange Zeit stabil und wird nur sehr langsam zu Maghemit oxidiert. Gegenüber oxidierenden Säuren ist Maghemit stabil, während Magnetit bei sehr niedrigem pH (<2) zersetzt wird. Die Sättigungsmagnetisierung von Magnetit ist jedoch im Vergleich zu Maghemit fast doppelt so groß [52]. Als magnetischer Einschluss in die Gelsysteme dieser Arbeit wurden daher Magnetitnanokristalle ausgewählt. Die Gelmatrix bewirkt eine zusätzliche Stabilisierung gegenüber Säuren und eine nachträgliche Oxidation führt nur zur Umwandlung in Maghemit, das weiterhin superparamagnetisch bleibt. Weiterhin sind durch Feststoffzusätze zu den Gelen die maximalen Anteile an magnetischen Partikeln begrenzt und durch die höhere Magnetisierung des Magnetits werden höhere Gesamtagnetisierungen erreicht.

3.2. Gelsysteme

Die wichtigsten Voraussetzungen für die Herstellung von magnetisch modifizierbaren Hydrogelen sind die erfolgreiche Ausbildung eines Gelnetzwerkes, der homogene und reproduzierbare Einbau von Magnetitnanokristallen und die Beibehaltung einer weichen Struktur, die in der Lage ist, eine Deformierung wieder auszugleichen. Die Ausbildung eines Geles kann, wie in 2.1.1 beschrieben, über mehrere Arten der Vernetzung stattfinden. Dabei unterscheiden sich die Gelatoren in Ausgangsstoffen und Zusammensetzung. Ziel des Screening soll sein, möglichst viele Arten von Gelatoren hinsichtlich ihrer Gelbildung unter Magnetitzusatz einzuschätzen. Die ausgewählten Gele sollten sowohl den Kriterien dieser Arbeit entsprechen als auch Aussagen über ganze Gruppen von Gelatoren ermöglichen.

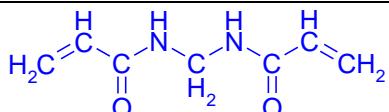
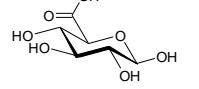
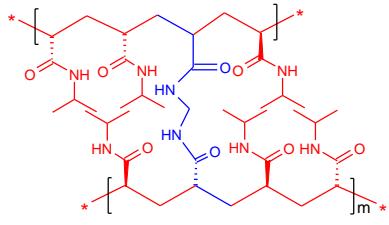
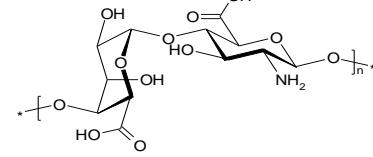
Der größte Anteil an Hydrogelen auf dem Weltmarkt besteht aus Hydrokolloiden (Polysacchariden) [16]. Da diese Gele in großer Quantität zur Verfügung stehen und umfassend charakterisiert sind, wird ein Hydrogel als Screening-Gel verwendet. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe, sind Gelatine, Alginat, Agarose, Chitosan, Cellulose und Xanthan.

Gelatine ist aus dieser Gruppe der weit verbreitetste Gelbildner. Sie ist ein in großem Maßstab produzierter, tierischer Gelator [53], der durch thermische Einflussnahme unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen geliert. Alginat- und Chitosan-Gele werden nicht thermisch gebildet, sondern durch dreidimensionale physikalische Netzwerkbildung über zweiseitige Ionen, wobei Alginatgele hierbei günstiger herzustellen sind [53]. Zusätzlich zu Gelatine wird daher Alginat als Screeninggel für die Gruppe der Biopolymere ausgewählt.

Gelatine ist säurebeständig und hat außerdem den Vorteil, dass es als einziges Hydrokolloid in der Lage ist, reversibel zu gelieren. Dadurch können Analysen vereinfacht werden, da keine zusätzlichen Chemikalien oder mechanischen Einwirkungen verwendet werden müssen, um das Gel für eine Analyse aufzuschließen.

Als drittes Screeninggel wird ein Vertreter aus der Gruppe der synthetischen Polymere gewählt. Fast alle hydrophilen synthetischen Monomere sind in der Lage, durch Polymerisation ein Hydrogel zu formen. Zu nennen sind hierbei Polyvinylalkohol (PVA), Polyacrylsäure (PAS), Polyvinylethylether (PVE) und Poly-N-Isopropylacrylamid (p-NIPAM). Bei der Auswahl eines für das Screening in dieser Arbeit geeigneten Gels fiel die Wahl auf pNIPAM. Dieses lässt sich über radikalische Polymerisation herstellen und kovalent vernetzen. Tabelle 5 zeigt die Screeninggele und ihre Molekularstruktur.

Tabelle 5: Die Screening-Gele und ihre Molekularstruktur (Oben: Monomer(e); Unten: Polymer)

Gelatine	Poly-NIPAM	Alginat
Polypeptidketten aus Aminosäuren ($\geq 1/3$ Glycin, $\geq 1/5$ Prolin)	 N,N'-Methylendiacrylamid (BIS) -Vernetzer-	 L-Guluronsäure
 Drei linksgängige α - Polypeptidketten in coiled-coil Struktur	 N-Isopropylacrylamid (NIPAM)	

3.2.1. Gelatine

Gelatine ist ein Hydrokolloid und besteht aus irreversibel denaturiertem, tierischem Eiweiß, das aus dem Bindegewebe von Schweinen und Rinder gewonnen wird [53]. In Wasser quillt sie und löst sich ab einer Temperatur von 50°C auf. Bei Abkühlung findet ein Sol-Gel-Übergang statt und es bildet sich ein reversibles homogenes Gel aus, sofern genug Gelatine vorhanden ist. Bei längerer Erhitzung über 80°C wird sie langsam hydrolysiert und verliert damit die Fähigkeit, Gele zu bilden [53].

3.2.2. Alginat

(Natrium-)Alginat, auch Alginsäure(-Natriumsalz) genannt, ist ein anionisches Polysaccharid, das in den Zellwänden von Algen gebildet wird [54]. Es hat die Eigenschaft, bis zum 300fachen seines Gewichtes an Wasser zu binden und dabei einen schleimartigen Zustand auszubilden. Es findet Anwendung als Gelatinesubstitut (z. B. für Lebensmittel, Cremes und Medikamente) mit dem Vorteil, dass etwa ein Zehntel der Masse eingesetzt werden kann, um den gleichen Effekt, hinsichtlich der Konsistenz zu erreichen [54].

Die Struktur ist aufgebaut aus β -D-Mannuronsäure- und α -L-Guluronsäure-Einheiten, die über eine 1,4-glykosidische Bindung als Blockcopolymere kovalent miteinander verbunden sind (Tabelle 5). Die Block-Abschnitte können hierbei in

ihrer Länge und Anordnung variieren. Jede Saccharideinheit enthält eine Carbonsäuregruppe. Falls zweiwertige Kationen (z. B. Ca^{2+} oder Fe^{2+}) einer Lösung von Alginat zugesetzt werden, so bildet sich durch koordinative Vernetzung der Carboxylgruppen ein Gel. Dieses ist nicht temperatursensibel, reagiert aber empfindlich auf hohe Konzentrationen von einwertigen Kationen (Na^+ , K^+ , usw.), die die vernetzenden Ionen verdrängen und ein Auflösen der Gelstruktur bewirken [54]. Da die Vernetzung von Alginat sehr schnell geschieht, werden für größere Strukturen die Kationen über Säurezugabe aus schwer löslichem Salz gebildet, das in der Alginatlösung dispergiert ist.

3.2.3. Poly N-Isopropylacrylamid

Poly(N-Isopropylacrylamid) (pNIPAM) ist ein thermoresponsives Polymer, das aus N-Isopropylacrylamid-Monomereinheiten (NIPAM, Abbildung 21) besteht [57]. Unter der sogenannten „lower critical solution temperature“ („niedrigste kritische Lösungstemperatur“, LCST) ist pNIPAM stark hydrophil und bildet bei genügend hohem Polymeranteil in Wasser einen Schleim [18, 57], im vernetzten Zustand ein Gel. Oberhalb der LCST ist die gestreckte und hydrophile Anordnung der Monomereinheiten nicht mehr der stabilste Zustand, sondern die kollabierte verknäulte Form der Seitenketten. In dieser schirmen sich die hydrophilen Gruppen nach außen hin ab und das Polymer verhält sich hydrophob. Durch Copolymeren bzw. Comonomere kann die LCST, die bei reinem pNIPAM bei 32°C liegt, verändert und an verschiedene Anwendungen angepasst werden [18].

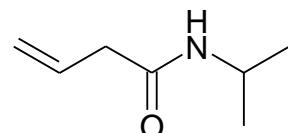


Abbildung 21: Isopropylacrylamid

pNIPAM wird in zunehmendem Maße in Industrie, Life-Science und Forschung eingesetzt (siehe Abbildung 22 [16, 32]. Hierbei kommt besonders der medizinischen Forschung zugute, dass die LCST von pNIPAM nahe der Körpertemperatur von Säugetieren liegt und somit gut geeignet ist für die Anwendung als schonendes und temperaturbasiertes Trennverfahren für Biomoleküle oder als Drug-Delivery-System. pNIPAM-Gele

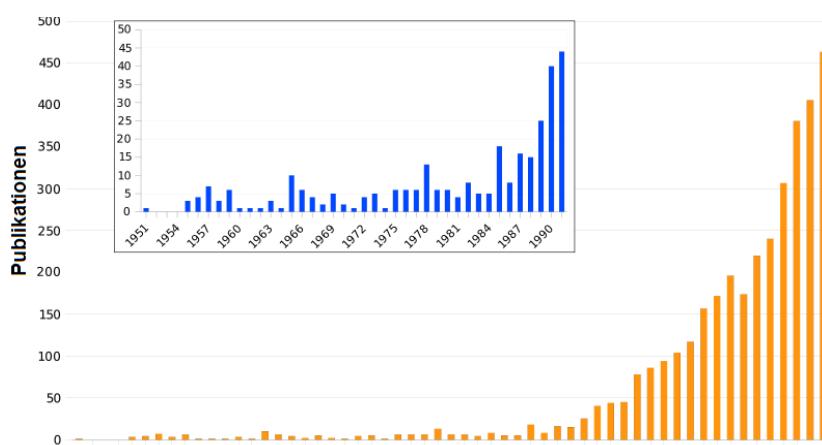


Abbildung 22: Anzahl der ISI-bezogenen Veröffentlichungen zum Thema pNIPAM pro Jahr

werden meist über die kovalente Vernetzung von NIPAM-Oligomeren mittels N,N'-Methylen-bis-Acrylamid (BIS) über radikalische Polymerisation hergestellt (siehe auch Synthese Abschnitt 5.2.3.1). Hierbei werden die verwendeten Monomere, eventuelle Zusätze, Lösungsmittel und der Vernetzer in einen geeigneten Reaktor verbracht und mittels eines Radikalstarters eine radikalische Polymerisation gestartet [32].

4. Analytik der Geleigenschaften

4.1. Rheologische Messungen

4.1.1. Temperaturgrenzen des Gelzustandes

Jedes Gel ist nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs im Gelzustand. Außerhalb dieses Bereiches wird die dreidimensionale Strukturierung entweder zerstört oder soweit verändert, dass die Gelbedingungen (siehe 2.1.) nicht mehr erfüllt werden. Eine eintretende Gelformierung wird entweder durch einen sprunghaften Anstieg der Viskosität oder das Unterschreiten von $\tan\delta$ (siehe Tabelle 3) unter den Wert von eins festgelegt. Die gegenteilige Reaktion entspricht der Gelauflösung. Durch die Bestimmung der Temperaturgrenzen und der Messung des konzentrationsabhängigen linear-viskoelastischen-Bereiches (siehe nächster Abschnitt) können alle für die Herstellung eines Gels mittels eines bestimmten Gelators und/oder Kompositmaterials notwendigen Parameter ermittelt werden. Für die Messung der Temperaturgrenzen wurde ein Rheometer MCR 301 der Firma Anton Paar verwendet. Eine Darstellung des Messaufbaus und der Versuchsdurchführung findet sich im Anhang.

4.1.2. Oszillationsmessung

Die Oszillationsmessung im Rheometer erlaubt die direkte Bestimmung der Verlust- (G'') und Speichermodule (G'), des komplexen Schubmoduls (G^*), des Verlustfaktors ($\tan\delta$) und der Fließgrenze. Abbildung 23 zeigt ein typisches Ergebnis einer Oszillationsmessung. Es ist zu sehen, dass alle Messwerte über einen weiten Bereich der Deformation parallel verlaufen, bis dann ab der Fließgrenze der Wert des Speichermoduls unter den des Verlustmoduls sinkt und dadurch die Zerstörung des Gelzustandes anzeigt. Der parallele Bereich mit G' über G'' wird als „linearer-viskoelastischer Bereich“ (LVE-Bereich) bezeichnet. Nur in diesem Bereich sind alle Kriterien des Gelzustandes erfüllt (siehe „Definition des Gelzustandes“). Aus den Ergebnissen der Oszillationsmessung lassen sich Aussagen über die folgenden Eigenschaften der Gele treffen.

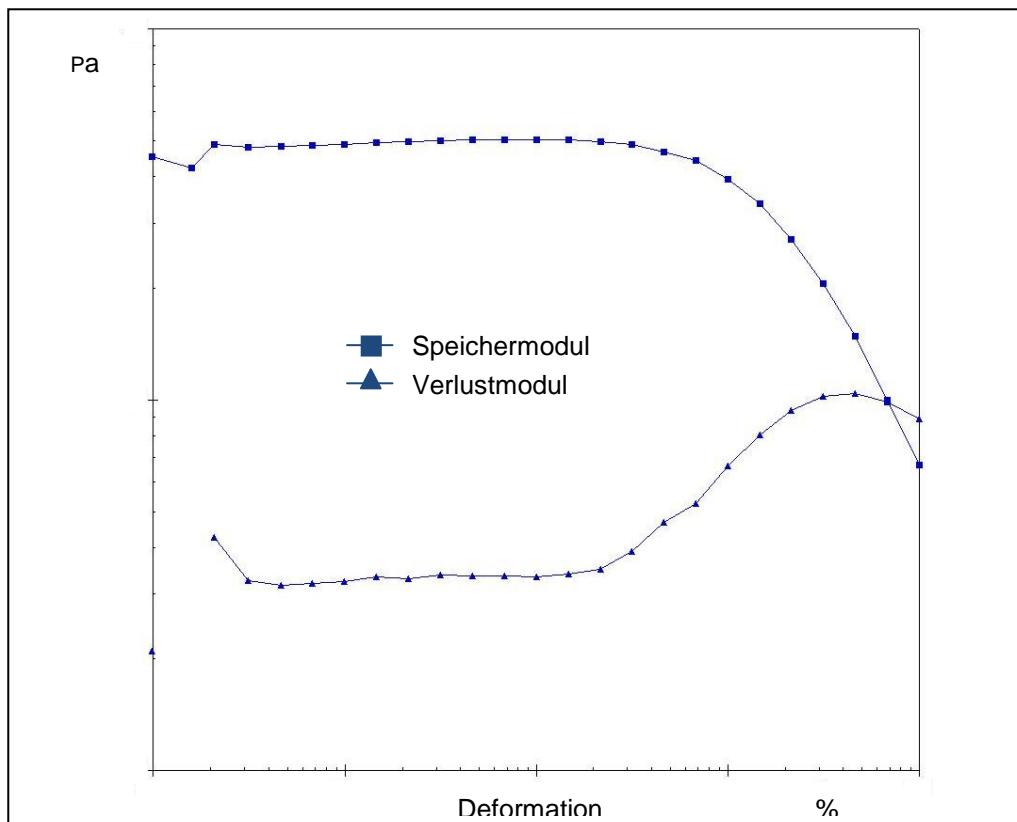


Abbildung 23: Darstellung eines typischen Messergebnisses für Gele in der Oszillationsmessung

LVE-Bereich / Kritische Gelatoranteile

Das Vorhandensein eines LVE-Bereiches über mindestens zwei Dekaden der Deformation ist ein wichtiges Gelkriterium. Zur Bestimmung der kritischen Gelator- und Kompositanteile werden daher diejenigen Anteile bestimmt, die in der Lage sind, dieses Kriterium zu erfüllen. Fehlt der LVE-Bereich oder tritt er nur innerhalb einer Dekade der Deformation auf, so ist entweder zu viel oder zu wenig Gelator für ein stabiles Gel vorhanden.

Fließgrenze

Die Fließgrenze beschreibt die maximale Torsion eines Gelkörpers. Wird er über diese Grenze hinaus deformiert, so findet die Zerstörung des Gelnetzwerkes statt.

Verlustfaktor

Entsprechend der Definition des Gelzustandes mit G' über G'' (siehe Seite 1) weisen Gele immer einen Verlustfaktor von unter eins auf. Der Wert des Verlustfaktors erlaubt außerdem eine Aussage über das viskose und elastische Deformationsverhalten einer Gelprobe: Je kleiner der Verlustfaktor, umso ideal-elastischer verhält sich eine Probe; je größer der Wert, umso stärker wird das viskose Verhalten. Je höher der Verlustfaktor also ist, umso ungünstiger wirkt sich dies auf die vollständige Rückstellung nach einer Deformation aus.

Komplexer Schubmodul

Der komplexe Schubmodul G^* entspricht dem Maß des Widerstandes, den das Gel der Verformung entgegenseetzt. Er kann gemäß Gleichung 13 direkt in den komplexen E-Modul umgerechnet werden.

4.1.3. Poissonzahl

Die üblicherweise verwendete Methode zur Bestimmung der Querdehnungszahl oder Poissonzahl von Materialien ist der Streckversuch (siehe 2.3). Hierbei wird der Werkstoff oben und unten fixiert und gleichmäßig in die Länge gezogen, während die Veränderung des Körperumfangs gemessen wird. Das Einspannen mittels Klammern kann bei leicht deformierbaren Gelen nicht zerstörungsfrei durchgeführt werden, weshalb deren Poissonzahl über eine Kompressionsmessung bestimmt wird. Man vermeidet dadurch das Einspannen, das eine Stoffveränderung herbeiführen kann, zeigt aber andere Beschränkungen (Messung an Luft, daher Lösungsmittelverlust und heterogene Temperierung). Je nach Gel wird die Methode mit den geringsten Fehlern zur Beschreibung der Querdehnungszahl verwendet.

a) Bestimmung der Poissonzahl durch einen Streckversuch

Die Messapparatur, die von der mechanischen Werkstatt des Institutes für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe entworfen wurde, spannt die Gelstrukturen mittels eines Rundverschlusses ein und ist aufgrund der rein mechanische Messung in der Lage, auch unter Wasser zu messen (Messaufbau und -durchführung siehe Anhang). Die Nachteile dieses Systems bestehen in einer geringeren Messgenauigkeit hinsichtlich der optischen Auswertung, der notwendigen Masse und dem nicht vollständig zerstörungsfreien Einspannen der Gelkörper. Vorteile bietet das System durch die Messung gegen Wasserdruck. Dadurch wird eine Austrocknung verhindert und eventuelle Messfehler der Kompressionsmethode durch herausgedrücktes Wasser werden vermieden.

b) Bestimmung der Poissonzahl durch einen Kompressionsversuch

Die zweite Methode der Messung der Querdehnungszahl ist ein Stauchungsversuch am Rheometer (Messaufbau und -durchführung siehe Anhang). Diese Messmethode bietet den Vorteil eines computergesteuerten Kompressionsgradienten und damit einer geringeren Fehlerstreuung als die rein manuelle Deformation im Streckversuch. Nachteilig wirken sich die zwangsläufige Messung an Luft und die damit verbundene Verdunstung aus.

4.1.4. Komplexer Elastizitätsmodul

Aus den Ergebnissen der komplexen Schubmodule und Poissonzahlen für eine Gelkonfiguration lässt sich der komplexe Elastizitätsmodul E^* berechnen. Hierfür werden die Werte für G^* aus der Oszillationsmessung und die Ergebnisse der Poissonzahl mit dem geringsten Fehler aus dem Streck- oder Dehnversuch gemäß Gleichung 21 in den komplexen Elastizitätsmodul umgerechnet.

E^* ermöglicht eine bessere Aussage über den Widerstand des Gels gegen Deformation als der Schubmodul, da hierbei nicht nur Torsion, sondern auch Streckung betrachtet wird.

4.1.5. Kompressionsmessung

Die Kompressionsmessung, oder auch „Tack-Versuch“, wird wie die vorherigen Messungen im Rheometer durchgeführt. Aus dem aus der ersten Druckzunahme sich ergebenen Diagramm wird die exakte Höhe des Gelkörpers beim Absenken ermittelt und als Nullpunkt gesetzt. Jede weitere Deformation wird als Differenz zur Höhe gebildet und die Kraft auf der y-Achse aufgetragen (Messaufbau und -durchführung siehe Anhang). Ein entsprechendes Diagramm ist in Abbildung 24 dargestellt.

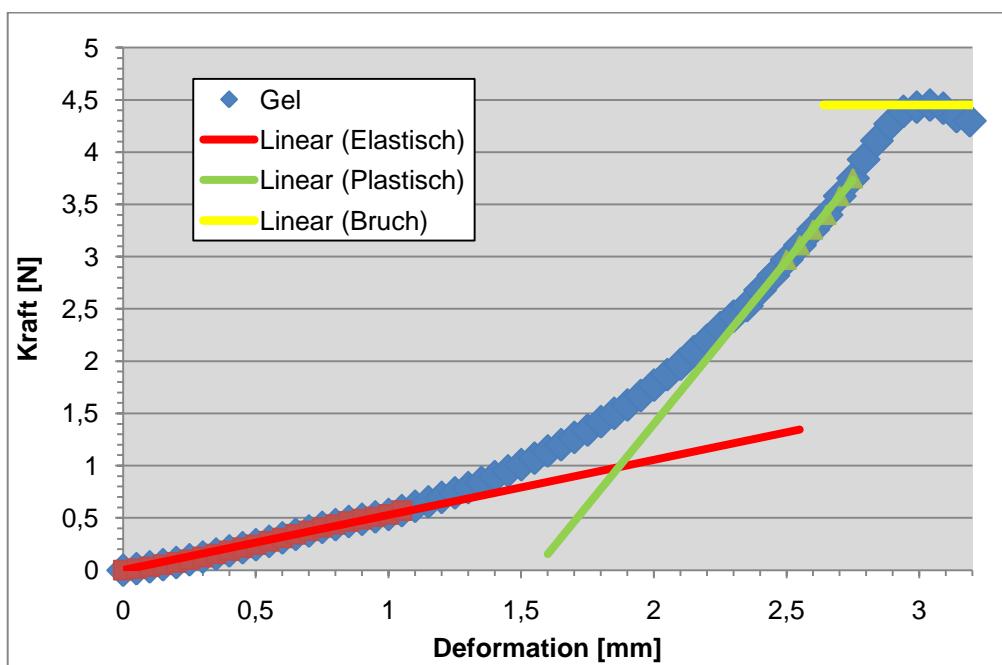


Abbildung 24: Beispiel einer Kompressionsmessung

Die Kompressionsmessung erlaubt Aussagen zu weiteren wichtigen Gelparametern. Hierzu gehören die Elastizitäts- und die Bruchgrenze.

Elastizitätsgrenze

Der lineare elastische Bereich wird nach einer bestimmten Deformation verlassen und geht in die plastische Deformation über (Abbildung 24, rot und grün). Die Deformation, bei der der Wert der Kraft zum ersten Mal zu mehr als 5% von der linearen Näherung abweicht, wird als Elastizitätsgrenze, oder auch „Elastgrenze“, bezeichnet. Dieser Punkt beschreibt die maximal mögliche Deformation mit vollständiger Rückstellung bei Entlastung. Die vollständige Rückstellung ist bei den ange strebten Ventilsystemen notwendig, um die Schließung des zu regelnden Kanals zu gewährleisten. Im Vergleich der Elastgrenzen der Gelkörper verschiedener Größe zeigt sich, dass die Werte der Grenzen sich nicht verändern.

Zur Bestimmung der Elastgrenze wird ein für diesen Zweck geschriebenes Programm zur graphischen Auswertung der Auftragung der Datensätze aus den rheometrischen Vermessungen der Gelkörper verwendet. Dieses ermöglicht die Bestimmung der Steigung innerhalb des LVE-Bereiches sowie der Elastizitätsgrenze.

Bruchgrenze

Bei einigen Gelen ist ein Bruch während des Tack-Versuches zu beobachten. Dieser findet nach der plastischen Deformation statt und ist durch ein Plateau oder einen Peak in der Auftragung des Tack-Versuches zu erkennen (Abbildung 24, gelb). Diese Grenze ist wichtig, falls bei der Ansteuerung eines magnetisch deformierbaren Hydrogels bewusst eine Übersteuerung (plastische Deformation) in Kauf genommen wird. Erreicht diese den Bruchbereich, so zerbricht das Gel und die Bruchstücke können in sensible Bereiche gelangen.

4.1.6. Quellung

Ob eine weitere Quellung des hergestellten Gels stattfindet, wenn dieses längere Zeit Wasser ausgesetzt wird, wird über die Bestimmung der Gewichtsdifferenz vor und nach Lagerung in Wasser durchgeführt (Messaufbau und -durchführung siehe Anhang). Da hierfür keine vollständigen Gelkörper benötigt werden, werden für diese Untersuchung Gelbruchstücke verwendet. Voraussetzung ist, dass keines dieser Stücke vorher länger als fünf Minuten der Luft oder einer Deformation ausgesetzt wurde. Eine Nachquellung wird hierbei durch Gewichtszunahme nachgewiesen. In Extremfällen tritt sogar ein Strukturverlust auf, der sich in einer Gewichtsabnahme äußert.

4.2. Modellierung des Verformungsverhaltens

Die Deformation eines Gelpartikels im Magnetfeld kann durch Modellierung mittels finiter Elemente (FEM) bestimmt werden. Bei dieser Methode werden komplexe Geometrien in kleine Abschnitte („finite Elemente“) aufgeteilt und für jeden Abschnitt partielle Differentialgleichungen hinsichtlich der angestrebten Lösung aufgestellt, die sogenannten Ansatzfunktionen. Durch Linearkombination der Ansatzfunktionen werden die möglichen Lösungen in einer Matrix zusammengefasst und zusammen mit Randbedingungen über das Lösungsgebiet integriert. Hierfür wird in dieser Arbeit die Software COMSOL 3.2 [55] verwendet.

Die Voraussage der Deformation geschieht über eine zweistufige Simulation. In der ersten Stufe wird ein homogenes magnetisierbares Gelpartikel ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) mit Magnetisierungseigenschaften aus den Ergebnissen der Messung der magnetischen Sättigung modelliert und die Kräfte auf die finiten Elemente dieses Partikels innerhalb eines externen Magnetfeldes werden berechnet. Die errechneten Kräfte werden in der zweiten Stufe in ein Modell gleicher Geometrie übernommen und die Deformierung des Gelpartikels bei vorgegebenen E-Modulen und Poissonzahlen wird berechnet. Die theoretischen Deformationen werden mit den Elastgrenzen der jeweiligen Gelkonfigurationen verglichen. Wenn eine theoretische Verformung größer ist als durch die Elastgrenze vorgegeben, wird der Wert in der Auswertung durch die Elastgrenze ersetzt.

4.3. Physikalisch-chemische Charakterisierung

4.3.1. Wasserdurchlässigkeit

Um die Durchlässigkeit der hergestellten Gele für Wasser zu bestimmen, wird in einer definierten Versuchsanordnung der durch das Gel geflossene Anteil Wasser pro Zeit gravimetrisch bestimmt (Messaufbau und -durchführung siehe Anhang).

4.3.2. Magnetisierung der Gele

Die magnetischen Eigenschaften der Gele werden durch die Aufnahme von Magnetisierungskurven mittels eines ‚Alternating Gradient Magnetometer‘ (AGM) der Firma Princeton Measurements bestimmt. Die Sättigungsmagnetisierung und Remanenz einer Gelprobe wurden hierbei aus der Magnetisierungskurve berechnet (Messaufbau und -durchführung siehe Anhang).

4.3.3. Deformierung im Magnetfeld

Um theoretisch berechnete Deformationen zu überprüfen, werden die Gelkonfigurationen, die die größte theoretische Verformung zeigten, in realen Versuchen erprobt. Je nach Gelatorart werden hierbei verschiedene Methoden verwendet, um Gelpartikel mit $\varnothing = 4$ mm herzustellen. Die Partikel werden in ein Testsystem eingeführt und mittels eines durch einen Elektromagneten erzeugten Magnetfeldes deformiert (Messaufbau und -durchführung siehe Anhang). Die Deformation kann durch eine Kamera beobachtet und ausgewertet werden. Um die Elastizität der Probe zu gewährleisten, wird jeweils maximal bis zur Elastgrenze deformiert und die vollständige Rückstellung über die Kamera überprüft.

4.3.4. Lagerstabilität

4.3.4.1. Langzeitstabilität in Wasser

Zur Charakterisierung des Verhaltens der hergestellten Gele über eine längere Zeit im Medium Wasser wird analog zu Abschnitt 4.3.1. verfahren. Hierfür wird eine Gelprobe in Wasser eingebracht und eine Woche bei 100 U/min gerührt. Während dieser Woche werden die Gele und die umgebende Lösung optisch kontrolliert. Anschließend wird der verbleibende Magnetitgehalt mittels einer Magnetisierungsmessung bestimmt.

4.3.4.2. Säure-Stabilität

Die verwendeten Gele sind stabil gegen Einflüsse von Säuren und Basen mit Ausnahme von extremen Konzentrationen. Magnetit zeigt keine Beeinflussung durch Basen, wohl aber gegenüber oxidierenden Säuren, die eine Zersetzung des Magnetits in Eisensalze bewirken.

Eine Bestimmung der Säure-Stabilität wird mittels einfacher Dispergierungstests durchgeführt. Dazu wird ein Gelpartikel in eine Salzsäurelösung (HCl pH = 1) eingebracht und für 6 h bei 100 U/min gerührt. Alle zwei Stunden wird ein Teil der Proben entnommen und deren magnetische Sättigung bestimmt. Eine Aussage zur Stabilität kann mittels einer Auftragung des noch vorhandenen Magnetitanteils und der Differenzbestimmung zur ursprünglichen Magnetisierung getroffen werden.

4.3.5. Aminogruppenkonzentration

Im Verlauf der Arbeit wurde Magnetit mit Aminosilan gecoated. Die Bestimmung der Konzentration der Aminogruppen auf den aktivierten magnetisierbaren Trägern wurde gemäß der von Bubnis und Ofner (1992) [58] beschriebenen Methode spekt-

roskopisch mittels 2,4,6-Trinitrobenzylsulfonsäure (TNBS) bestimmt (Messaufbau und -durchführung siehe Anhang). Hierbei wird TNBS zunächst an die Aminogruppen gebunden und nach Entfernen der überschüssigen Säure mit Natronlauge wieder eluiert. Die spektrophotometrische Bestimmung der Konzentration des Eluats über die Messung des Absorptionsmaximum bei 400 nm ergibt die Aminogruppenkonzentration in [μ mol (Aminogruppen)/g(Magnetit)].

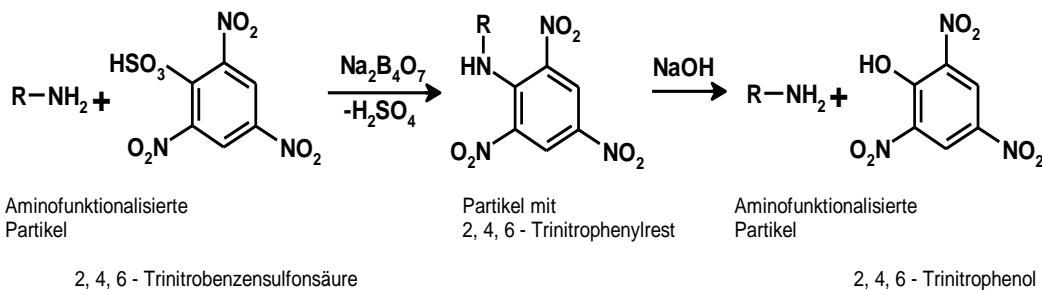


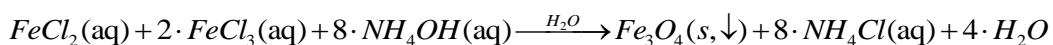
Abbildung 25: Reaktionsgleichung der Umsetzung von 2, 4, 6 - Trinitrobenzylsulfonsäure zu chromophorem 2, 4, 6 – Trinitrophenol zur Bestimmung der funktionellen NH₂-Gruppen auf den Partikeln

5. Ergebnisse / Synthese und Systemeigenschaften

5.1. Magnetitsynthese und Oberflächenfunktionalisierung

5.1.1. Synthese

Eine bekannte Möglichkeit zur Synthese von Magnetitnanokristallen ist die alkalische Präzipitation aus einer wässrigen Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)-chloriden. Die hierbei gültige Bruttoreaktionsgleichung lautet bei Verwendung von Ammoniaklösung als alkalischem Medium wie folgt:



Je nach Bedarf und Größe der Reaktionsgefäße ist es möglich, mit einem Ansatz bis zu mehreren Kilogramm superparamagnetischen Magnetits herzustellen. In dieser Arbeit ergab die Ausbeute eines standardmäßig verwendeten Ansatzes ca. 100 g (430 mmol) Magnetit. Dies entspricht einer Ausbeute von 86%. Bei der Synthese entstehen Magnetitkristalle mit Durchmessern von weniger als 20 nm (siehe Abbildung 26).

Die notwendigen Mengen an $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (99,84 g; 500 mmol) und $FeCl_3$ (81,46 g; 1000 mmol) wurden in 1,5 Liter Reinstwasser gelöst und bei Raumtemperatur 30 Minuten bei 500 U/min unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Dadurch wurde sicher gestellt, dass nur Spuren von gelöstem Luftsauerstoff in der Lösung vorhanden war. Dies war notwendig, da durch die Reaktion Wärme entsteht, die zusammen mit dem vorhandenen Luftsauerstoff zur Oxidation des Magnetits zu Maghemit, Fe_2O_3 , führt.

Nach Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 800 U/min wurde eine 30%ige Ammoniaklösung (220,35 mL; 3,46 mol) hinzugegeben. Bei der nun stattfindenden Fällung stieg die Temperatur im Reaktionsgefäß stark an und eine durchgehend schwarze Färbung der Reaktionslösung zeigte die Vollständigkeit der Synthese an. Unter weiterem Rühren wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und mittels eines Permanentmagneten die überschüssige Lösung von den Magnetitkristallen abdekantiert. Um das bei der Fällung entstandene gelöste Ammoniumchlorid (184,81 g; 3,46 mol) vollständig zu entfernen, wurden die Kristalle zehnmal mit je 2 L Reinstwasser gewaschen. Die vollständige Reinigung wurde mittels Leitfähigkeitsmessung ($L < 0,1 \text{ S/m}$) überprüft oder durch eine auch in einem externen Magnetfeld dauerhafte stabile Emulsion angezeigt. Die so hergestellte Suspension war stabil und auch nach mehreren Tagen setzte sich kein

Magnetit mehr am Boden des Gefäßes ab. Die Masse an Magnetit wurde gravimetrisch bestimmt. Die Messung der Sättigungsmagnetisierung ergab vernachlässigbar kleine Werte der Restmagnetisierung bei abgeschaltetem externem Magnetfeld (Remanenz), was sowohl superparamagnetisches Verhalten als auch den vorausgesagten Durchmesser der Magnetitkristalle im Bereich kleiner 20 nm [59, 60] bestätigt.

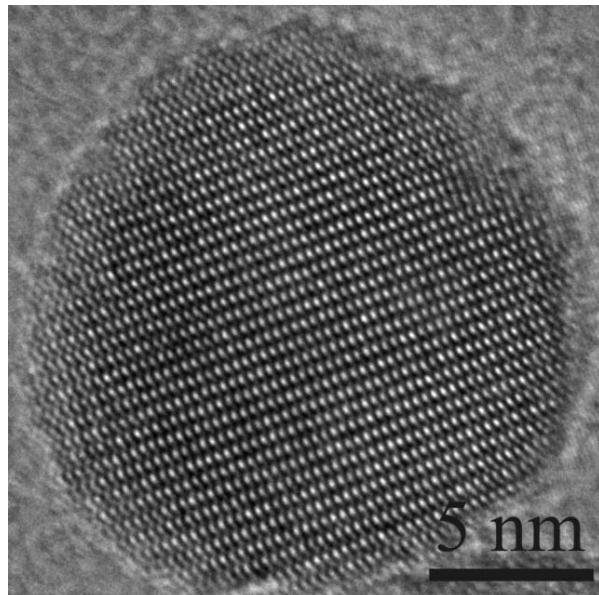


Abbildung 26: Magnetit Nanokristall (Transmissionsselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahme) [60]

Für die Verwendung als Magnetkomponente in Gelsystemen muss eine möglichst große Konzentration an Magnetit in der Suspension erreicht werden, ohne den Flüssigkeitscharakter und die damit verbundene leichte Homogenisierbarkeit zu gefährden. Dazu wurde durch Verdunsten von Wasser die Konzentration der Suspension (berechnet nach Gleichung 25) auf 0,2 g Magnetit pro Gramm Gesamtmasse eingestellt. Höhere Konzentrationen sind möglich, jedoch entstehen dann durch Clusterbildung des Magnetits inhomogene Verteilungen, die eine genaue Dosierung beeinträchtigen.

$$c_m(ML) \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{m(\text{Magnetit})[g]}{m(\text{Magnetit})[g] + m(\text{Wasser})[g]} \quad \text{Gleichung 25}$$

Die Konzentration der Magnetitsuspension bestimmt den maximalen Gewichtsanteil an Gelator $G\%_{max}$, der zu einer Gelprobe hinzugefügt werden kann und sich noch ein Gel bildet. Durch das Hinzufügen von Magnetitsuspension wird immer eine bestimmte Menge an Wasser (siehe Gleichung 25) zum Gel hinzugefügt. Wird durch hohe Zugaben an Suspension die zulässige Menge für eine bestimmte

Gelatorkonzentration überschritten, so müsste es nachträglich entfernt werden, was nicht ohne Beeinträchtigung der Gelhomogenität durchzuführen ist.

Die Messung der Sättigungsmagnetisierung des Magnetits in der hergestellten Suspension bei Raumtemperatur und Luftkontakt zeigt über mehrere Tage eine nahezu lineare Abnahme (Abbildung 27). Um eine hinreichende Magnetisierung in den Gelen zu erhalten, wird daher die Magnetitsuspension für jeden Versuch frisch hergestellt und innerhalb von maximal 5 Tagen ($M_S = \geq 95\% M_S(0)$) verarbeitet.

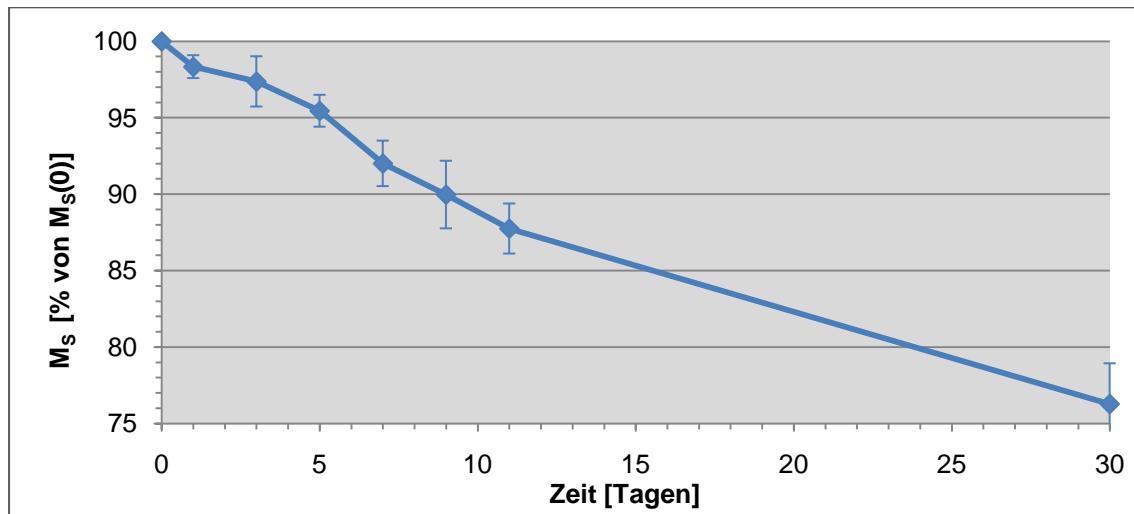


Abbildung 27: Zeitabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von Magnetit in Suspension an Luft

5.1.2. Bestimmung der freien funktionellen Gruppen an der Magnetitoberfläche

Magnetitnanokristalle haben in Wasser je nach pH-Wert verschiedene Ionen auf der Oberfläche [73]:

Tabelle 6: Oberflächen Ionen von Magnetit bei verschiedenen pH

pH	<5	5-8	>8
	OH_2, Fe^{3+}, Fe^{2+}	$^-OH, Fe^{3+}, Fe^{2+}$	O^{2-}, Fe^{3+}, Fe^{2+}

Verschiedene Sorbate (z. B. Tenside, Polymere und Silikate) sind in der Lage, an diese Gruppen zu binden und so Magnetitkristalle gegenüber Einflüssen von außen zu stabilisieren oder/und mit neuen extrinsischen Eigenschaften zu versehen [59]. Meist bestehen entsprechende Coatingverfahren in dem Hinzufügen eines Überschusses an Sorbaten [61]. Dies führt zu einer vollständigen Beschichtung, jedoch auch zur Ausbildung von Doppel- und Mehrfachschichten [61], Agglomerationen durch Vernetzung und zu unnötigem Verbrauch an Chemikalien. Minimieren lassen sich diese unerwünschten Effekte, wenn die genaue Anzahl der Oberflä-

chengruppen bekannt ist, die für eine Anlagerung zur Verfügung stehen. Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit ein Modell-Sorbat ausgewählt, das durch spektrometrische Untersuchungen genaue Rückschlüsse auf die Beschichtung erlaubt. Da Beschichtungen von Magnetitkristallen durch Moleküle mit Carboxylgruppen hinreichend bekannt sind[61, 62, 63], wurde 2,4-Dinitrobenzoesäure (DNBS) für die Sorptionsversuche ausgewählt. DNBS hat ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 400 nm und besitzt eine maximale Löslichkeit von 18,2 g/L bei 20°C in Wasser. Die Versuche hierzu fanden alle zwischen pH 5 und pH 6 statt. Es kann daher von OH⁻-Gruppen als freie funktionelle Gruppen an der Magnetitoberfläche ausgegangen werden.

Durch Hinzufügen von gelöstem DNBS zu suspendiertem Magnetit und der Ermittlung der verbleibenden Konzentration im Überstand nach der Einstellung eines Gleichgewichtes wird die Menge an gebundenem DNBS errechnet. Mit Hilfe der bekannten Menge an Magnetit und gebundenem DNBS wird die Beladung bestimmt.

Im Rahmen des oben beschriebenen Verlaufs sind zwei Versuchsvarianten möglich: Die Magnetitkonzentration bleibt konstant und die hinzugegebene Menge an DNBS wird variiert (5.1.2.1) oder umgekehrt (5.1.2.2). Um eine genaue Bestimmung der freien OH-Gruppen zu ermöglichen, wurden in dieser Arbeit beide Methoden durchgeführt und die Ergebnisse verglichen.

Kalibrierung

Vor jeder Messung wird als Kalibration die Extinktionen von DNBS-Lösungen bekannter Konzentration vermessen, um externe Einflüsse (Temperatur, Lichtverhältnisse, ...) zu minimieren. Hierbei zeigten im Ergebnis alle durchgeführten Kalibrierungen keine oder nur sehr geringe Abweichungen von der in Gleichung 26 gegebenen linearen Beziehung zwischen Extinktion und DNBS-Konzentration.

$$\frac{\text{Extinktion}}{0,00006} \cdot 18,2 \left[\frac{g}{L} \right] = \text{Konzentration(DNBS)} \left[\frac{g}{L} \right] \quad \text{Gleichung 26}$$

5.1.2.1. Gleiche DNBS-Konzentration – Magnetitkonzentration variiert

Jeweils 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g, 0,4 g und 0,5 g Magnetitnanokristalle wurden mit 1,5 mL DNBS-Lösung (18,2 g/L) versetzt und 15 Minuten in einem 2 mL-Eppendorf-Reaktionsgefäß bei 35°C und 1400 U/min geschüttelt. Für jede Masse an Magnetit wurden 10 Ansätze durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. In Tabelle 7 sind die Mittelwerte der Ansätze und die ausgewerteten Ergebnisse angegeben. Die wichtigen Parameter sind die Gleichgewichtskonzentrationen an DNBS (rot) und die sich daraus ergebende Beladung (grün).

Tabelle 7: Ansätze und Ergebnisse der Oberflächengruppenbestimmung mittels Magnetitkonzentrationsvariation

m(Magnetit) [g]	V (DNBS, 18,2 g/L) [mL]	Extinktion [-]	c(DNBS; Überst.) [g/L]	c(DNBS, sorb.) [g]	Beladung [g(DNBS)/g(Mag.)]
0,050	1,500	0,248	15,000	0,005	0,096
0,100	1,500	0,195	11,830	0,010	0,096
0,200	1,500	0,128	7,650	0,016	0,079
0,400	1,500	0,054	3,385	0,022	0,056
0,500	1,500	0,045	2,936	0,023	0,046

Durch Auftragung der Ergebnisse der Beladung über die Konzentration an DNBS wird eine Langmuir-Isotherme (siehe Gleichung 27) angepasst und so die maximale Beladung bestimmt.

$$Beladung(q) \left[\frac{g}{g} \right] = \frac{K_L \left[\frac{g}{L} \right] \cdot \text{maximale Beladung} (q_{\max}) \left[\frac{g}{g} \right] \cdot c^* \left[\frac{g}{L} \right]}{1 + K_L \left[\frac{g}{L} \right] \cdot c^* \left[\frac{g}{L} \right]} \quad \text{Gleichung 27}$$

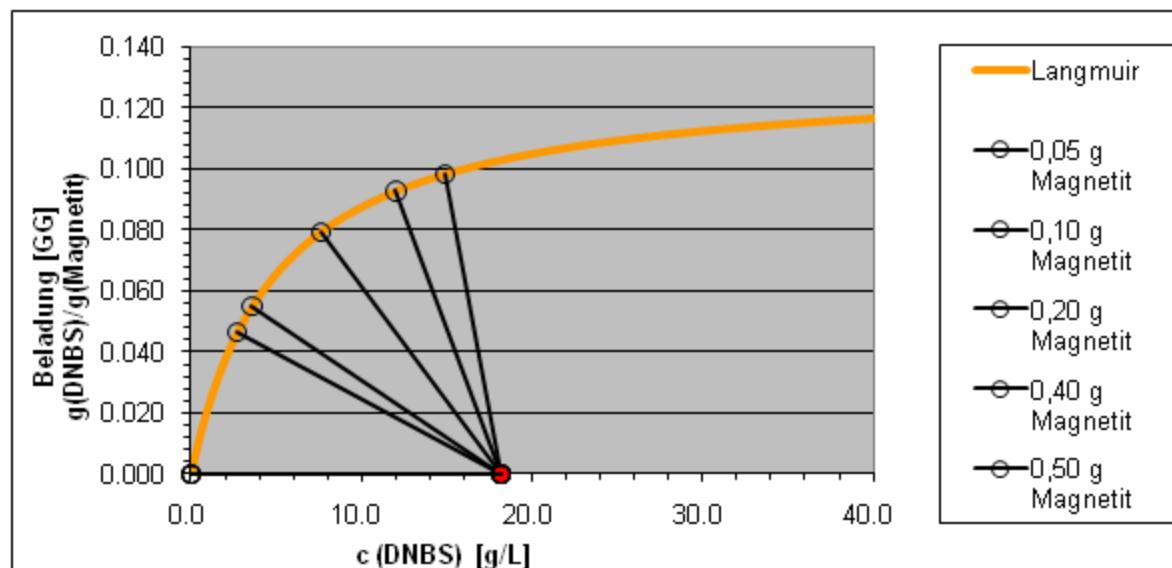


Abbildung 28: Langmuir-Anpassung der Ergebnisse der Beladungstests mit variierender Magnetitkonzentration

5.1.2.2. DNBS-Konzentration variiert – Magnetitanteil konstant

Jeweils 0,1 g Magnetitnanokristalle wurden mit 1,5 mL DNBS-Lösung mit den Konzentrationen 18,2 g/L, 9,1 g/L, 7,28 g/L, 5,46 g/L und 3,64 g/L versehen und 15 Minuten in einem 2 mL-Eppendorf-Reaktionsgefäß bei 35°C und 1400 U/min ge-

schüttelt. Tabelle 8 zeigt hierfür die Ansätze und Ergebnisse, sowie die errechnete Beladung. Die Anpassung an eine Langmuir-Funktion zeigt Abbildung 29.

Tabelle 8: Ansätze und Ergebnisse der Oberflächengruppenbestimmung mittels DNBS-Konzentrationsvariation

m(Magnetit) [g]	c (DNBS, 1,5 mL) [g/L]	Extinktion [-]	c(DNBS; Überst.) [g/L]	c(DNBS, sorb.) [g]	Beladung [g(DNBS)/g(Mag.)]
0,1	18,2	0,179	10,860	7,340	0,110
0,1	9,1	0,069	4,155	4,945	0,074
0,1	7,28	0,049	2,972	4,308	0,065
0,1	5,46	0,034	2,032	3,428	0,051
0,1	3,64	0,024	1,425	2,215	0,033
0,1	1,82	0,073	4,210	-0,390	-0,006

Bei der geringsten DNBS-Konzentration von 1,82 g/L ergibt sich rechnerisch eine Beladung, die größer ist als die ursprüngliche Ausgangskonzentration. Durch geringe Ionenkonzentrationen bleibt die Magnetitsuspension auch in einem externen Magnetfeld stabil und es verbleibt auch nach der Separation Magnetit in Suspension vorhanden, das auch bei 400 nm absorbiert. Diese Absorption summiert sich zu der von DNBS und verfälscht damit das Ergebnis.

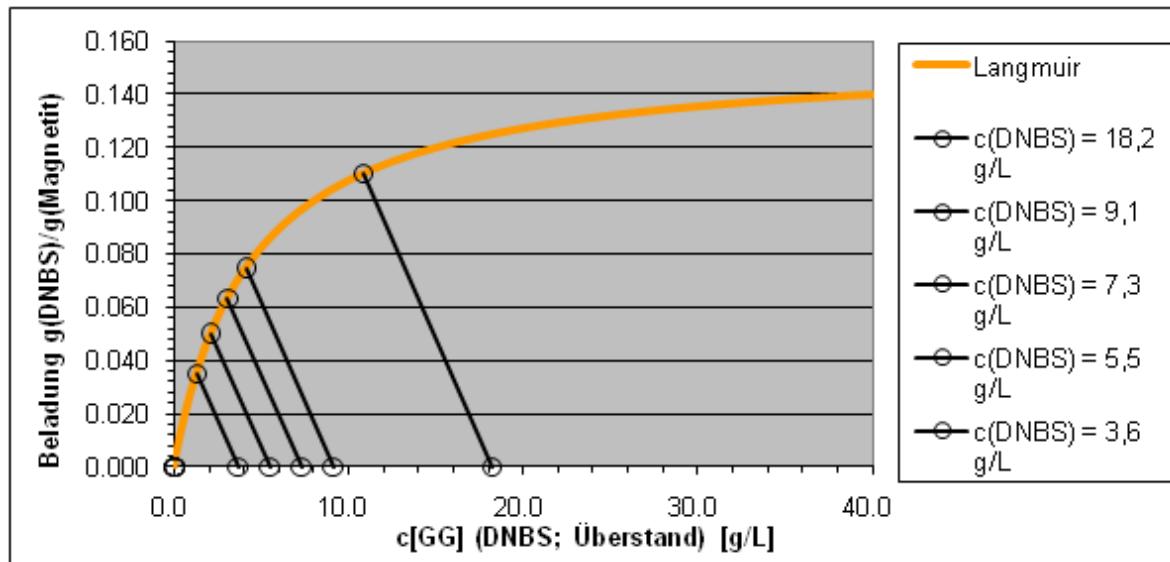


Abbildung 29: Langmuir-Anpassung der Ergebnisse der Beladungstests mit variierender DNBS-Konzentration

Die maximal möglichen Beladungen und die Sorptionskonstanten K_L der Langmuir-Isotherme aus der Abbildung 28 und Abbildung 29 finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Ergebnisse der DNBS-Beladungstests

	K_L [g/L]	$q(\max)$ [g/g]	$q(\max)$ [$\mu\text{mol/g}$]	$q(\text{praktisch})$ [$\mu\text{mol/g}$]
Teil 1 (DNBS konst.)	4,97	0,13	618,54	452,57
Teil 2 (Mag konst.)	4,45	0,16	733,81	519,05

Es ergibt sich eine maximal mögliche Beladung von 620 $\mu\text{mol(OH-Gruppen/g(Magnetit))}$ und 730 $\mu\text{mol(OH-Gruppen/g(Magnetit))}$.

Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen des Coatings von Magnetit mit Ölsäure aus meiner Diplomarbeit überein. Dort wurde eine maximale Beladung mit Ölsäure auf das Magnetit von 700 $\mu\text{mol pro g(Magnetit)}$ beobachtet.

5.1.3. Silancoating

Eine Möglichkeit, nanokristallines Magnetit zu stabilisieren und mit beinahe beliebigen funktionellen Gruppen zu versehen, ist das Coating mit Silan (stöchiometrisch: Siliziumdioxid (SiO_2)) [64]. Dieses zeichnet sich zugleich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität aus. Die Beschichtung wird über Kondensation von Silanen direkt an der Magnetitoberfläche gebildet (siehe Abbildung 30) [65]. Die Art der hierbei eingesetzten Silane und die Reaktionsparameter bestimmen die Dichte und den Durchmesser der gebildeten Schichten sowie die verbleibenden funktionellen Gruppen an der Oberfläche[66].

Um die Clusterbildung der Magnetitnanokristalle während des Coatingverfahrens gering zu halten, muss die Magnetitkonzentration bei der Coatingreaktion möglichst niedrig sein [64, 66]. Für den in dieser Arbeit erfolgreichsten Ansatz wurden 500 mg (2,2 mmol) frisch herstelltes und gewaschenes Magnetit mit 500 mL Ethanol und 500 mL Reinstwasser versetzt. Unter Annahme einer maximalen Oberflächenbeladung von 750 $\mu\text{mol(OH-Gruppen/g Magnetit)}$ (siehe Abschnitt 5.1.2) wurde ein 50-facher molarer Überschuss an Tetraethoxysilan (TEOS; 18,8 mmol; 4,19 mL) zu der Suspension gegeben und die Reaktion mittels Zugabe von 5 mL 30%-iger Ammoniaklösung als Katalysator gestartet. Nach 6 h Reaktionszeit bei 800 U/min durch einen KPG-Rührer aus Teflon wurden 2,05 mL (9,38 mmol) Triethoxyaminopropylsilan (APTES) hinzugefügt, um auf der Oberfläche freie Aminogruppen zu schaffen (siehe Reaktionsgleichungen nächste Seite). Nach weiteren 6 Stunden wurde das gecoatete Magnetit mittels eines Permanentmagneten entfernt und zehnmal mit 50 mL Reinstwasser gewaschen.

Die Reaktion wird durch die basenkatalysierte Hydrolyse des TEOS eingeleitet. Das so gebildete Tetrahydroxysilan (THS) bindet über eine Kondensationsreaktion an die Magnetitoberfläche. Durch den Überschuss an Silan formen sich durch weitere Kondensationsschichten aus stöchiometrischem „Siliziumdioxid“ (Verhältnisformel: SiO_2). An die äußerste Schicht können modifizierte hydrolysierte Silane anbinden und so funktionelle Gruppen eingeführt werden.

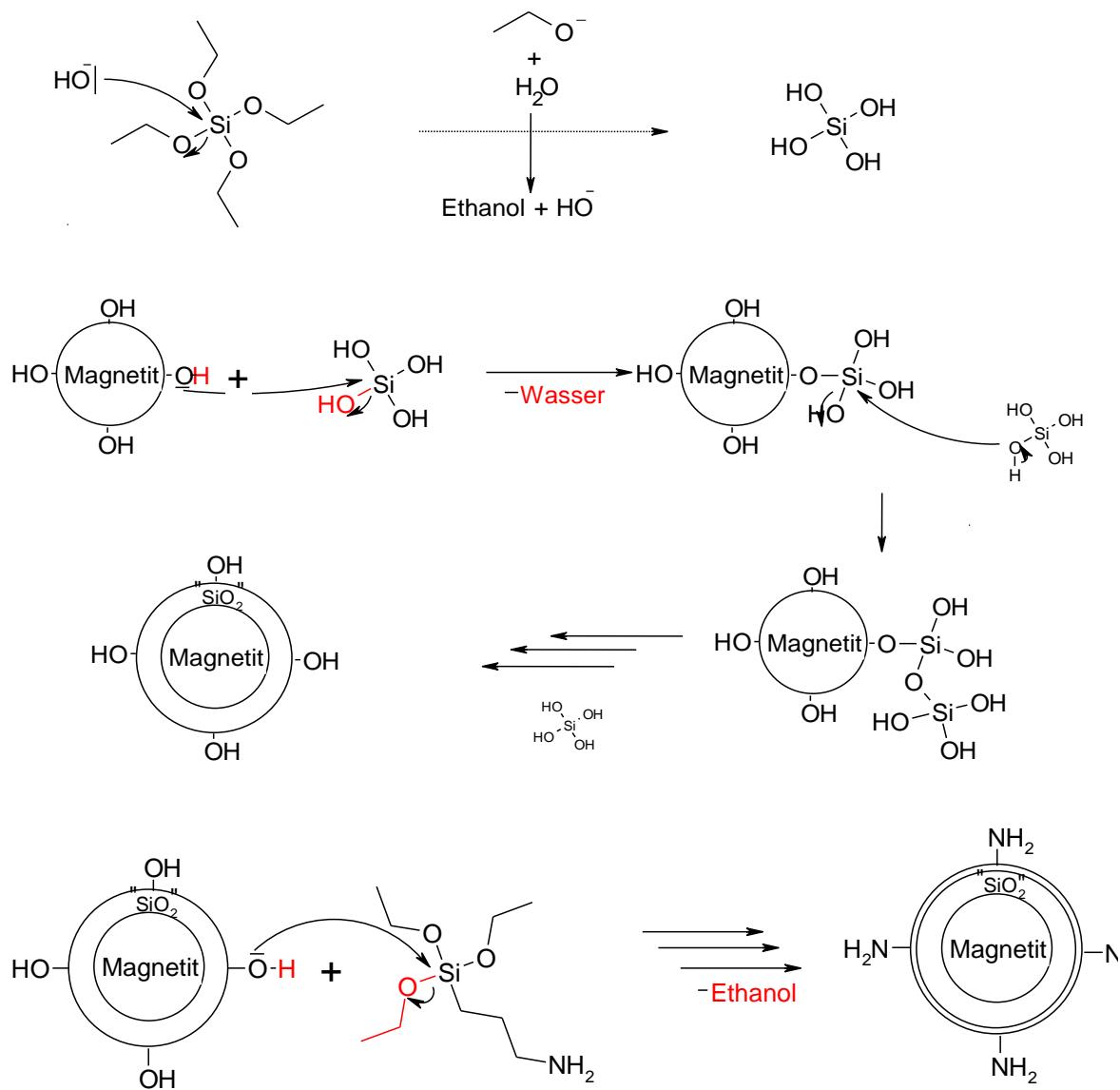


Abbildung 30: Schematische Reaktionsgleichungen der Aminosilanisierung von Magnetit [65]

Die so hergestellten Partikel werden hinsichtlich ihrer durchschnittlichen Größe, ihrer Aminogruppenbeladung (siehe Abschnitt 4) und der magnetischen Sättigung charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse der Untersuchung des aminosilanisierten Magnetits

Eigenschaften	Aminosilanisiertes Magnetit
Mittlere Größe (mittels DLS)	(100 \pm 10) nm
Aminogruppenkonzentration	(300 \pm 50) μ mol/g
Magnetische Sättigung	(35 \pm 3) Am ² /kg

Die homogene Größenverteilung und 300 μ mol Aminogruppen pro Gramm Partikel sind für den Einbau in Polymernetzwerke (Abschnitt 5.3.2) ausreichend. Die magnetische Sättigung ist in etwa halb so hoch wie für reines nanopartikuläres Magnetit, was eine gleiche Massenverteilung von Magnetit (Fe_3O_4) und Siliziumdioxid (SiO_2) in den Partikeln anzeigt. Ein Test in einer 2 molaren Salzsäurelösung zeigt kaum Veränderung der magnetischen Sättigung innerhalb von 30 Minuten, wodurch auf ein Coaten von allen Magnetikristallen geschlossen werden kann.

Diese Methode zur Synthese silangecoatetem Magnetits ergibt qualitativ hochwertige Partikel. Für die Vermessung der Eigenschaften von magnetischen Gelen reicht die erzeugte Quantität jedoch nicht aus. Pro Gel wird für eine vollständige Charakterisierung bis zu 500 g Magnetit verbraucht. Um größere Mengen herzustellen, wurde daher eine Versuchsanlage aufgebaut (Abbildung 31), die eine konstante Syntheserate und Abscheidung von silanisiertem Magnetit ermöglicht, ohne eine ungünstige Massenkonzentration an Magnetit im Reaktor zu erreichen.

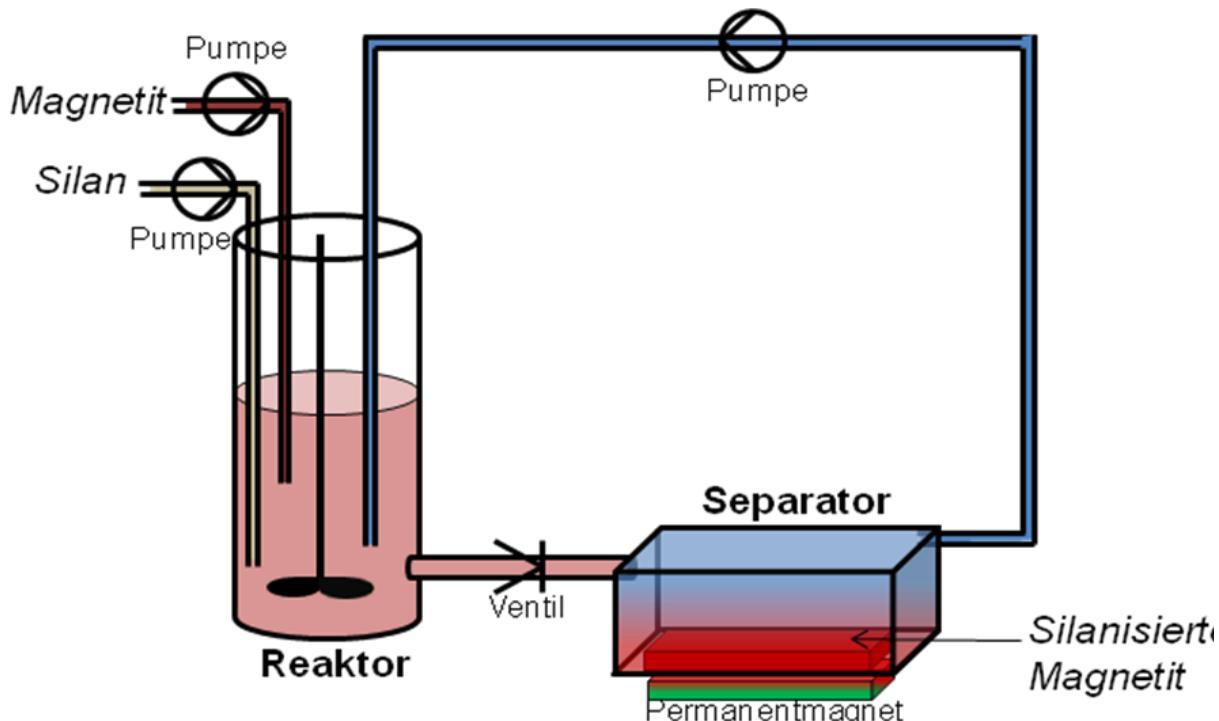


Abbildung 31: Schematischer Versuchsaufbau zur Produktion von silanisiertem Magnetit

Zu Beginn der Synthese werden die Anfangsmengen an Magnetit, Lösungsmittel, Silan und Ammoniumhydroxid im Vergleich zum einmaligen Ansatz verdoppelt. Im Unterschied zur batchweisen Produktion werden jedoch die Lösungen von TEOS und APTES gleichzeitig dosiert. Die Pumpen und das Ventil wurden so über Zeitschaltuhren gesteuert, dass alle 6 Stunden das silanisierte Magnetit separiert wird und Magnetit und Silan für weitere Chargen in den Reaktor eingelassen werden. Auf diese Weise werden kein neues Lösungsmittel und keine erneute Katalysatorkugel benötigt. Pro Tag ergibt sich eine Ausbeute von 6 g. Die so entstandenen Silan-Magnetit-Partikel wurden wie die Partikel des einfachen Ansatzes charakterisiert (Tabelle 11).

Tabelle 11: Ergebnisse der Charakterisierung des aminosilanisierten Magnetits aus quasikontinuierlicher Synthese

Eigenschaften	Aminosilanisiertes Magnetit
Mittlere Größe (DLS)	(250 ± 100) nm
Aminogruppenkonzentration	(180 ± 70) µmol/g
Magnetische Sättigung	(45 ± 10) Am ² /kg

Die Größenverteilung ist sehr viel breiter als bei dem nicht-kontinuierlichen Ansatz. Dies ist auf die Clusterbildung auf Grund von Aufkonzentrierung des Magnetits im Separator zurückzuführen. Es zeigt sich eine deutliche Abnahme der Konzentration der Aminogruppen an der Oberfläche auf Grund der Einlagerung von Aminosilan im Silannetzwerk in Vergleich zu dem separaten Coating mit APTES. Insgesamt ist das durch die batchweise Synthese aminosilanierte Magnetit aber auf Grund seiner hohen magnetischen Sättigung sowie seiner ausreichenden Aminofunktionalisierung für die vorgesehene Anwendung als magnetische Komponente von Hydrogelkompositen gut geeignet.

5.2. Testsysteme

5.1.1. Synthese von Gelatinegelen

Gelatine ist ein Hydrokolloid und besteht aus irreversibel denaturiertem, tierischem Eiweiß, das aus dem Bindegewebe von Schweinen und Rinder gewonnen wird [53]. In Wasser quillt sie und löst sich ab 50°C auf und bei Abkühlung findet ein Sol-Gel-Übergang statt und es bildet sich – sofern genug Gelatine vorhanden ist – ein reversibles homogenes Gel aus. Bei längerer Erhitzung über 80°C wird sie langsam hydrolysiert und verliert damit die Fähigkeit Gele zu bilden [53].

5.1.1.1. Synthese

Alle Gelatineproben wurden mittels Abkühlung einer erhitzten Gelatinelösung und des damit verbundenen Überschreitens des Sol-Gel-Überganges hergestellt. Die Gesamtmasse aller Ansätze betrug 100 g.

Die Massenkonzentration des Gelators wurde bei allen folgenden Berechnungen auf die Masse an Gelator pro Gesamtmasse ohne Magnetit bezogen. Dadurch blieb die Vergleichbarkeit von Proben mit und ohne Magnetitanteil erhalten. Die benötigte Masse an Magnetitlösung $m(ML)$ wurde aus dem angestrebten Massenanteil an Magnetit $G\%(Magnetit)$ multipliziert mit der Gesamtmasse m_G . (Gleichung 28) errechnet.

$$m(ML)[g] = \frac{G\%(Magnetit)[\%] \cdot m_G[g]}{100} \quad \text{Gleichung 28}$$

Der Anteil des Gelators $G\%(Gelator)$ – in diesem Fall trockener Gelatine – und die Masse an Reinstwasser $m(Wasser)$ der Lösung wurden gemäß Gleichung 29 und Gleichung 30 errechnet.

$$m(Gelator)[g] = \frac{G\%(Gelator)[\%]}{100} \cdot \left(m_G[g] \left(1 - \frac{G\%(Magnetit)[\%]}{100} \right) \right) \quad \text{Gleichung 29}$$

$$m(Wasser)[g] = m_G[g] - m(Gelator)[g] - m(ML)[g] \quad \text{Gleichung 30}$$

Die Wasser- und Magnetitanteile wurden in eine 100 mL Flasche mit Schraubverschluss eingefüllt und in einem temperierbaren Schüttler auf 80°C erwärmt. Nachdem diese Temperatur erreicht war, wurde in Intervallen von 2 g/h der Gelator hinzugegeben. Eine optische Kontrolle bestätigte das restlose Auflösen. Die entstan-

dene Lösung wurde am Vakuum entgast und in dafür vorbereitete PVC-Formen gefüllt.

Die Gelbildungstemperaturen und die beginnende Auflösung wurden durch Messung der Viskosität über die Temperatur ermittelt. In Abbildung 32 finden sich die so ermittelten kritischen Temperaturen für Gelatinegele mit unterschiedlichen Gelatoranteilen.

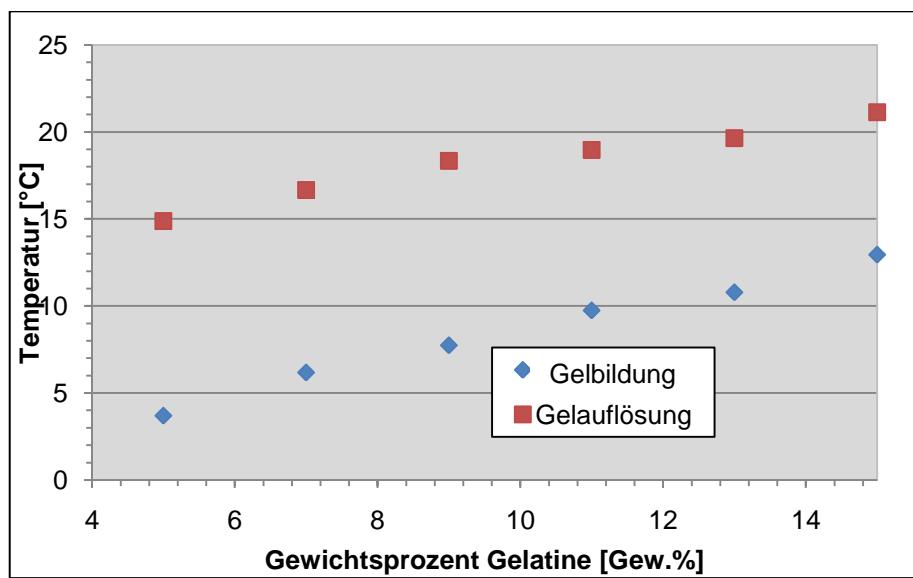


Abbildung 32: Gelbildungs- und -auflösungs-Temperaturen von Gelatinegele

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbildung eines Gels mit steigendem Gelatineanteil bei höheren Temperaturen erfolgt. Der geringste gelbildende Gelatineanteil beträgt 5Gew.% und dessen Gelbildung findet bei 3°C statt. Die kritische Temperatur für die Auflösung der Gelstruktur nimmt ebenfalls mit steigendem Gelatoranteil zu. Bei 5Gew.% Gelatineanteil sind hierbei Temperaturen von über 15°C notwendig. Ausgehend von diesen niedrigsten kritischen Temperaturen für Gelatinegele werden die Gelsynthese bei 2°C und die anschließenden Charakterisierungen bei 15°C durchgeführt. Bei diesen Temperaturen kann davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Gelbildung stattfindet und keine zusätzlichen Fehler durch teilweise Auflösung der Gelstruktur vorhanden sind.

Für die Herstellung von Gelatineprobenkörpern für die Charakterisierung wurden mit Gelatorlösung und Magnetitsuspension gefüllte Formen in einem Exsikkator, dessen Boden mit Wasser gefüllt war, um eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre zu sichern, verschlossen und im Kühlschrank auf 2°C herabgekühlt. Dort verblieben die Probenkörper über Nacht. Über eine abnehmbare Bodenplatte wurden die Gelkörper aus den Formen entnommen und bis zur Analyse 24 h bei 2°C gelagert (vollständiger Abschluss der Ausbildungen von Vernetzungen; „gealtert“), um eine vollständige Vernetzung der Gelatine-Copolymere zu ermöglichen.

Nach Abschnitt 4.1.2 wurden zunächst Gelatinegele ohne und anschließend mit Magnetitanteil hinsichtlich des Gelkriterium $G' > G''$ (Speichermodul größer Verlustmodul) vermessen. Das Verlassen des Gelbereiches trat sowohl bei zu wenig (Schleimbildung) als auch bei zu viel (unvollständige Auflösung, Clusterbildung, $G'' > G'$) Gelatoranteil, bzw. Magnetitanteil auf. Die ermittelten kritischen Grenzen wurden mit $G\%_{\min}^{Gel} [\%]$ als kritischer unterer Gelatoranteil und $G\%_{\max}^{Gel} [\%]$ als kritischer oberer Gelatoranteil beschrieben.

Aus den Messungen für Gelatineprobenkörper ergaben sich die in Tabelle 12 angegebenen Gelgrenzen.

Tabelle 12: Ergebnisse der maximalen und minimalen kritischen Gelatineanteile

Gelator	$G\%(\text{Magnetit}) [\%]$	$G\%_{\min}^{Gel} [\%]$	$G\%_{\max}^{Gel} [\%]$
Gelatine	0	3	>20
Gelatine	1	3	20
Gelatine	5	4	17
Gelatine	10	5	15
Gelatine	15	6	13

Während ein Gelatinegel ohne Magnetit noch in der Lage ist, mit über 20Gew.% Gelator ein Netzwerk zu bilden, so nimmt der Wert für $G\%_{\max}^{Gel}$ soweit ab, dass bei 15Gew.% Magnetit nur noch bei maximal 13Gew.% Gelatine von einem Gel hinsichtlich der Definition gesprochen werden kann.

Nach der Festlegung der Grenzen durch die varierbaren Gelparameter wurden für die weiteren Charakterisierungen feste Gelatineanteile von 6Gew.%, 9Gew.% und 12Gew.% gewählt, bei denen der Magnetitanteil in Schritten von je 2Gew.% variiert und je dreimal pro Charakterisierung vermessen wurde. Diese Auswahl erlaubte die Bestimmung der Eigenschaften der Gele bei einer überschaubaren Anzahl von Probenkörpern. Jede sich so ergebende Zusammensetzung wurde vollständig charakterisiert und anschließend hinsichtlich ihrer Eignung für eine deformationsbezogene Applikation untersucht.

5.1.1.2. Ergebnisse der rheometrischen Messungen

Poissonzahl

Über Dehnungs- und Streckversuche nach Abschnitt 4.1.3 wurden die Poissonzahlen der Gelatine-Magnetit-Gele (GM-Gele) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt.

Die unterschiedlichen Messmethoden, Kompression und Streckung, zeigen keine großen Unterschiede in den Ergebnissen und liegen bei Gelen mit geringen Magnetitanteilen nahe am ideal-elastischen Wert von 0,5. Mit höherem Magnetitanteil tendieren die Gele zu niedrigeren Poissonzahlen im Bereich von 0,4 (Streckversuch) und 0,35 (Kompressionsversuch). Für die späteren Berechnungen der E-Module wurden wegen der idealelastischen höheren Werte die Ergebnisse der Streckversuche herangezogen.

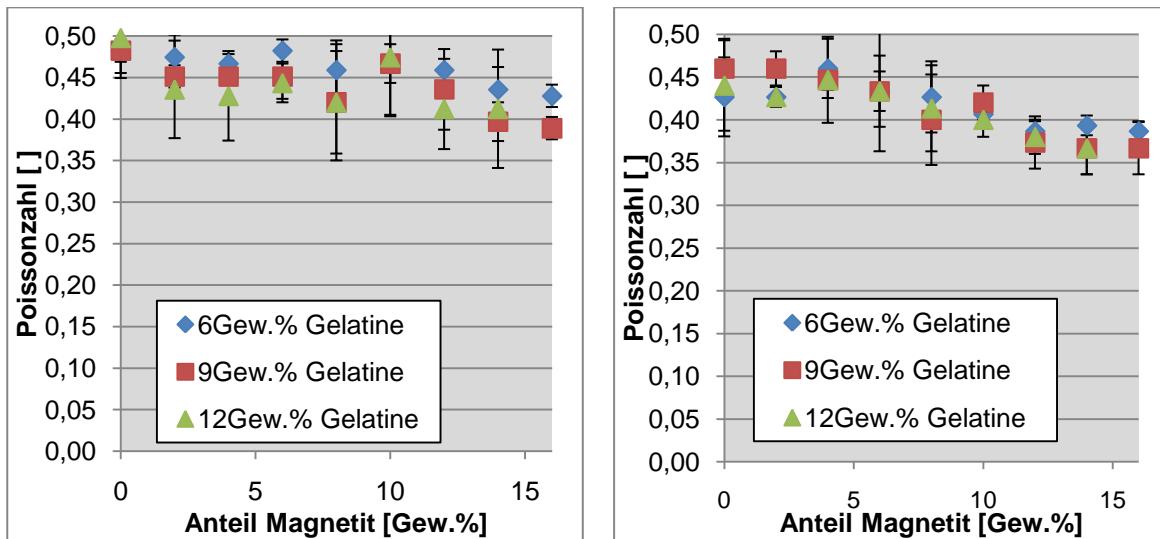


Abbildung 33: Poissonzahlen der GM-Gele (links: Streckversuch; rechts: Kompression)

Verlustfaktoren

Der nächste Schritt in der Bestimmung der Eigenschaften der GM-Gele war die Durchführung der GM-Gel-Charakterisierung mittels oszillierender Rheologie, die im Abschnitt 4.1.2 beschrieben ist.

Die Verlustfaktoren der einzelnen GM-Gele zeigt Abbildung 34. Alle Werte entsprechen dem Gelkriterium ($\tan \delta < 1$) und bestätigten damit die Wahl der kritischen Gelatorkonzentrationen. Die Verlustfaktoren steigen mit den Magnetitanteilen an. Bei geringeren Gelatoranteilen ist die Steigung des Verlustfaktor über den Magnetitanteil geringer, da weniger Feststoff bei gleichem Volumen vorhanden ist. Dadurch kann der Feststoffeinfluss des Magnetits besser im Gelkörper verteilt werden.

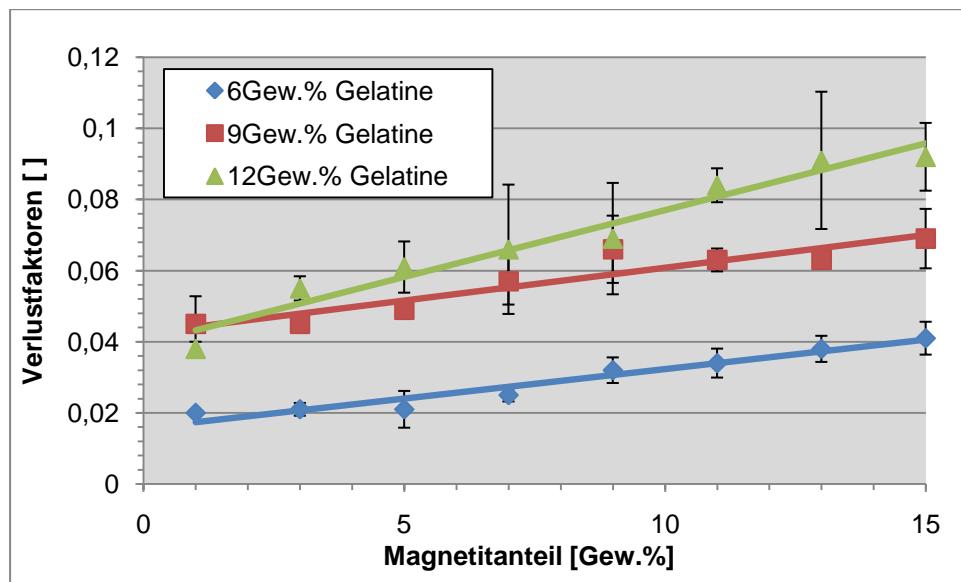


Abbildung 34: Verlustfaktoren der GM-Gele

Elastizitätsmodule

Aus dem ebenfalls während der Oszillationsmessung der Gele am Rheometer bestimmten komplexen Schubmodul und den Poissonzahlen wurden die komplexen Elastizitätsmodule E^* der GM-Gele berechnet (siehe Abschnitt 4.1.4) und aufgetragen (Abbildung 35). Mit steigendem Gelator- und Magnetitanteil steigt auch der komplexe Elastizitätsmodul. Dies wird durch die höheren Feststoffanteile im Gel und durch zusätzliche Vernetzung aufgrund einer größeren Menge an möglichen Wasserstoffbrückenbindungen durch den größeren PVA-Gehalt bedingt. Bei 6 Gew.% Gelatine zeigt sich eine deutliche Veränderung von E^* ab einem Magnetitanteil von etwa 9Gew.%, während dies bei 9Gew.% Gelatine ab 7Gew.% Magnetit und bei 12Gew.% schon bei 3Gew.% Magnetit der Fall ist. Ab diesen Werten nimmt das E -Modul verglichen mit dem Ursprungswert etwa 25% pro 2Gew.% Magnetit zu.

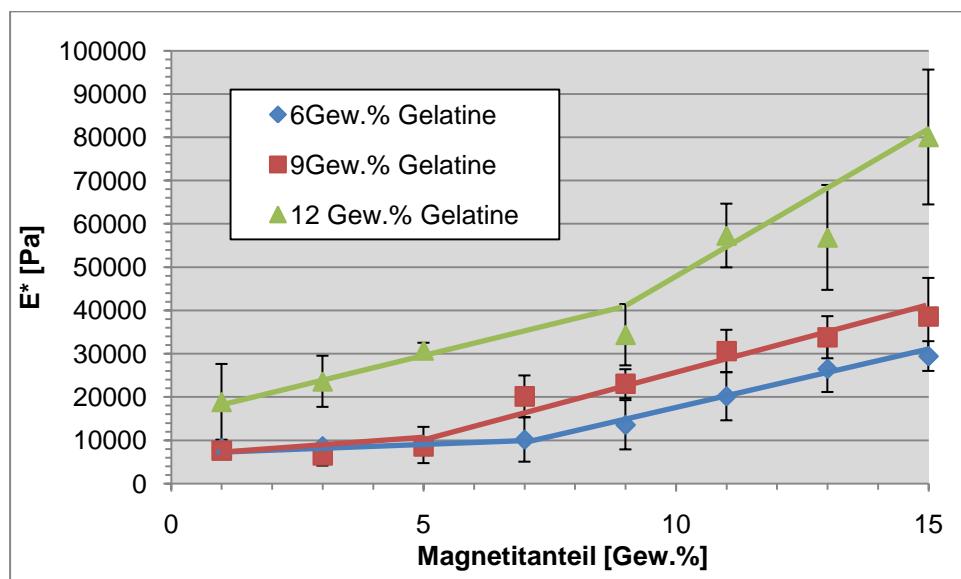


Abbildung 35: Auftragung der Elastizitätsmodule der GM-Gele

Elastizitätsgrenzen

Wie die Ergebnisse der Elastgrenzenbestimmung in Abbildung 36 und Abbildung 37 erkennen lassen, zeigen reine Gelatinegele kaum Veränderung und keine erkennbare Tendenz der Elastgrenze bei steigenden Gelatorkonzentrationen. Bei den GM-Gelen nimmt die Elastgrenze mit steigender Magnetitkonzentration ab. Es kann daher auf eine Beeinflussung der Elastgrenzen durch die Magnetiteinlagerungen geschlossen werden. Die Werte reichen hierbei von elastischen Deformationen bis 35% der Gesamtgröße bei geringen Magnetitanteilen bis zu Werten unter 30% Deformation bei höheren Anteilen. Mit zunehmendem Gelatoranteil werden die Gele zunehmend stabilisiert und höhere Elastgrenzen erreicht. Diese Grenzen wurden bei der später durchgeführten theoretischen Deformationsberechnung und den -versuchen als maximal mögliche Deformationsgrenze verwendet.

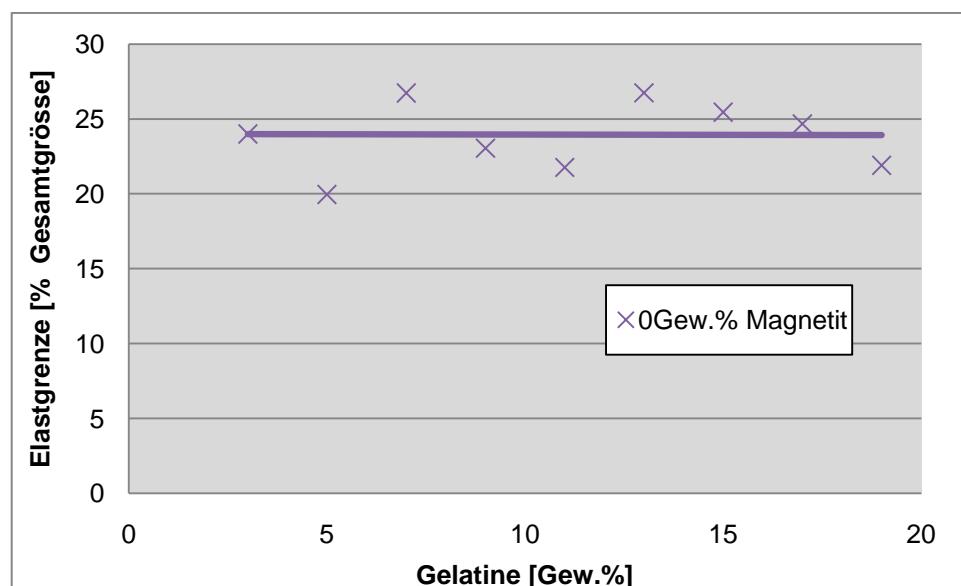


Abbildung 36: Elastizitätsgrenzen der Gelatine-Gele

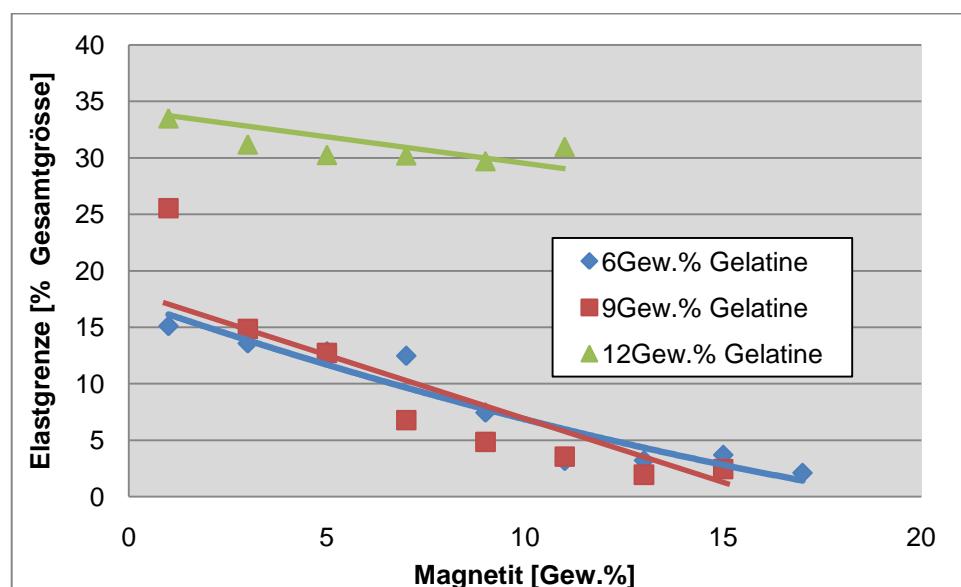


Abbildung 37: Elastizitätsgrenzen der GM-Gele

Quellverhalten in Wasser

Viele Gele bleiben nicht in der Form, in der sie hergestellt worden sind, sondern nehmen durch Lösungsmittelaufnahme in die Gelmatrix entweder weiter an Volumen zu („quellen“), bis sie ein Gleichgewicht erreicht haben, oder beginnen sich aufzulösen. Beide Zustände sind für den Einsatz der Gelsysteme nicht erwünscht. Aus diesem Grund wurden die Gele auf ihre Quellung in Wasser mittels gravimetrischer Quellungsversuche nach Abschnitt 4.1.6 untersucht. Die Ergebnisse für die GM-Gele sind in Abbildung 38 dargestellt.

Die Quellversuche in Wasser mit Gelatine- und GM-Gelen zeigen, dass diese Gele sich mit der Zeit auflösen. Hierbei sind nach 36h nur noch 20% der eigentlichen Gelmasse bei reinen Gelatinegelen vorhanden. Mit Magnetit versehene Gelatinegele sind etwas stabiler, aber auch hier sind nach 36h nur noch 50% der ursprünglichen Masse vorhanden.

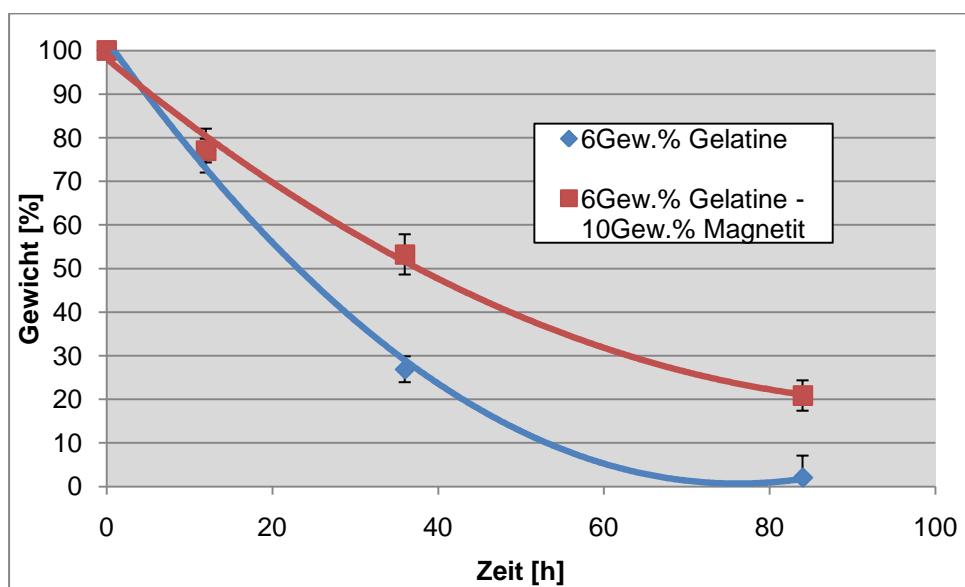


Abbildung 38: Ergebnisse der Quellungsversuche von Gelatine-Magnetit-Gele

Wasserdurchlässigkeit

Hydrogele sind dafür bekannt, dass sie eine geringe Wasserdurchlässigkeit aufweisen. Je geringer die Durchlässigkeit der Gele bei gleichzeitiger möglichst großer Deformation, umso geeigneter sind die Gele für spätere deformationsbezogene Applikationen. Der Grund für den Fluss durch die Gele sind die Poren, die ein Gel durch seine Vernetzung und den geringen Feststoffanteil zwangsläufig aufweist. Je offener vernetzt und je größer die Poren des Geles sind, umso größer ist auch die Durchlässigkeit. Die Porengröße bestimmt weiterhin auch andere Faktoren, wie die kleinste erreichbare Größe von Gelpartikeln und die Möglichkeit, Substrat bestimmter Größe in das Gel einzulagern.

Das Vorgehen zur Bestimmung der Durchlässigkeit der GM-Gele wird im Anhang beschrieben. Die Ergebnisse dieser Messungen für GM-Gele sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt. Reine Gelatinegele zeigen keine große Veränderung der Durchlässigkeit mit steigendem Gelatoranteil. Mit dem Magnetitanteil erhöht sich das Volumen an Wasser leicht, das pro Stunde durch die Gelkörper dringt. Bei GM-Gelen mit 6Gew.% Gelatoranteil bleibt die Durchlässigkeit bis zu einem Magnetitanteil von 11Gew.% bei etwa $0,2 \text{ mL/h} \cdot 3,15\text{cm}^2$ konstant. Durch den Kontakt mit Wasser wird Gelatine aus der Gelstruktur gelöst und die Viskosität des wässrigen Systems steigt an, wodurch die Durchlässigkeit des Gelkörpers beeinträchtigt wird. Dies bewirkt eine vom Gelatoranteil praktisch unabhängige Durchlässigkeit, obwohl für geringere Gelatoranteile auf Grund der geringeren Vernetzung zunächst eine höhere Permeation erwartet wird.

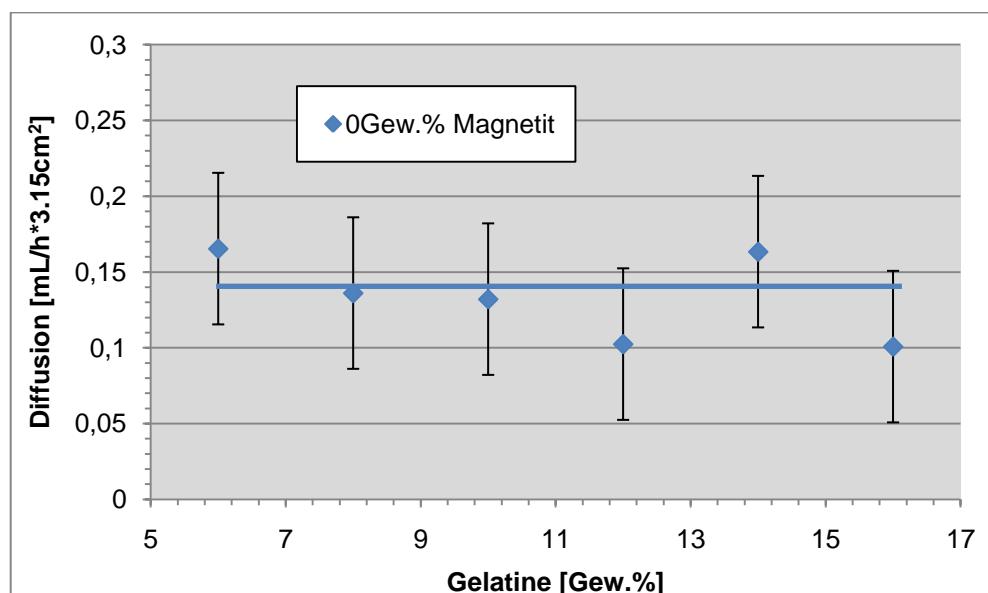


Abbildung 39: Durchlässigkeit von Wasser durch magnetifreie Gelatine-Gele

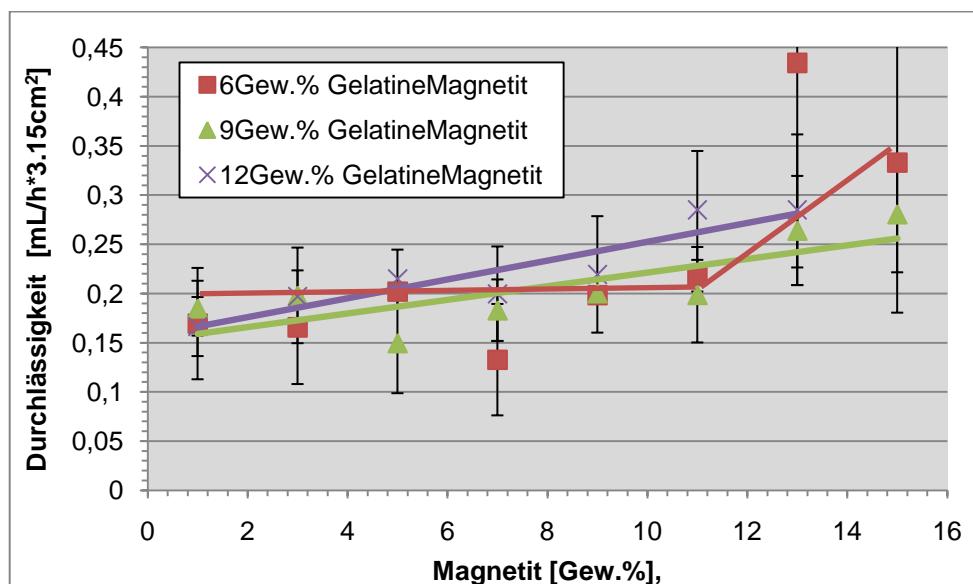


Abbildung 40: Durchlässigkeit von Wasser durch GM-Gele

5.1.1.3. Magnetische Eigenschaften

Magnetische Sättigung

Neben dem Elastizitätsmodul ist die Magnetisierbarkeit der Gele der zentrale Parameter dieser Arbeit. Sie bestimmt die Kraft auf die einzelnen Partikel in einem externen Magnetfeld und damit die Gesamtkraft, die für eine Deformation zur Verfügung steht. Über die Vermessung von Gelproben in einem Magnetometer wurden deren Magnetisierungskurven ermittelt. Aus diesen können nicht nur die Magnetisierung der Proben bei bestimmten Magnetfeldstärken, sondern auch die Remanenz und die magnetische Sättigung M_S abgeleitet werden. Letztere ist hierbei der wichtigste Parameter, da durch die Bestimmung von M_S direkt auf den Anteil von Magnetit in der Probe und auf die maximal mögliche Kraft auf die Partikel in einem Magnetfeld geschlossen werden kann. Durch den Vergleich der magnetischen Sättigungen den Werten von reinem nanoskaligen Magnetit multipliziert mit dem Masseanteil (berechnet nach Gleichung 31) wurde außerdem die Abweichung im Magnetitanteil bestimmt.

$$M_S (\text{Anteil Magnetit}) = M_S^0 (\text{Magnetit}) \cdot \frac{\text{Gew.\% (Magnetit)}}{100} \quad \text{Gleichung 31}$$

Aus den Ergebnissen der Messung der GM-Gele in Abbildung 41 ist ersichtlich, dass die magnetischen Sättigungen der GM-Gele alle, mit Ausnahme von Gelen mit 3Gew.% Magnetit, über denen eines Gels mit dem angestrebten Magnetitanteil gemäß Gleichung 31 liegen. Durch Verdunstung von Wasser bei der Dosierung der magnetischen Nanokristalle bei 90°C und bei der Probenvorbereitung zur Bestimmung der magnetischen Sättigung tritt ein systematischer Fehler auf. Die Verdunstung von Wasser aus dem Hydrogel bedingt eine höhere Gewichtskonzentration an Magnetit als angenommen. Um die Bildung von Clustern aus Magnetitkristallen in den Gelkörpern als Fehlerquelle auszuschließen und die Homogenität der Magnetitverteilung zu gewährleisten, wurden Proben an verschiedenen Stellen der Gele entnommen. Auch eine Probenbehandlung unter gesättigter Wasseratmosphäre brachte keine Veränderung in den systematischen Abweichungen der magnetischen Sättigung.

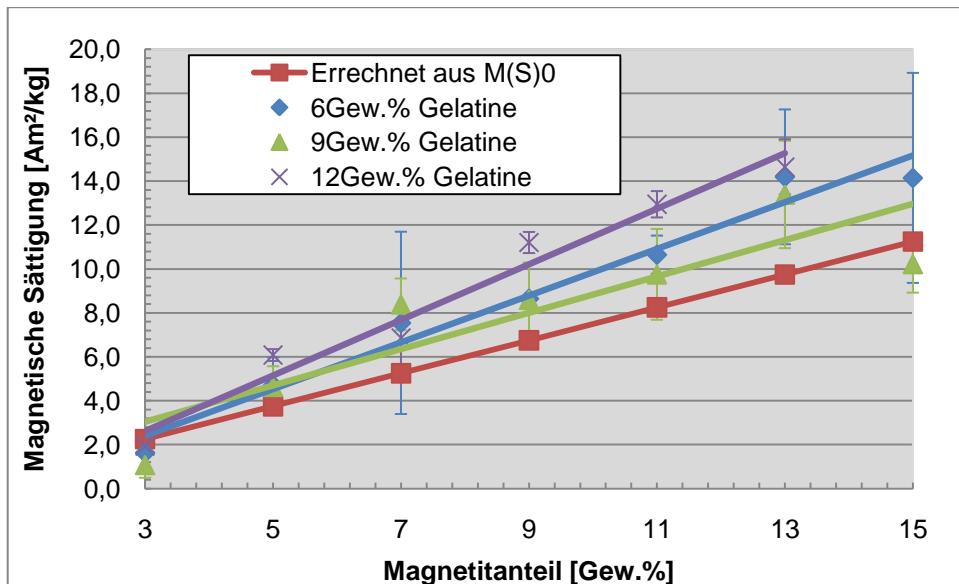


Abbildung 41: Auftragung der magnetischen Sättigung von GM-Gelen im Vergleich zu Sättigungen reiner Magnetitanteile.

Simulation der Deformation in einem externen Magnetfeld

Basierend auf den gemessenen und berechneten Werten der verschiedenen GM-Gele für E-Module, Poissonzahl und magnetischer Sättigung ist es möglich, durch Berechnung der Deformation über eine Modellierung mittels finiter Elemente (FE) eine Aussage über die zu erwartende reale Deformation von magnetischen Hydrogelen in einem externen Magnetfeld zu treffen.

Die Ergebnisse lassen sich über ein dreidimensionales Diagramm darstellen, das die theoretisch berechnete Deformation in Abhängigkeit von Magnetit- und Gelatorgehalt zeigt. Hierbei können die maximalen und maximal reversiblen Deformationen betrachtet werden (Abbildung 42 und Abbildung 43). Die berechneten theoretischen Deformationen von GM-Gelen im Magnetfeld zeigen ein Maximum bei einem Anteil von 9Gew.% Magnetit und 6Gew.% Gelatine. An diesem Punkt wird eine elastische Deformation von 7,7% der Gesamtgröße vorausgesagt, bzw. von 7,4% bei Berücksichtigung der Elastigrenzen. In der Darstellung ist außerdem erkennbar, dass die mögliche Deformation mit steigendem Magnetitgehalt und mit sinkendem Gelatinegehalt zunimmt. Die geringsten Verformungen ergeben sich bei 12Gew.% Gelatine.

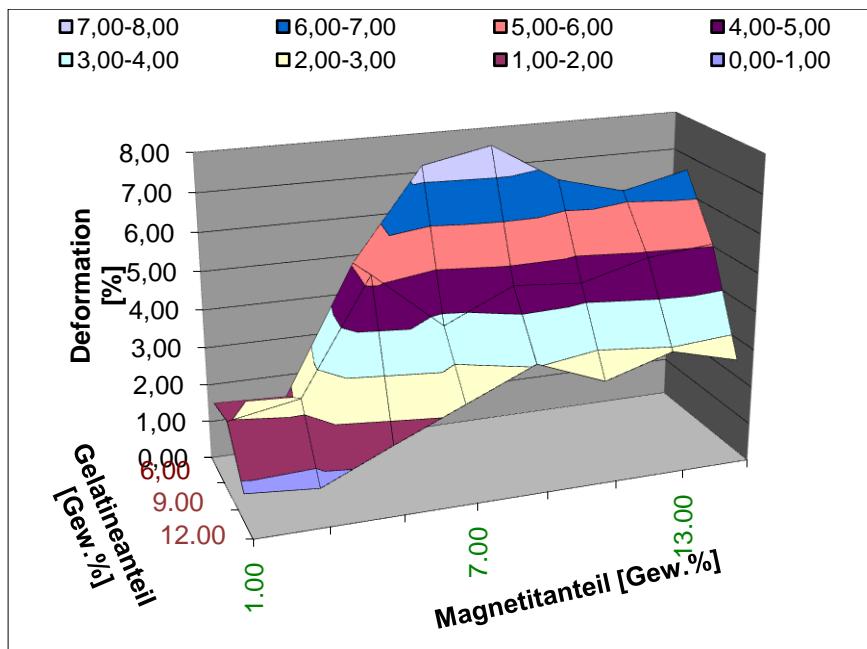


Abbildung 42: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von GM-Gelen

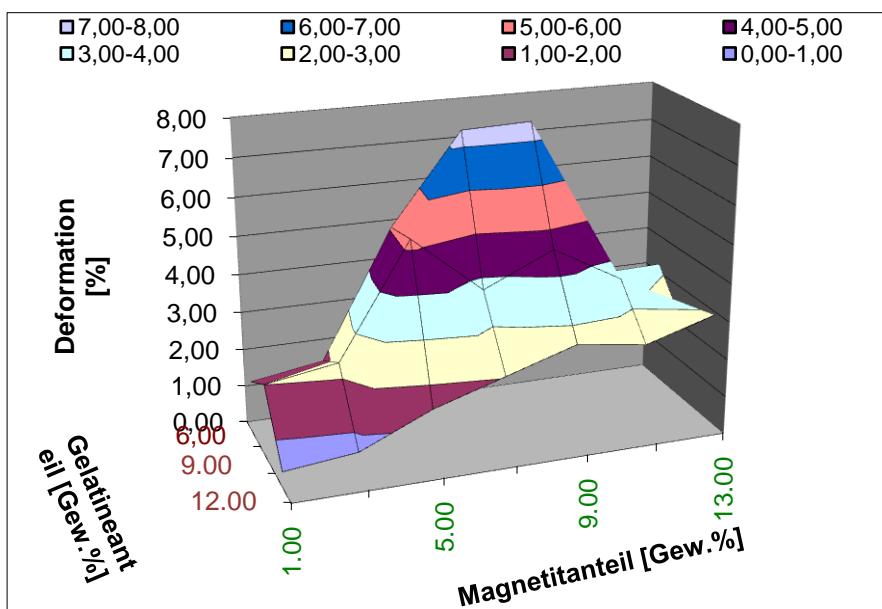


Abbildung 43: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von GM-Gelen unter Berücksichtigung der Elastgrenzen

5.1.1.4. Stabilität

Neben der Deformation der Partikel im Magnetfeld stand die Stabilität der Gele im Vordergrund. Von besonderem Interesse waren hierbei die Säure- und die Lagerstabilität und - bezogen auf die Deformation - die Bruch- und Fließgrenze. Die Fließgrenze und damit die Torsionsstabilität wurde während der oszillierenden Messungen der Gelproben im Rheometer aufgenommen (Abschnitt 4.1.2, Ergebnisse: Abbildung 44). Die Bruchgrenze wurde während der Kompressionsmessun-

gen ermittelt (Abschnitt 4.1.5, Ergebnisse: Abbildung 45 und Abbildung 45) und beschreibt die maximale zerstörungsfrei mögliche Deformation im Magnetfeld.

Fließgrenzen

Die Fließgrenzen der GM-Gele zeigen eine Abhängigkeit vom Magnetitanteil. Gelatinegele mit wenig Magnetit sind in der Lage, eine Torsion von über 200% zerstörungsfrei zuzulassen. Dieser Wert reduziert sich auf ca. 50% ab 5Gew.% Magnetit bei Gelen mit mehr als 6 Gew.% Gelatine. Dies zeigt, dass das Magnetit im Gel stark zu einer Destabilisierung beiträgt. Die erreichten Werte sind jedoch nicht so gering, als dass sie bei der Deformation im Magnetfeld eine Rolle spielen.

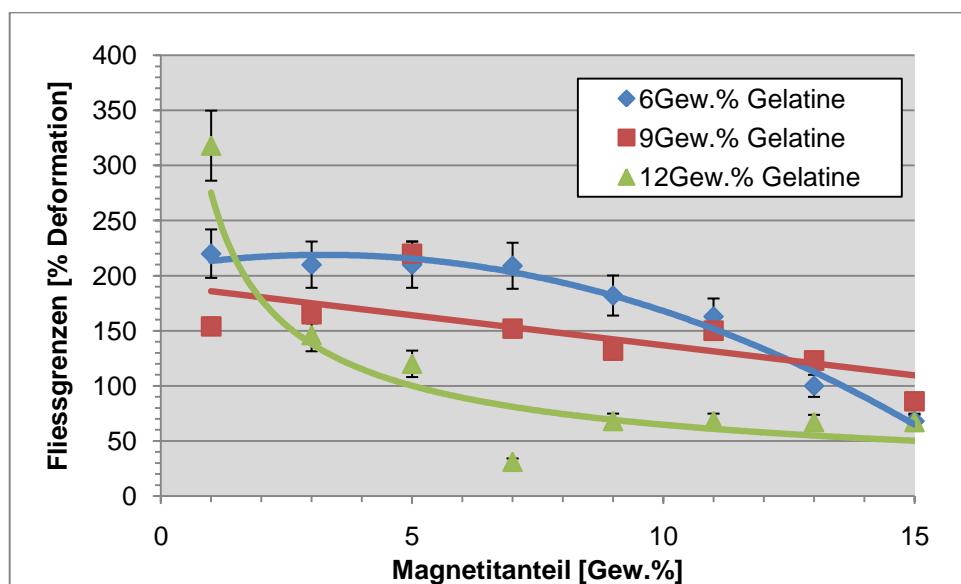


Abbildung 44: Auftragung der Fließgrenzen der GM-Gele über den Magnetitanteil

Bruchgrenzen

Die Bruchgrenze der GM-Gele zeigt einen deutlichen Trend. Mit mehr Magnetitanteil tendieren die Gele zu früheren Brüchen, während der steigende Gelatoranteil keine oder kaum Auswirkungen auf die Bruchgrenze zeigt.

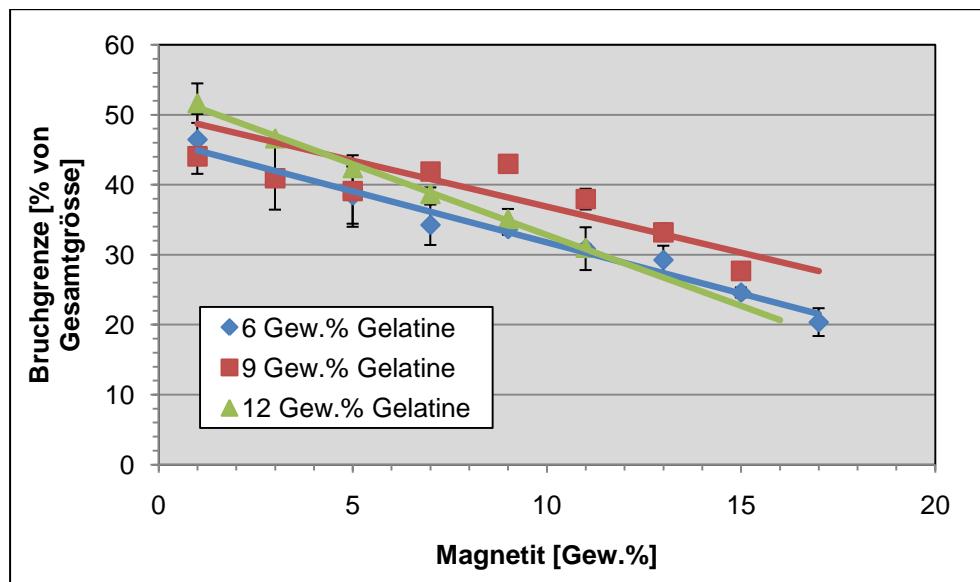


Abbildung 45: Auftragung der Bruchgrenze der GM-Gele gegen den Magnetitgehalt

Säurestabilität

Zur Bestimmung der Stabilität der Gele gegenüber Säuren wurden Gelkörper in eine Säurelösung gebracht und gerührt (siehe Abschnitt 4.3.4.2). Nach 10 Minuten, 20 Minuten und 60 Minuten wurden Teile der Probenkörper entnommen und kurz in Reinstwasser verdünnt. Im Anschluss wurde mittels AGM die Magnetisierung im Verhältnis zu der Ursprungsmagnetisierung bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen der Säurestabilität der GM-Gele (Abbildung 46) zeigt bei allen Gelatineanteilen eine starke Abnahme der ursprünglichen magnetischen Sättigung. Je höher der Magnetitanteil in den Proben, umso schneller nimmt die magnetische Sättigung auch ab. Dies entspricht den Werten der Durchlässigkeit durch die Gelkörper aus Abbildung 40. Durch mehr Magnetit werden die Poren der Gele aufgeweitet und die Gelstruktur insgesamt durchlässiger für Wasser und darin gelöste Stoffe gemacht. Nach 30 Minuten ist bei keinem GM-Gel eine signifikante Restmagnetisierung festzustellen.

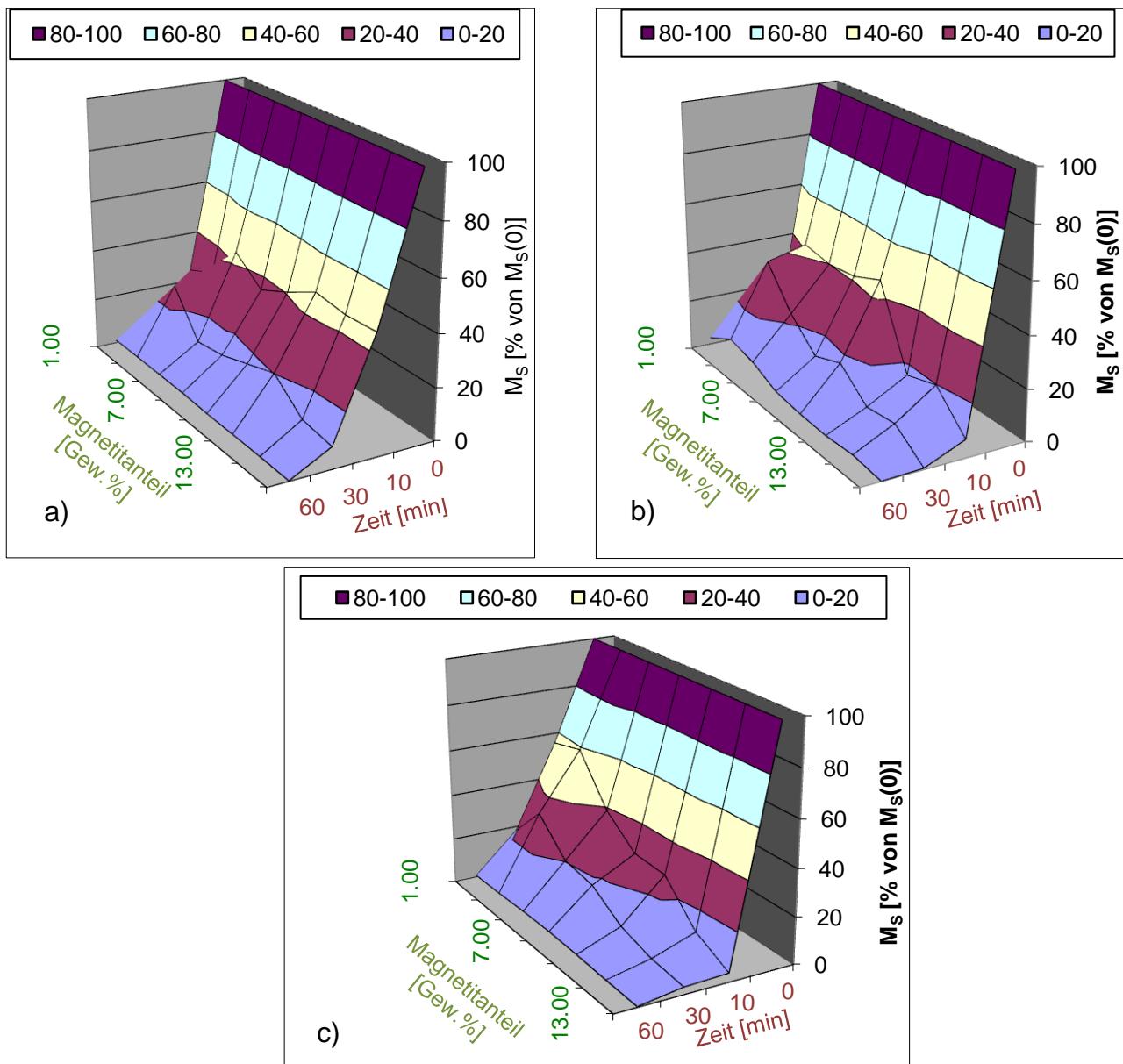


Abbildung 46: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen GM-Gele im Säurebad (a: 6Gew.% Gelatine; b: 9Gew.% Gelatine; c: 12Gew.% Gelatine)

Lagerstabilität

Der Test der Lagerstabilität der Gele in Wasser nach Abschnitt 4.3.4.1 zeigte eine schnelle und komplett Auflösung der Gelkörper.

5.1.2. Synthese von Alginatgelen

(Natrium-)Alginat, auch Alginat(-Natriumsalz) genannt, ist ein anionisches Polysaccharid, das von Algen gebildet wird [54]. Dort kommt es in den Zellwänden vor und hat die Eigenschaft, bis zum 300fachen seines Gewichtes an Wasser zu binden. Dabei bildet es einen schleimartigen Zustand aus. Die Struktur wird aufgebaut aus β -D-Mannuronsäure- und α -L-Guluronsäure-Einheiten, die über eine 1,4-glykosidische Bindung als Blockcopolymere kovalent miteinander verbunden sind (Tabelle 5) [54]. Die Block-Abschnitte können hierbei in ihrer Länge und Anordnung variieren. Jede Saccharideinheit enthält eine Carbonsäuregruppe. Das kommerziell verwendete Alginat liegt meist als Natriumsalz vor und wird aus Seetang gewonnen. Heutzutage findet Alginat Anwendung als Gelatinesubstitut (z. B. für Lebensmittel, Cremes und Medikamente) mit dem Vorteil, dass etwa ein Zehntel der Masse eingesetzt werden kann, um den gleichen Effekt auf die Konsistenz zu erreichen [67].

Falls zweiwertige Kationen (Ca^{2+} , Fe^{2+} usw.) einer Lösung von Alginat, bzw. Natrium-Alginat, zugesetzt werden, so bildet sich durch koordinative Vernetzung ein Gel. Dieses ist nicht temperatursensibel, aber reagiert empfindlich auf hohe Konzentrationen von einwertigen Kationen (Na^+ , K^+ , usw.), welche die vernetzenden Ionen verdrängen und ein Auflösen der Gelstruktur bewirken [54]. Da die Vernetzung von Alginat durch gelöste zweiwertige Kationen sehr schnell geschieht, werden für größere Strukturen die Kationen erst über Säurezugabe zu einer Gellösung mit in dieser suspendierten Calciumcarbonat gebildet. Dadurch wird eine homogene Gelbildung erreicht.

5.1.2.1. Synthese von Alginatgelen

Die benötigten Massen an Wasser und Magnetitlösung wurden nach Gleichung 28 und Gleichung 30 berechnet, in einer 250 mL Flasche mit Schraubverschluss vereinigt und nach Hinzugabe von 1 g fein gepulvertem Calciumcarbonat (CaCO_3) mittels Röhren in der Suspension dispergiert. Das Carbonat dient der gesteuerten Freigabe von gelösten Ca^{2+} -Ionen bei Säurezugabe. Die Masse an Alginat nach Gleichung 29 wurde in Schritten von 250 mg pro halbe Stunde bei 650 U/min mittels KPG-Rührer zu der Suspension hinzugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt.

Die Alginat-Magnetit- CaCO_3 -Lösung wurde in die PVC-Formen für die spezifischen Messungen gefüllt. Anschließend durch Überschüttung mit 1 mL 50Vol.-%-Essigsäure (aq) die Gelbildung durch Reaktion der Säure mit dem CaCO_3 und der damit verbundenen Freigabe von Ca^{2+} -Ionen gestartet.

Die Gelkörper wurden nach vollständiger Ausbildung aus der PVC-Form genommen und einen Tag im Kühlschrank bei 4°C gealtert. Abbildung 47 zeigt das Verlust- und Speichermodul von 15 mL Alginat-Kalziumcarbonat-Suspension vor, während (ab 130 s) und nach Zugabe von 1 mL 50Vol.% Essigsäure. Man erkennt, dass bereits nach 2 Minuten die Gelbildung vollständig vollzogen ist und die Module aus diesem Grund keine Änderung mehr zeigen.

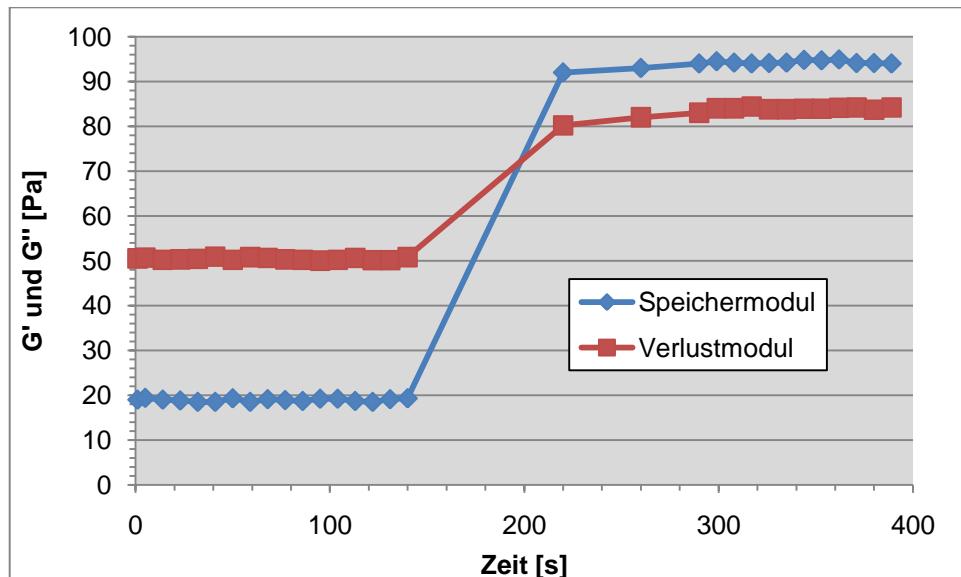


Abbildung 47: Gelbildung von Alginat durch Essigsäurezusatz bei 130s

Der nächste Schritt bestand nun in der Festlegung der kritischen Gelatoranteile und somit der Eingrenzung der Testbereiche. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13: Kritische Alginatanteile zur Bildung von Alginat-Magnetit-Gelen

Gelator	Gew.%(Magnetit)[%]	Gew.% ^{Gel} _{min} [%]	Gew.% ^{Gel} _{max} [%]
Alginat	0	0,2	3
Alginat	1	0,2	3
Alginat	5	0,2	3
Alginat	10	0,3	2,5
Alginat	15	0,3	2

Ebenso wie bei GM-Gelen wurde auch bei den Alginat-Magnetit-Gelen (AM-Gele) der Bereich der möglichen Gelbildung in drei Abschnitte eingeteilt, die als Testgel-systeme vermessen wurden. Hierbei kamen in dieser Versuchsreihe AM-Gele mit 0,4Gew.%, 1Gew.% und 1,6 Gew.% Alginat zur Anwendung.

Poissonzahlen

Des Weiteren wurden die Poissonzahlen der verschiedenen AM-Gele nach Anleitung in Abschnitt 4.1.3 vermessen (Abbildung 48). Die Ergebnisse des Zugversuches konnten nicht verwendet werden, da die notwendigen hohen Strukturen nicht homogen hergestellt werden konnten. Je größer die Strukturen sind, umso länger benötigt die Diffusion der Essigsäure in die Gelpartikel und umso heterogener ist die Gelbildung. Die Ergebnisse der Kompressionsmessungen mit Poissonzahlen von 0,4 bis 0,5 liegen näher am idealelastischen Wert (0,5) und der Fehler dieser Messungen ist kleiner als die Messungen über Zugversuche. Für die weitere Verarbeitung der Poissonzahl in der Modellierung und den E-Modulen wurden daher die Daten aus der Kompressionsmessung verwendet.

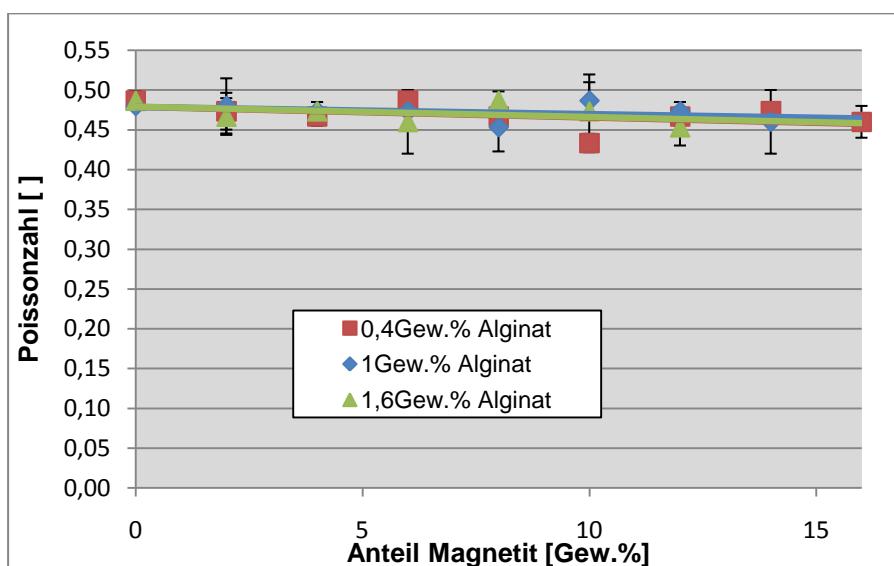


Abbildung 48: Poissonzahlen der AM-Gele (Streckversuch)

Verlustfaktoren

Die Verlustfaktoren der AM-Gele wurden analog zum Messverfahren der GM-Gele bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 49. Auch bei den AM-Gelen liegen alle Verlustfaktoren im Gel-Bereich unter eins und bestätigen somit das Gelkriterium. Durch die Steigerung des Magnetitanteils treten keine signifikanten Tendenzen auf. Mit zunehmender Alginatkonzentration nehmen die Verlustfaktoren ab, da durch zunehmende Vernetzung die Gele zusätzlich stabilisiert werden. Der Feststoffanteil nimmt hierbei nur unwesentlich zu und führt zu keiner Destabilisierung.

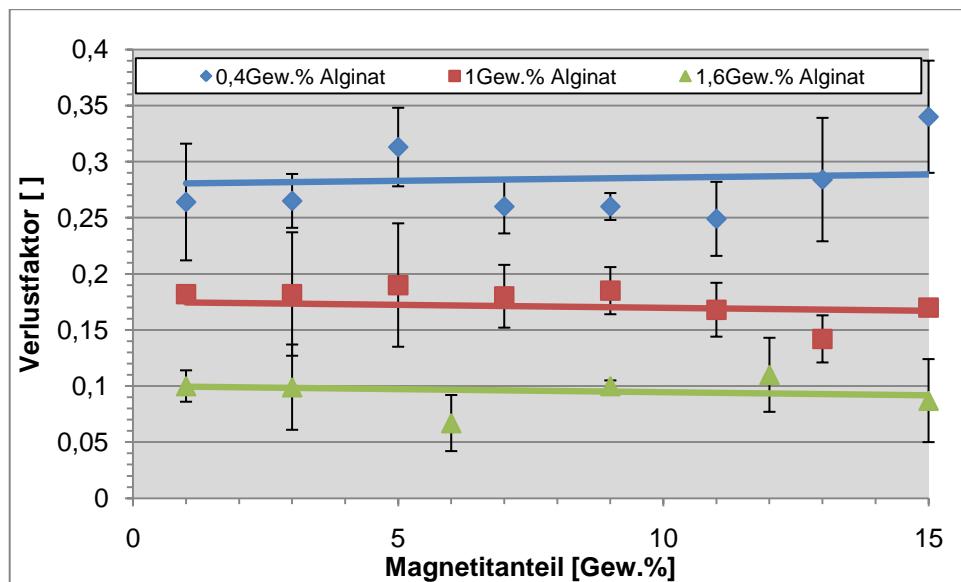


Abbildung 49: Verlustfaktoren der AM-Gele

Elastizitätsmodule

Neben den Verlustfaktoren erlaubte die Oszillationsmessung im Rheometer die Errechnung der komplexen Elastizitätsmodule der AM-Gele (Siehe 4.1.4). Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 50 gegen den Magnetitanteil aufgetragen.

Die komplexen E-Module der AM-Gele steigen mit höherem Magnetitanteil erst an, bis sich bei geringeren Gelanteilen eine Stagnation ergibt. Diese findet bei niedrigen Alginatanteilen bei geringeren Magnetitanteilen statt und ist bei 0,4Gew.% Alginat nach 7Gew.% Magnetit und bei 1Gew.% Alginat nach 9Gew.% erreicht. Die Erhöhung der Plateauwerte könnte durch die Anlagerung von Ketten des Alginats an das Magnetit zu Stande gekommen sein, wodurch eine größere Menge an Alginat mehr Magnetit binden konnte. Durch die Bindung versteift sich allerdings die Gelstruktur. Ist mehr Magnetit vorhanden, als gebunden werden kann, so wird sich dieses nicht mehr an den Strängen, sondern in den Poren ablagern und führt so zu keiner weiteren Erhöhung des komplexen E-Moduls.

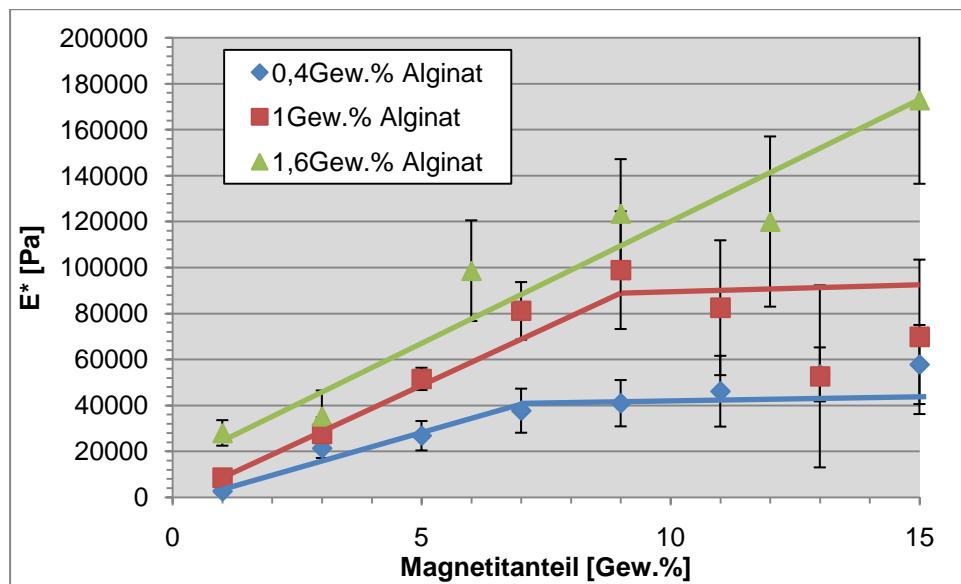


Abbildung 50: Auftragung der Elastizitätsmodule der AM-Gele

Elastizitätsgrenzen

Die Elastgrenzen der AM-Gele wurden aus den Kompressionsversuchen gewonnen (siehe Abbildung 51 und Abbildung 52). Die maximalen elastischen Belastungen der Alginat-Gele ohne Magnetit zeigen eine hohe Streuung der Werte, aber keine erkennbare Tendenz. Bei magnetithaltigen Alginatgelen mit geringen Gelatoranteilen ergibt sich ebenfalls eine Abnahme der Elastgrenze mit steigender Magnetitkonzentration. Dies beruht auf der Destabilisierung des Gelnetzwerkes durch den Eintrag eines weiteren Feststoffes. Die Steigung nimmt zu, je mehr Gelator in den Proben vorhanden ist. Geht man von einer Anlagerung der Alginatketten an das zugesetzte Magnetit mittels der Carboxylgruppen (Vergleiche Abschnitt 5.1.2) aus, so stehen bei geringen Magnetitkonzentrationen mehr funktionelle Gruppen für die koordinative Vernetzung zur Verfügung und es kommt zu niedrigen Elastgrenzen bei steigendem Magnetitanteil.

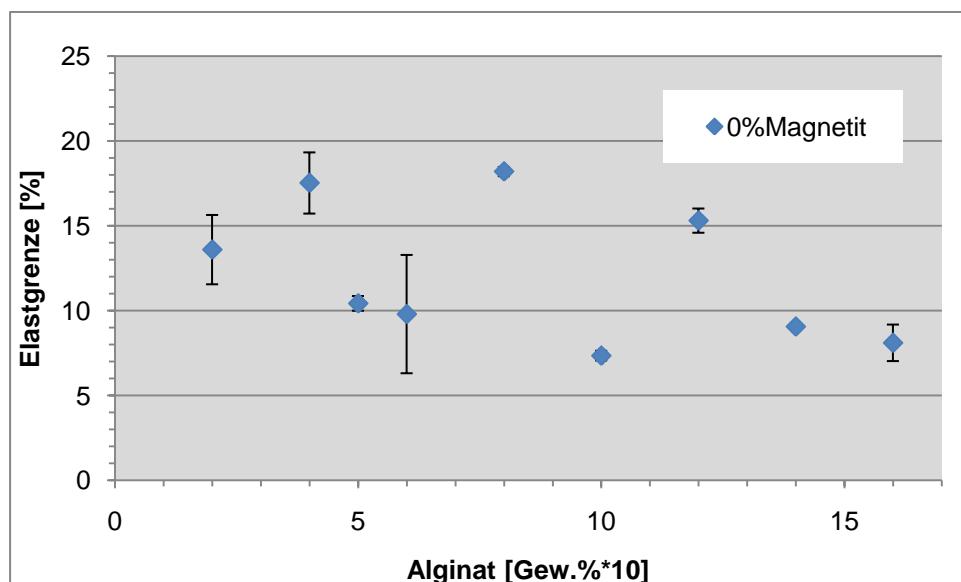


Abbildung 51: Elastizitätsgrenzen der Alginat-Gele

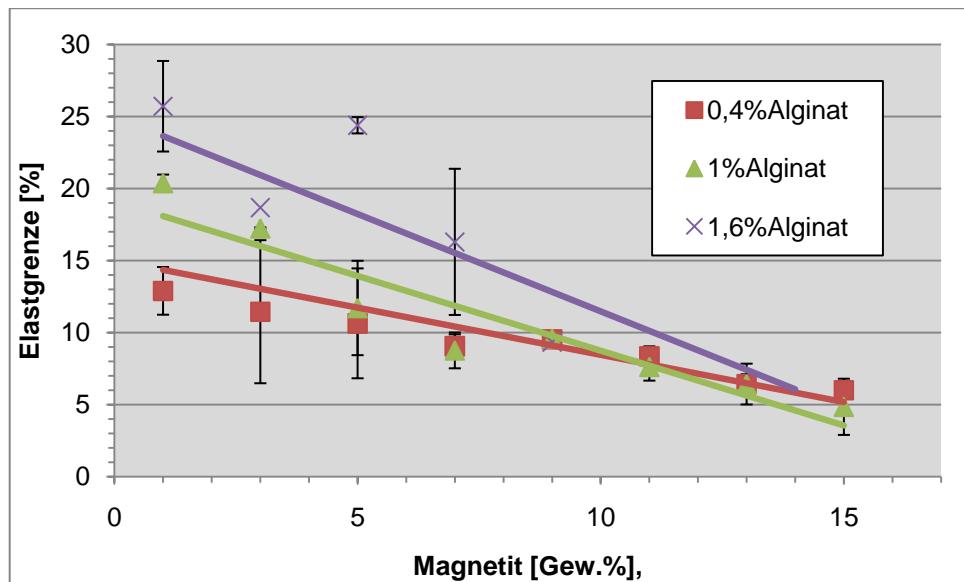


Abbildung 52: Elastizitätsgrenzen der AM-Gele

Quellverhalten in Wasser

Um das Verhalten der AM-Gele in Wasser zu charakterisieren, wurden Quellversuche durchgeführt. Die Ergebnisse der Quellungsuntersuchungen in Abbildung 53 zeigen, dass Gele mit 0,4Gew.% Alginat sich in Wasser auflösen.

Bei einem Anteil von 0,4 Gew.% an Alginat ($M = 176,1241 \text{ g/mol}$) sind in jedem zylindrischen Gelkörper ($r = 1 \text{ cm} / h = 4 \text{ cm}$) $2.85 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ an Carboxylgruppen zur koordinativen Vernetzung vorhanden. Die Gelkörper werden für die Quellungsversuche zusammen mit 100 mL Reinstwasser an Luft bei Raumtemperatur gerührt. Durch allmähliche Lösung von Kohlendioxid aus der Luft (Löslichkeit bei 25°C: 1,5 g/L [68]) werden $3.41 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ freie Protonen gebildet (Protopolysegrad siehe Hägg-Diagramm für Kohlensäure im Anhang). Dieser Überschuss an Protonen reicht aus, um die Ca^{2+} -Ionen der koordinativen Vernetzung zu verdrängen. Bei 1 Gew.% Alginatanteil stehen $7.13 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ an Carboxylgruppen für die koordinative Vernetzung zur Verfügung und der Anteil an durch gelöstes Kohlenstoffdioxid gebildeten Protonen reicht nicht mehr aus, die Vernetzung bis zu einer Auflösung zu schwächen. Es findet eine stattdessen eine Gewichtszunahme statt, da mehr Wasser in die Struktur aufgenommen werden kann als ursprünglich vorhanden, bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Dieser Effekt ist bei noch größeren Alginatanteilen nicht zu beobachten, da der höhere Vernetzungsgrad einer Einlagerung von Wasser entgegenwirkt. So zeigen die Gele mit 1,6 Gew.% Alginat kaum Gewichtszuwachs.

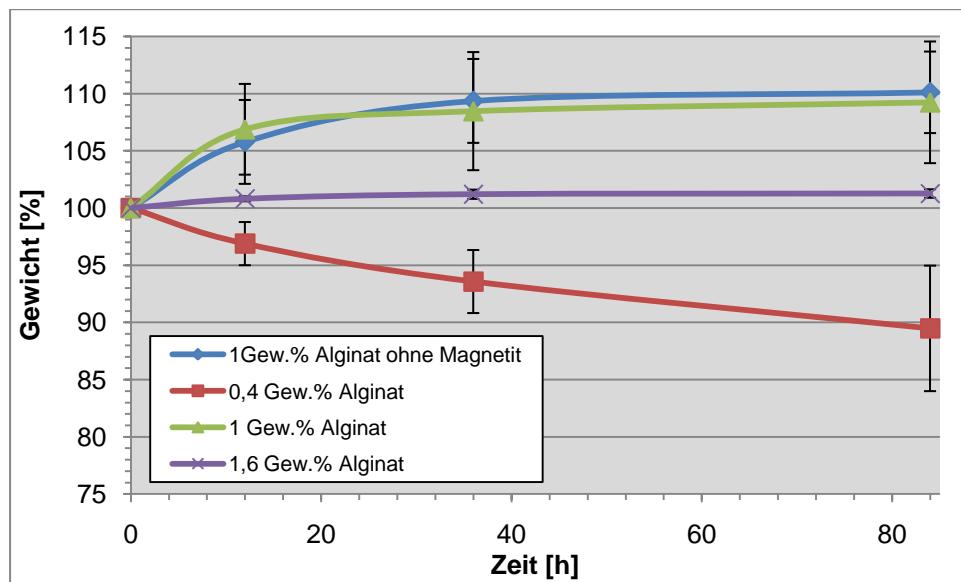


Abbildung 53: Ergebnisse der Quellversuche von Alginat-Magnetit-Gelen

Wasserdurchlässigkeit

Das Vorgehen bei den Messungen der Wasserdurchlässigkeit der GM-Gele wird im Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt. Die Durchlässigkeit von Wasser durch Alginatgele ohne Magnetit ist weitgehend unabhängig von den Gelatorkonzentrationen. Bei 0,4Gew.% Alginat war die Messung nicht möglich, da die Gelkörper durch den Wasserdruck der Messapparatur zerstört wurden. Bei 1Gew.% und 1,6 Gew.% Alginat zeigt sich ein Anstieg der Permeabilität mit steigendem Magnetitanteil. Ab 10Gew.% Magnetitanteilen erhöht sich der Fluss durch die Gelkörper um ca. 60%. Bei höheren Magnetitanteilen binden immer mehr freie Carboxylgruppen an das vorhandene Magnetit und stehen daher nicht mehr für eine Vernetzung zur Verfügung. Mit sinkendem Vernetzungsgrad steigt die Durchlässigkeit durch größere Poren (Vergleiche auch Ergebnisse der Fließgrenzen-Charakterisierung und der komplexen E-Module).

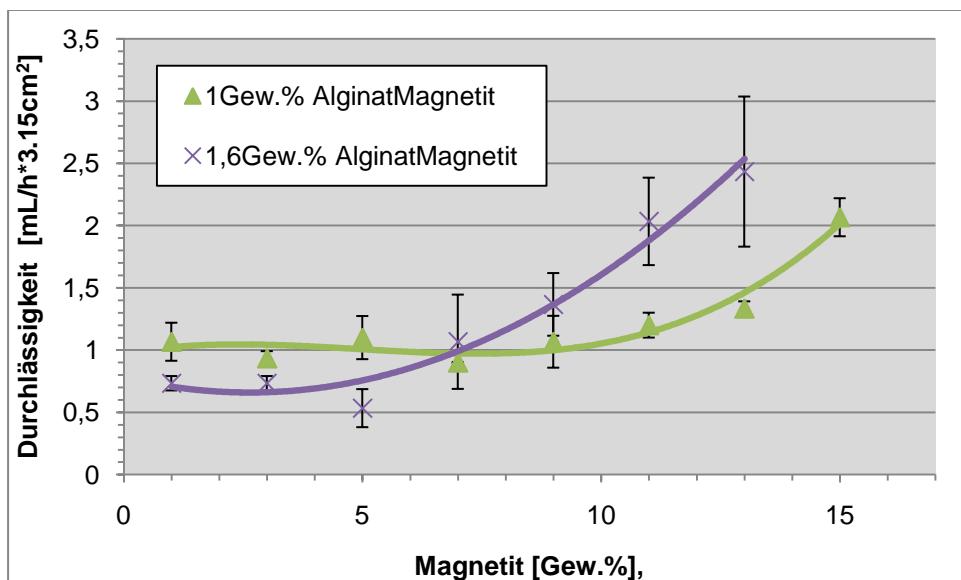


Abbildung 54: Durchlässigkeit von Wasser durch AM-Gelen

5.1.2.2. Magnetische Eigenschaften

Magnetische Sättigung

Die Messung der magnetischen Eigenschaften der AM-Gele erfolgte im Magnetometer. Wie anhand der Ergebnisse der AGM-Messung aus Abbildung 55 erkennbar ist, liegen die magnetischen Sättigungen der AM-Gele meist knapp über den theoretischen Werten der angestrebten Magnetitbeladung. Bei der Probenvorbereitung für diese Messung verdunstet Wasser oder wird unbeabsichtigt aus den Gelkörpern gepresst. Die Probenentnahme an verschiedenen Stellen der AM-Gele und die Fehler unter 5% bis zu einem Anteil von 11Gew.% Magnetit zeigen eine homogene Verteilung des Magnetits in den Gelen an. Ab einem Anteil von 13Gew.% Magnetit erhöht sich der Fehler bedingt durch erschwerte Homogenisierung und Clusterbildung von Alginat in der höherviskosen Magnetit-Wasser-Suspension.

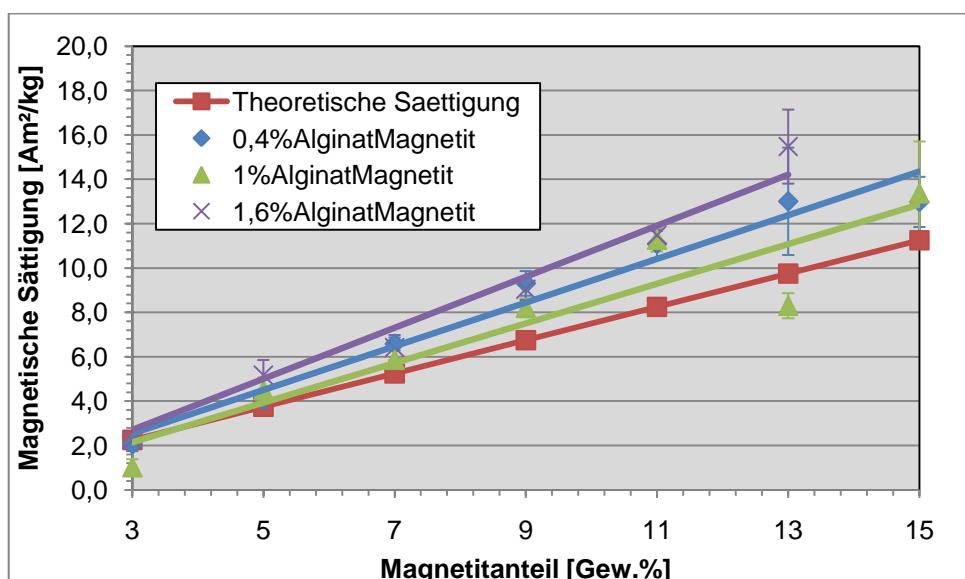


Abbildung 55: Auftragung der magnetischen Sättigung von AM-Gele im Vergleich zu Sättigungen reiner Magnetitanteile

Simulation der Deformation in einem externen Magnetfeld

Aus den ermittelten Werten für E-Modul, Poissonzahl und magnetische Sättigung ließen sich Voraussagen über die Deformation von AM-Gelen in externen Magnetfeldern ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 dargestellt. Die berechneten Deformationen sind nicht größer als die Elastgrenzen und müssen daher im Folgenden nicht berücksichtigt werden.

Die berechneten Deformationen von AM-Gelen im Magnetfeld zeigen ein Maximum bei einem Anteil von 9Gew.% Magnetit und 1Gew.% Alginat. An diesem Punkt wird eine maximale elastische Deformation von 3,3% der Gesamtgröße vorausgesagt. Die Deformation steigt mit zunehmendem Magnetitgehalt bis zum Maximum an.

Nach diesem Höchstwert sinkt sie wegen des Überschreitens der Elastgrenze wieder.

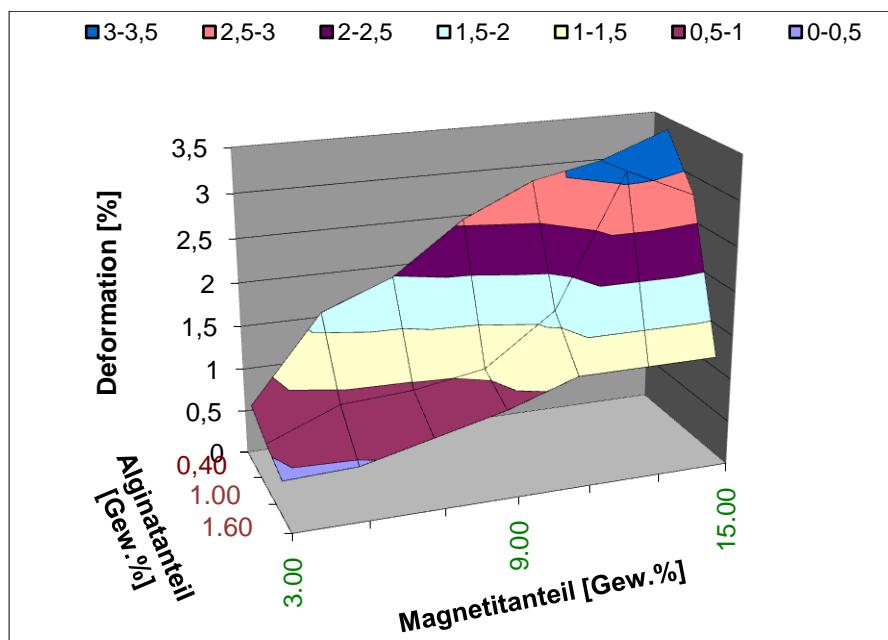


Abbildung 56: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von AM-Gelen

5.1.2.3. Stabilität

Fließgrenze

Die Fließgrenze bzw. die Torsionsstabilität wurde durch Oszillationsmessungen ermittelt. Die Ergebnisse für AM-Gele sind in Abbildung 57 dargestellt. Die Fließgrenze von AM-Gelen nimmt schon bei kleinen Magnetitzugaben stark ab und bleibt bereits nach 5Gew.% Magnetit mit leichten Schwankungen auf einem Minimum. Die Werte der Fließgrenzen bei höheren Alginatanteilen sind größer als bei kleineren Anteilen. Während ein AM-Gel mit 1Gew.% Magnetit eine Torsion von über 200% zulässt, ohne seinen Strukturzusammenhang zu verlieren, so ist dies bei einem Gelkörper mit 5Gew.% Magnetit nur noch bis unter 100% möglich. Das Minimum bei 15Gew.% Magnetit liegt unter 30% Torsion.

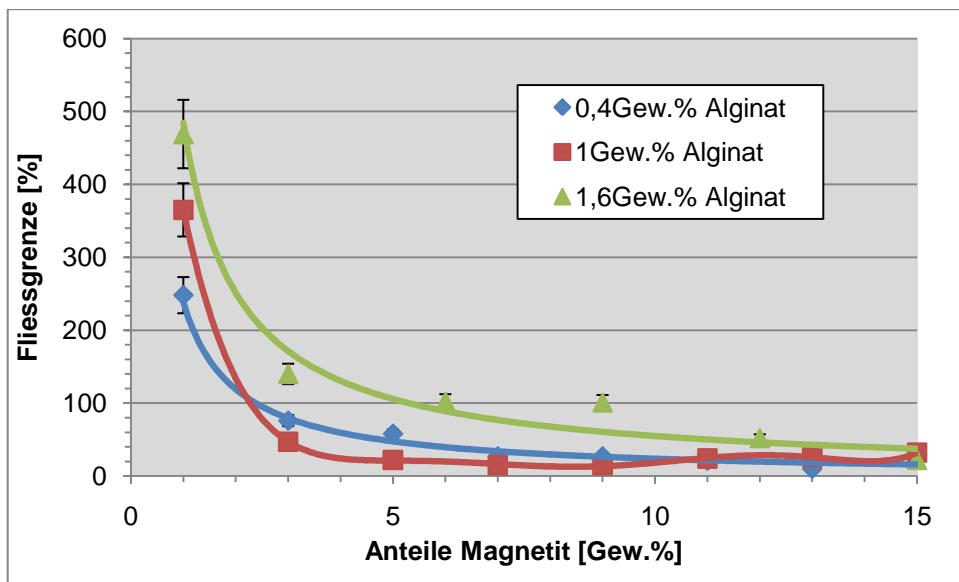


Abbildung 57: Auftragung der Fließgrenzen von AM-Gelen über dem Magnetitanteil

Bruchgrenzen

Bruchgrenzen wurden bei AM-Gelen im möglichen Messbereich (Druck bis 127 kPa) nicht festgestellt. Bei hohen Belastungen konnte nur ein Wasseraustritt aus den Körpern beobachtet werden, so dass sich eine trockene Scheibe bildete.

Säurestabilität

Die Messungen der Säure- und Lagerstabilitäten wurden gemäß Abschnitt 4.3.4.2 und Abschnitt 4.3.4.1 durchgeführt. In Abbildung 58 sind die Ergebnisse der Säurestabilitätstests der AM-Gele grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die Gele nach den ersten zwei Stunden schon 60% bis 90% ihrer Gesamt magnetisierung verlieren. Nach sechs Stunden ist die magnetische Sättigung aller AM-Gele unter 1% des ursprünglichen Wertes gesunken. Proben mit weniger Magnetit zeigen hierbei eine schwächere Abnahme als Gele mit höheren Magnetitanteilen. Dies ist erneut ein Beweis für die Destabilisierung von AM-Gelen durch Magnetit und ist durch die größere Durchlässigkeit zu erklären.

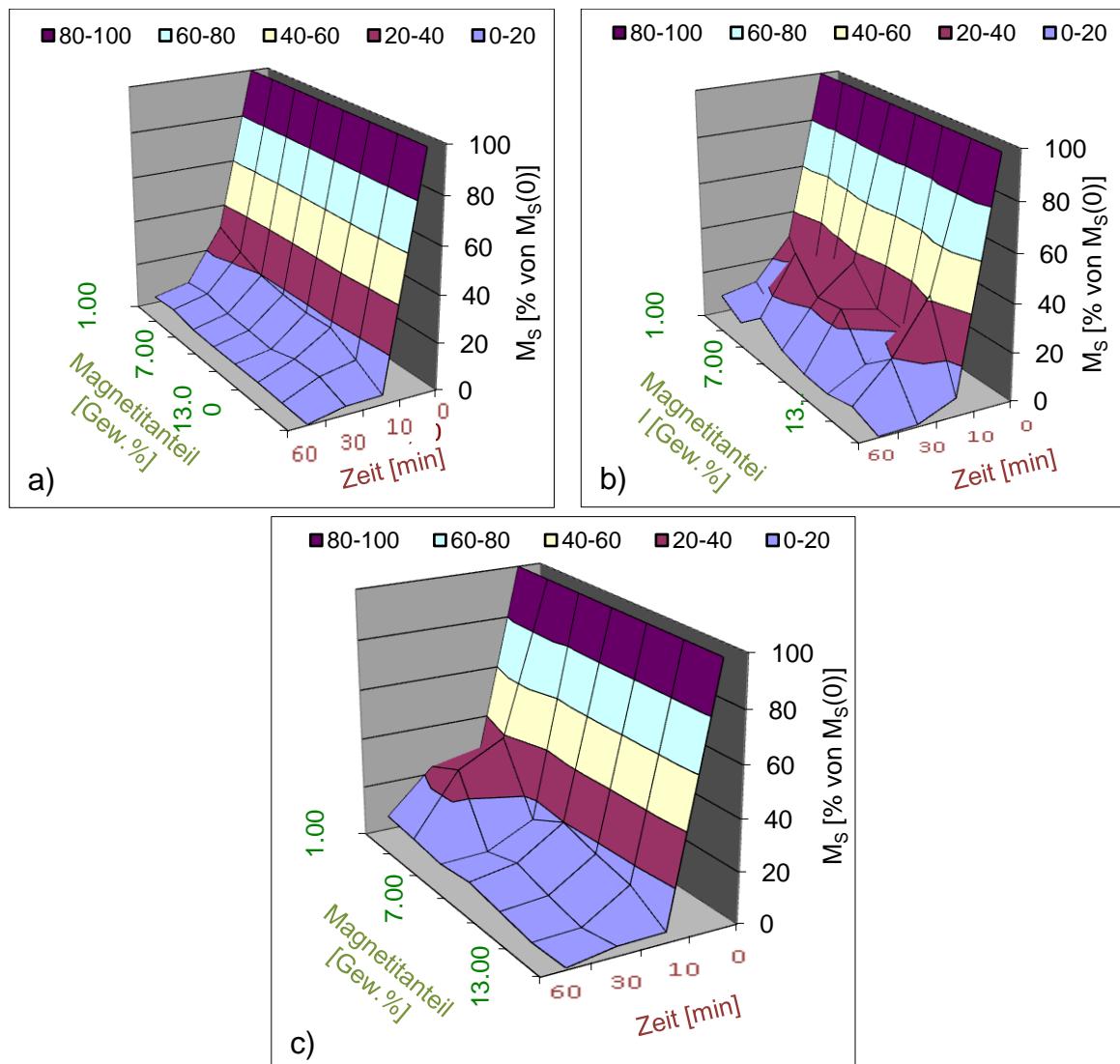


Abbildung 58: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen AM-Gele im Säurebad (a: 0,4Gew.% Alginat; b: 1Gew.% Alginat; c: 1,6Gew.% Alginat)

Lagerstabilität

Bei der Messung der Lagerstabilität der AM-Gele wird optisch eine geringe Auswaschung von Magnetit aus den Gelen festgestellt. Die Gele mit 1Gew.% und 1,6Gew.% Alginat zeigen ansonsten über den gesamten Zeitraum keine Beeinträchtigungen. AM-Gele aus 0,4Gew.% Alginatanteil lösen sich schon nach kurzer Zeit auf.

5.1.3. Synthese von Poly(N-Isopropylacrylamid)(pNIPAM)-Gelen

Poly(N-Isopropylacrylamid) (pNIPAM) ist ein thermoresponsives Polymer, das aus N-Isopropylacrylamid-Monomereinheiten (NIPAM, Abbildung 21) besteht [18]. Unter der sogenannten ‚lower critical solution temperature‘ (engl. für: ‚niedrigste kritische Lösungstemperatur‘, LCST) ist pNIPAM stark hydrophil und bildet bei genügend hohem Polymeranteil in Wasser einen Schleim [57], im vernetzten Zustand ein Gel. Oberhalb der LCST ist die gestreckte und hydrophile Anordnung der Monomereinheiten nicht mehr der stabilste Zustand, sondern die kollabierte verknäuelte Form der Seitenketten. In dieser schirmen sich die hydrophilen Gruppen nach außen hin ab und das Polymer verhält sich hydrophob. Durch Copolymeren, bzw. Comonomeren, kann die LCST, die bei reinem pNIPAM bei 32°C liegt, verschoben werden und somit für und an verschiedene Anwendungen angepasst werden [57].

pNIPAM wird in zunehmendem Masse in Industrie, Life-Science und Forschung eingesetzt (siehe Abbildung 22, [57]). Hierbei kommt besonders der medizinischen Forschung zu Gute, dass die LCST von pNIPAM nahe der Körpertemperatur von Säugetieren liegt und somit gut geeignet ist, als schonendes und temperaturbasiertes Trennverfahren für Biomoleküle oder als Drug-Delivery-System angewendet zu werden.

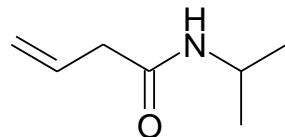


Abbildung 59: Isopropylacrylamid

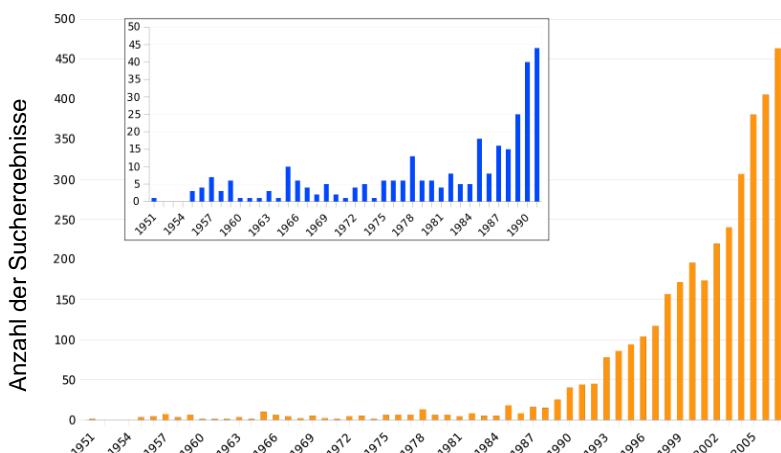


Abbildung 60: Anzahl der ISI-bezogenen Veröffentlichungen zum Thema pNIPAM pro Jahr

pNIPAM-Gele werden meist über die kovalente Vernetzung von NIPAM-Oligomeren mittels N,N'-Methylen-bis-Acrylamid (BIS) über radikalische Polymerisation hergestellt (siehe auch Synthese Abschnitt 5.2.3.1). Hierbei werden die verwendeten Monomere, eventuelle Zusätze, Lösungsmittel und der Vernetzer in einen geeigneten Reaktor verbracht und mittels eines Radikalstarters eine radikalische Polymerisation gestartet [17].

5.1.3.1. Synthese von pNIPAM-Gelen

Für die Synthese wurden die erforderlichen Massen an NIPAM und Wasser nach Gleichung 28 und Gleichung 30 berechnet. Zu diesen Massen wurde ein Hundertstel der Masse von NIPAM an BIS hinzugegeben und gelöst. Sobald keine Feststoffe mehr vorhanden waren, wurden 0,25 g $K_2S_2O_8$ (Kaliumpersulfat, KPSO) als Radikalstarter hinzugegeben. Die so vorbereiteten Lösungen wurden in die für die Messung vorgesehenen PVC-Formen gefüllt und durch Zugabe eines Tropfens 1-molarer TPES Lösung wurde die Polymerisation gestartet. Bis zur abgeschlossenen Polymerisation wurden die Formen bei 4°C im Kühlschrank abgedeckt gelagert.

pNIPAM-Magnetit-Gele (NM-Gele) bilden jedoch, unabhängig von der verwendeten Magnetitkonzentration, nur Schleime und keine vollständigen Gele. Um den Grund ausbleibender Gelbildung herauszufinden, wurden die NIPAM-Lösungen mit jeweils 1% der Gesamtmasse an Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat, Eisen(III)chlorid und Eisenspäne versetzt. Die NIPAM-Lösungen mit elementarem Eisen glichen normal, die Proben mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen zeigten keine Gel-, sondern nur eine Schleimbildung. Eisen-Salze und Komplexe sind als Katalysator für radikalische Polymerisationen bekannt [56] und durch die Katalyse der Polymerisation kommt es zu lokalen hohen Radikalkonzentrationen und damit vermehrten Kettenabbruchreaktionen. Dadurch werden nur pNIPAM-Polymere mit geringen Kettenlängen erreicht, die nicht in der Lage sind, stabile Gelkörper zu bilden.

Um dennoch NM-Gele herzustellen, wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt: zum einen ein nachträglicher Eintrag von Magnetitnanokristallen, die die pNIPAM-Gele durch Kollabieren und Quellen in einer Magnetitsuspension unter Ausnutzung der kritischen und temperaturabhängigen Kollabierung magnetisierbar macht (engl. „lower critical solution temperature“, LCST); zum anderen die Abschirmung der katalytisch wirkenden Fe^{3+} -Ionen auf der Magnetitoberfläche durch eine Überschichtung mit Siliziumdioxid (Silan Coating, siehe Abschnitt 5.1.3).

5.1.3.2. Einbetten magnetischer Nanopartikel in pNIPAM-Gele

Eine nachträgliche Magnetisierung von pNIPAM-Gelen fand über die Synthese von puren Gelen statt, die in eine Magnetitsuspension mit gewünschter Massenkonzentration überführt wurden. Hierbei gibt es zwei Varianten: die Ausnutzung des Kollabierens von pNIPAM oder die Beladung mit Magnetit durch reine Diffusion unterhalb der LCST.

Bei Ausnutzung der LCST zeigen größere Gelstrukturen ($> 0,5$ cm im Durchmesser) beim Kollabieren starke Strukturschwächen und brechen auseinander. Daher kommen für diese Variante nur kleinere Strukturen in Betracht.

Die zweite Variante zeigt eine starke Inhomogenität der Verteilung des Magnetits. Auch nach einer Woche in der Suspension unter Rühren ist es nicht möglich, eine einheitliche Magnetitverteilung zu realisieren.

Magnetische Sättigungen

Wie aus Abbildung 61 zu entnehmen, ist durch die nachträgliche Magnetisierung ohne Ausnutzung der LCST keine einheitliche Magnetisierung zu erreichen. Bei Strukturen mit größeren Durchmessern sind im Inneren der Gelkörper auch nach einer Woche kaum Magnetitkristalle vorhanden. Durch das komplete Kollabieren der Gelstrukturen und das darauffolgende „Aufsaugen“ der Magnetitsuspension ist es möglich, eine beinahe konstante Magnetisierung der Gelkörper zu erreichen, jedoch nur bei Partikeln mit Durchmessern kleiner als 0,5 cm.

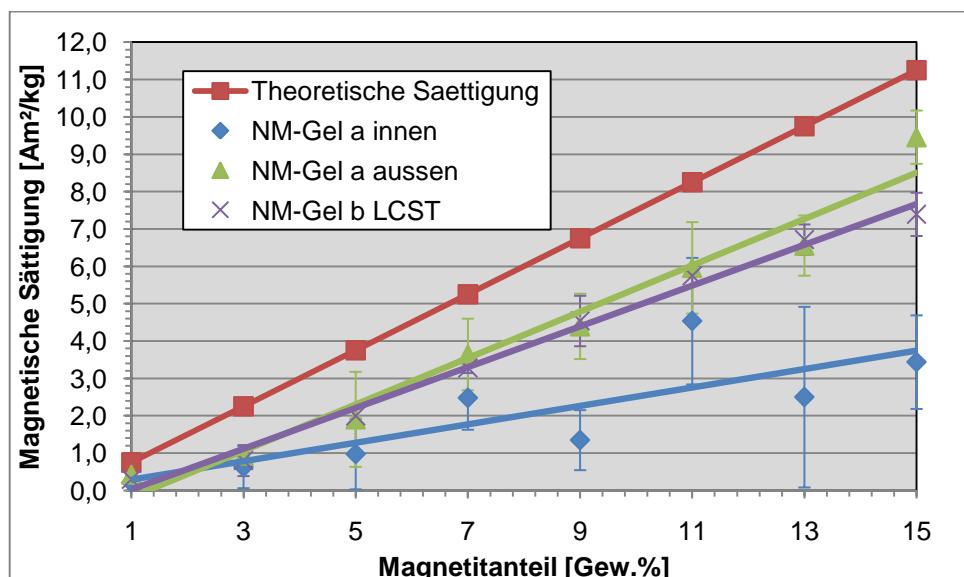


Abbildung 61: Magnetische Sättigungen der NM-Gele mittels nachträglicher Magnetisierung (a: Einbettung magnetischer Komponenten durch Lagerung in einer Suspension von Magnetit-Nanopartikeln; b: Einbetten durch Schrumpfung-Quellungs-Prozessen unter Ausnutzung der LCST)

Elastizitätsmodule

Unter diesen Voraussetzungen ist es nur möglich, die E-Module der reinen NIPAM-Gele mit angenommener Poissonzahl von 0,5 und die Verlustfaktoren der reinen Gele zu vermessen. Die komplexen E-Module der reinen pNIPAM-Gele (Abbildung 62) sinken zunächst mit steigendem Gelatoranteil, bis sie ab 13Gew.% wieder steigen. Die kovalente (Vernetzer: Monomer = 1:100) Vernetzung der Monomere bewirkt ein sehr homogenes Gelnetzwerk, das keine Gelatorcluster aufweist. Auch

größere Gelatorkonzentrationen bewirken keine Änderung dieser Anordnung und daher keinen Unterschied im Wert des komplexen E-Moduls.

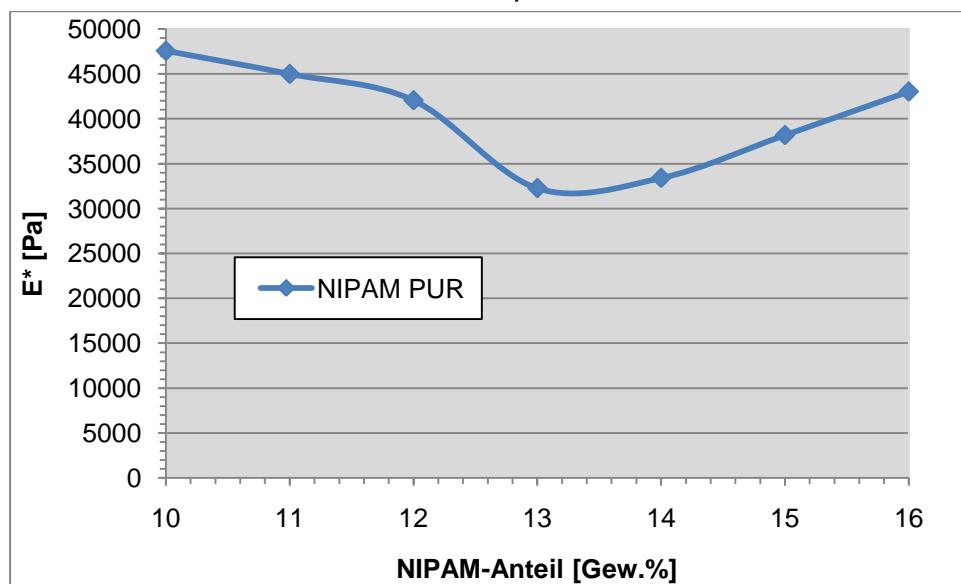


Abbildung 62: Komplexe E-Module der reinen NIPAM-Gele

Verlustfaktoren

Die Verlustfaktoren der reinen pNIPAM-Gele (Abbildung 63) zeigen einen annähernd konstanten Verlauf mit einer geringen Zunahme bei 13Gew.% NIPAM.

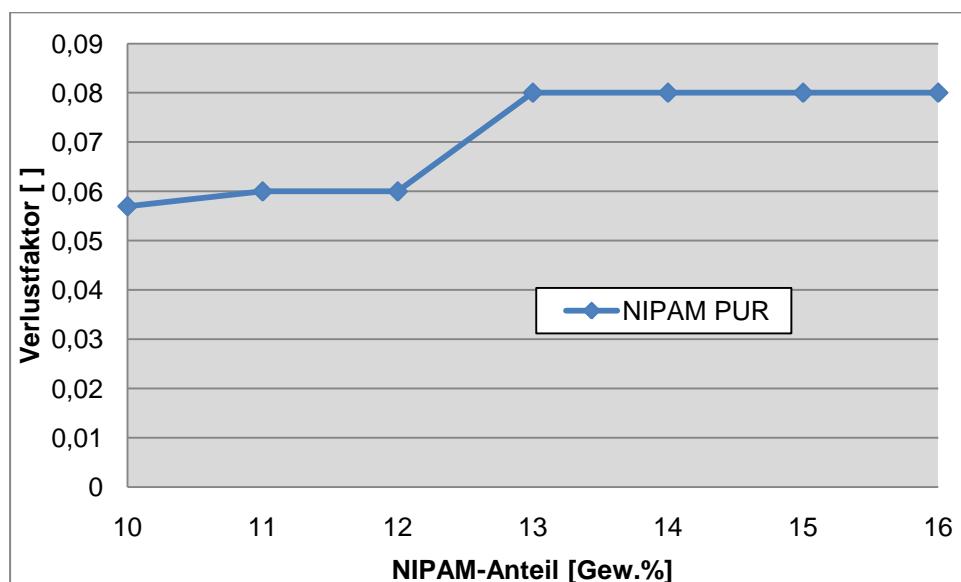


Abbildung 63: Verlustfaktoren der reinen NIPAM-Gele verschiedener Gelatorkanteile

5.3.2.1.2. NM-Gele mit silangecoateten Magnetit

Um die Probleme der Fe-Ionen-Katalyse zu vermeiden, wurde bei der Synthese von NM-Gelen keine reine Magnetitsuspension eingesetzt, sondern eine wässrige Suspension aus silangecoatetem Magnetit nach Abschnitt 5.1.3.. Die Messungen der Gelparameter nach der Synthese zeigten bei keinem der Ansätze einen Gel-

charakter. Auch durch das Silancoating lassen sich nicht alle Eisenionen komplett nach außen hin abschirmen.

5.2. Vergleich und Bewertung der Testsysteme

Ein Vergleich der komplexen E-Module der NM-Gele mit denen schwachmagnetischer GM- und AM-Gele zeigt, dass NM-Gele höhere E^* -Werte aufweisen. Obwohl eine Vermessung auf Grund der Größe der höhermagnetischen NM-Gele nicht möglich war, ist mit Sicherheit davon auszugehen, dass eine Einbettung von Magnetit-Nanopartikeln die Gele weiter versteift, d. h. die komplexen Elastizitätsmodule nochmals deutlich erhöht. In Verbindung mit der geringeren erzielbaren Magnetisierung der NM-Gele lässt sich daher nur eine sehr geringe magnetische Deformierbarkeit vorhersagen. Die NM-Gele erscheinen daher für einen deformationsbezogenen Einsatz, z. B. bei magnetisch schaltbaren Ventilsystemen, wenig geeignet und wurden daher im Rahmen der Arbeit nicht weiter untersucht.

Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wird in diesem Abschnitt nur auf die Wertebereiche der Ergebnisse Bezug genommen.

5.2.1. Ergebnisse der rheometrischen Messungen

Poissonzahlen

Abbildung 64 zeigt den Vergleich der Poissonzahlen der GM- und AM-Gele. Die Werte beider Gelarten liegen nahe dem angestrebten Wert von $\nu = 0,5$. Die Poissonzahlen der GM-Gele sind weiter gestreut und erreichen bei hohen Magnetitanteilen Werte unter 0,35. Der große Einfluss der Magnetiteinlagerung führt insbesondere bei Gelatine zu einem großen Fehler und damit geringerer Reproduzierbarkeit.

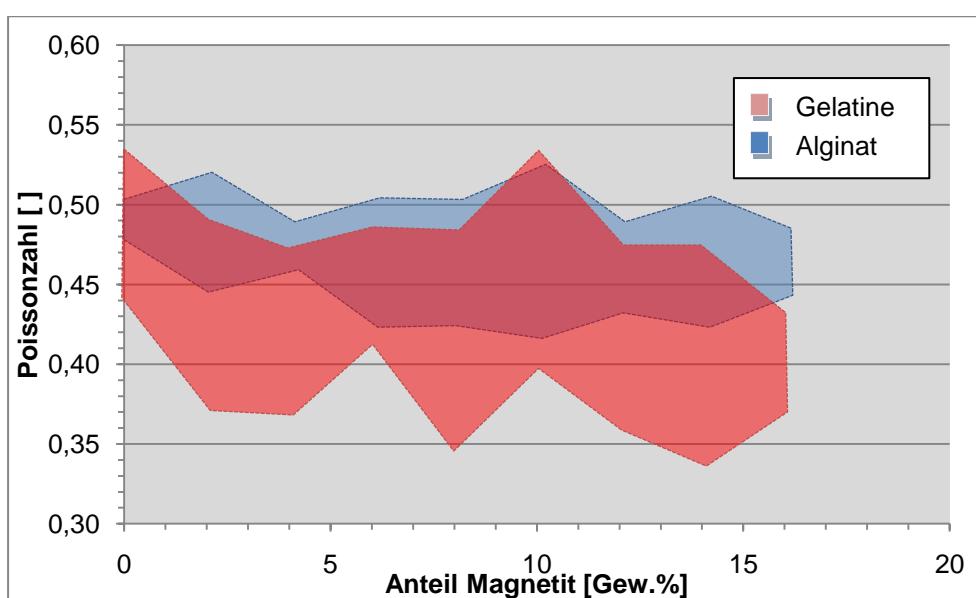


Abbildung 64: Vergleich der Poissonzahlen von GM- (rot) und AM-Gelen (blau)

Verlustfaktoren

Die Verlustfaktoren der GM-Gele sind unabhängig vom Magnetitanteil deutlich geringer als die der AM-Gele. Die geringeren Werte der GM-Gele in Abbildung 65 werden durch elastischere Gelstrukturen bedingt. Dies wird bestätigt durch den Vergleich der Elastgrenzen in Abbildung 67. Die Tendenz, dass ein steigender Magnetitanteil zu einem steigenden Verlustfaktor führt, ist für GM-Gele erkennbar.

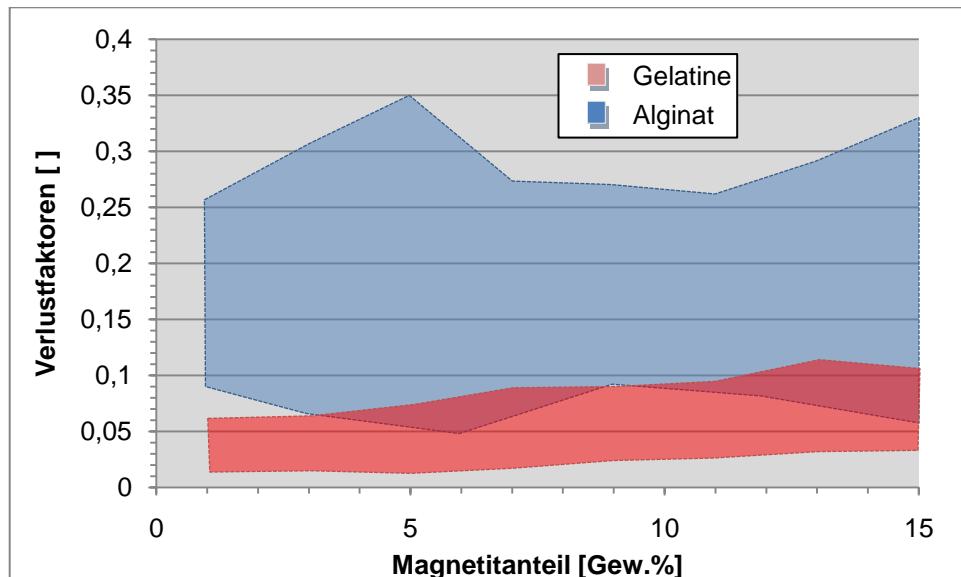


Abbildung 65: Vergleich der Verlustfaktoren von GM- (rot) und AM-Gelen (blau)

Elastizitätsmodule

Die Werte der komplexen E-Module der GM-Gele weisen im Vergleich zu den AM-Gelen (Abbildung 66) eine engere Verteilung und niedrigere Werte auf. Im Bereich unter 13 Gew.% Magnetit erreichen GM-Gele komplexe E-Module unter 20 kPa. Eine mögliche Ursache für den stärkeren Einfluss des Magnetitanteils im Falle der AM-Gele ist, dass die Carbonsäuregruppen der Alginatgele in der Lage sind, koordinativ an die Oberfläche des Magnetits zu binden (siehe auch Abschnitt 5.1.2). Dadurch wird die Flexibilität des Gelnetzwerkes zusätzlich eingeschränkt. Durch die vorwiegende Einlagerung des Magnetits in die Poren der GM Gele kann sich das Magnetit verteilen. Durch diese Verteilung und freie Beweglichkeit wirkt sich der Feststoffcharakter des Magnetits erst bei höheren Magnetitanteilen auf den komplexen E-Modul aus.

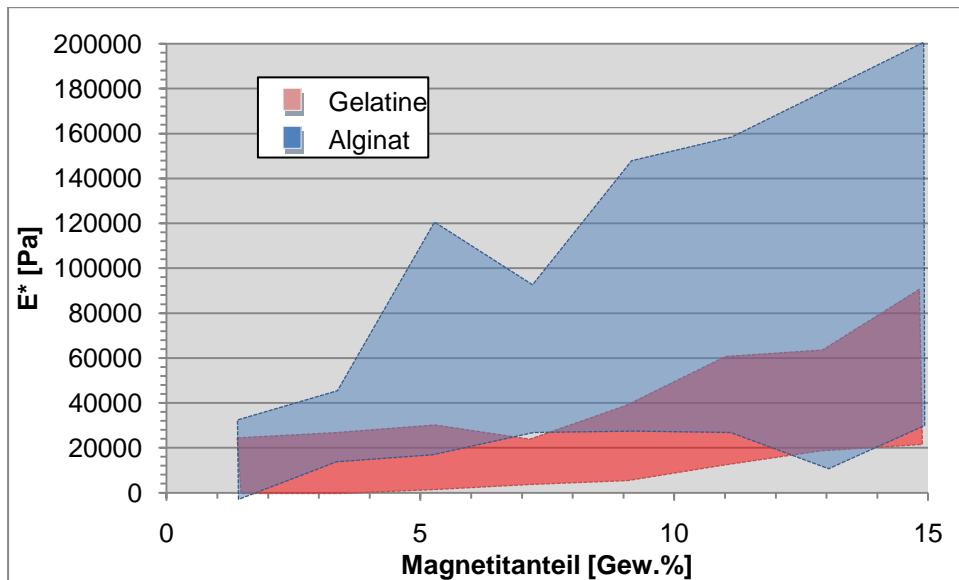


Abbildung 66: Vergleich der komplexen E-Module der GM- (rot) und AM-Gele (blau)

Elastizitätsgrenzen

Bei GM-Gelen können höhere elastische Deformationen erreicht werden (Abbildung 67), wobei dies nur mit höheren Gelatineanteilen möglich ist, die wiederum das Gel versteifen. AM-Gele weisen eine geringere Verteilung der Elastgrenzwerte auf. Vergleicht man die Elastgrenzen der magnetithaltigen Gele mit den geringsten Gelatoranteilen, so sind die AM-Gele stärker elastisch zu deformieren.

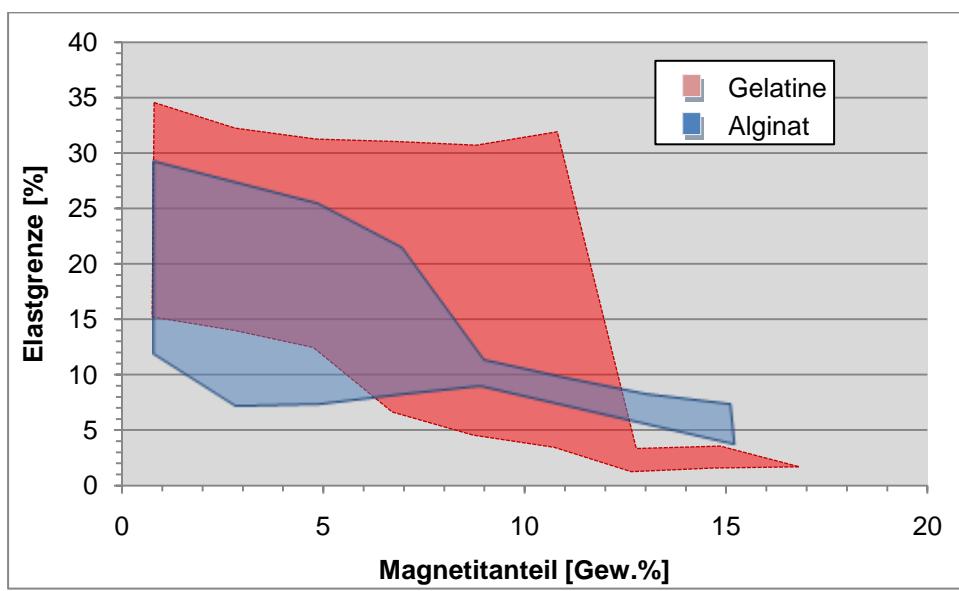


Abbildung 67: Vergleich der Elastgrenzen der GM- (rot) und AM-Gele (blau)

Wasserdurchlässigkeit

Unter gleichen Bedingungen ist die Wasserdurchlässigkeit durch die GM-Gele geringer als durch AM-Gele (siehe Abbildung 68). Bei GM-Gelen kann es zu einer Auflösung von Gelatine und dadurch einer Erhöhung der Viskosität an der Wasser-

Gel-Grenze in den Poren kommen, wodurch der Durchfluss behindert wird. Andererseits kommt es bei AM-Gelen durch die Anlagerung des Magnetits an die Polymerketten zu einer Destabilisierung des Gelnetzwerkes und dadurch zu einem erhöhten Fluss bei steigendem Magnetitanteil.

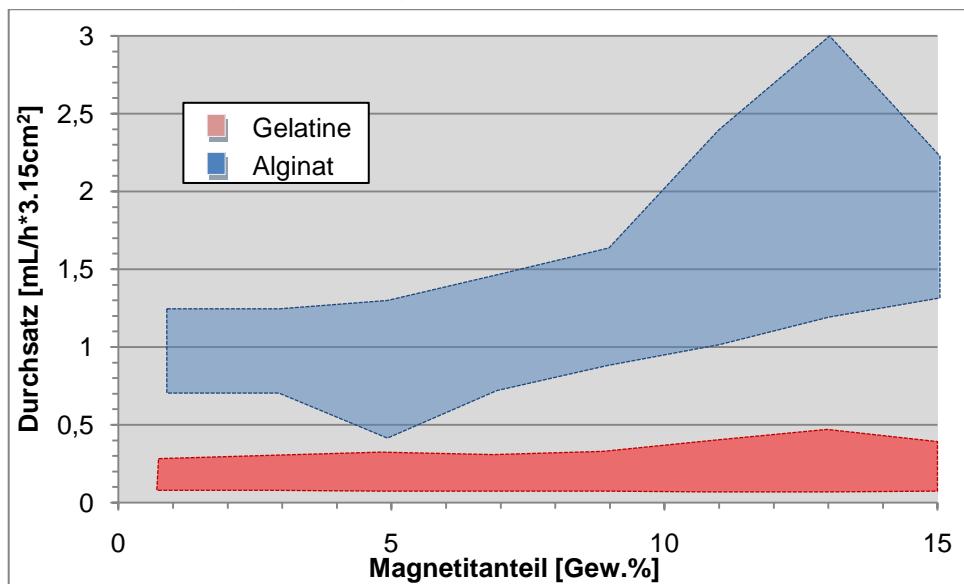


Abbildung 68: Vergleich der Wasserdurchlässigkeit durch die GM- (rot) und AM-Gele (blau)

5.2.2. Magnetische Eigenschaften

Magnetische Sättigung

Die Bereiche der magnetischen Sättigungen der beiden Geltypen überlappen sich fast vollständig (siehe Abbildung 69). Die AM-Gele weisen hierbei die geringere Streuung auf. Da keine signifikante Unterschreitung der errechneten Sättigung reiner Magnetitanteile auftritt, wird davon ausgegangen, dass mindestens die angestrebte magnetische Sättigung bei allen hergestellten GM- und AM-Gelen erreicht wird.

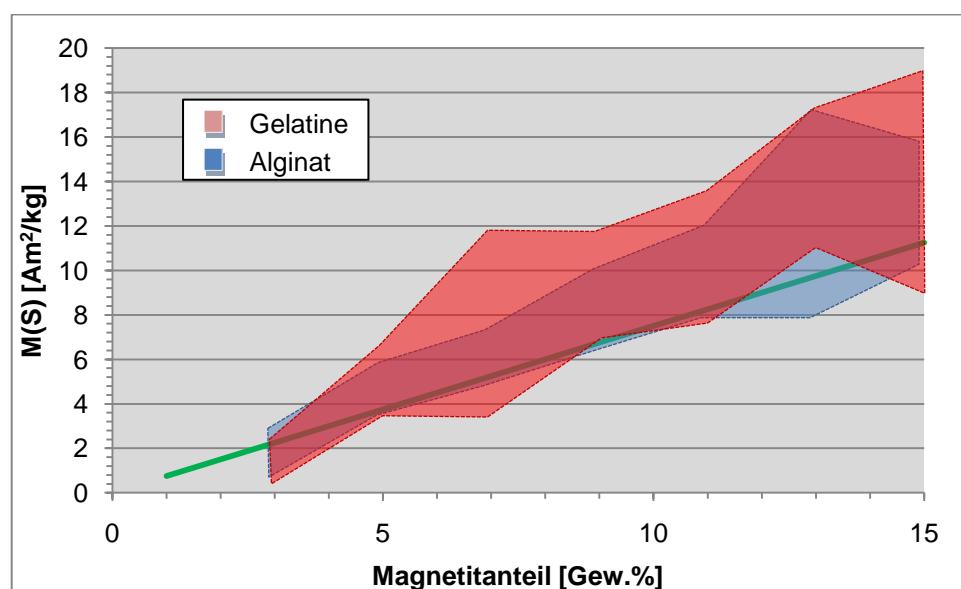


Abbildung 69: Magnetische Sättigungen der GM- (rot) und AM-Gele (blau) im Vergleich

Simulation der Deformation in einem externen Magnetfeld

Der Vergleich der maximal möglichen elastischen Deformationen aus der Simulation in Abbildung 70 zeigt, dass sich mit GM-Gelen höhere Deformationen erreichen lassen. Mit diesen Gelen können Deformationen bis 7% der Gesamtgröße im Magnetfeld erreicht werden. Die GM-Gele weisen wegen der niedrigeren komplexen E-Module höhere Deformationen auf, die durch die Elastogrenzen jedoch nach 9Gew.% Magnetit nicht weiter gesteigert werden können. Diese müssen jedoch eingehalten werden, um vollständige Rückstellungen nach Deformationen zu gewährleisten.

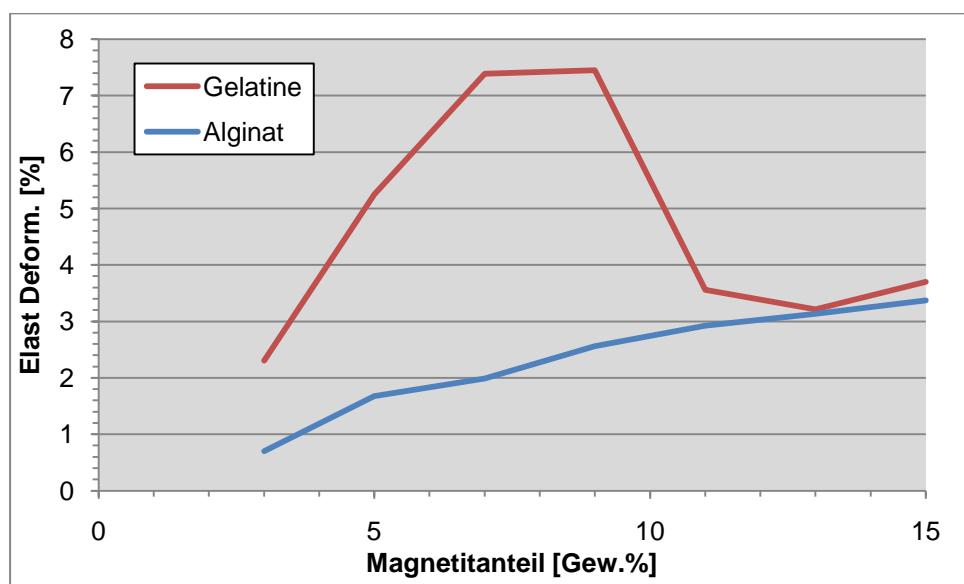


Abbildung 70: Vergleich der höchsten elastischen Deformationen der GM- (rot) und AM-Gele (blau)

5.2.3. Stabilität

Fließgrenzen

Auf die GM-Gele ließen sich größere Torsionskräfte aufbringen, ohne die Gelstruktur zu zerstören, wie die höheren Fließgrenzen in Abbildung 71 zeigen. GM-Gele wiesen bis 10Gew.% Magnetit zum größten Teil Fließgrenzen von über 100% Torsionsdeformation auf, während AM-Gele schon bei 3Gew.% bis 5Gew.% unter diesem Wert lagen.

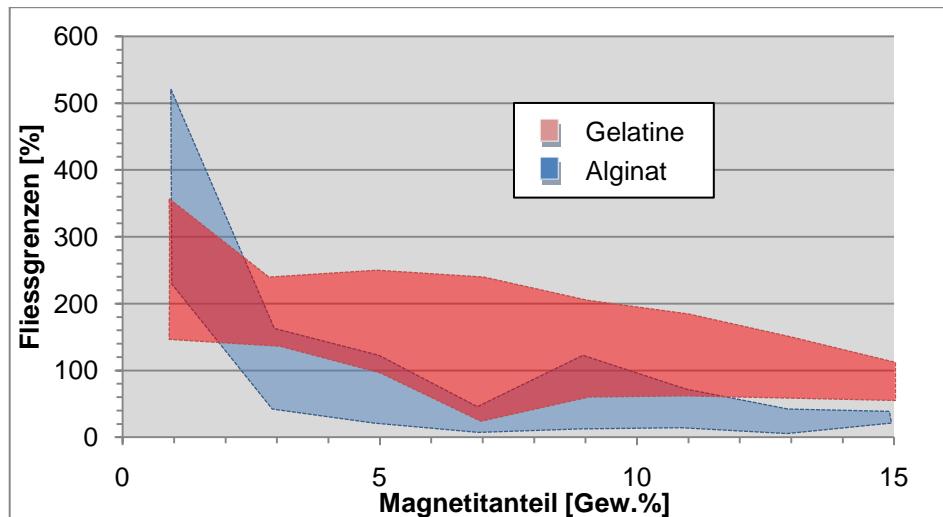


Abbildung 71: Vergleich der Fließgrenzen der GM- (rot) und AM-Gele (blau)

Säurestabilität

Die Säurestabilität der GM-Gele ist im Mittel höher als die der AM-Gele (Abbildung 72). Beide Arten verlieren jedoch in Säure innerhalb der ersten zwei Stunden mehr als 50% ihrer magnetischen Sättigung.

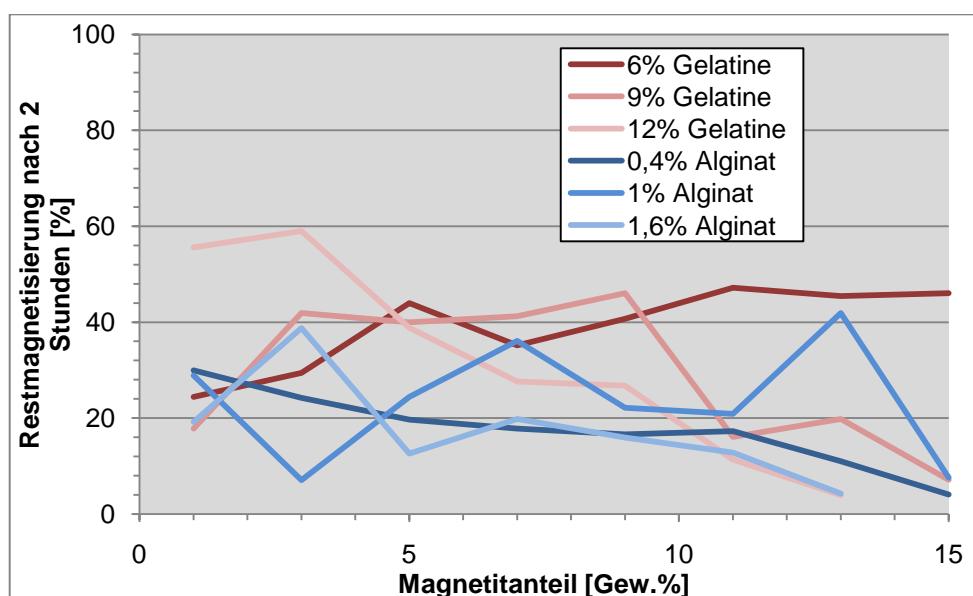


Abbildung 72: Vergleich der Säurestabilitäten der GM- (rot) und AM-Gele (blau) nach 2 Stunden im Säurebad

5.2.4. Schlussfolgerung

Die Testsysteme wurden bewusst so gewählt, dass sie Aussagen über die Eignung einer Gruppe von Gelen erlauben (vergleiche Abschnitt 3.2). GM-Gele repräsentieren Wasserstoffbrückenbindungen als Vernetzer, AM-Gele koordinative Bindungen und NM-Gele kovalent vernetzte Polymere aus Monomeren.

Alle ausgewählten Testsysteme der vorherigen Abschnitte haben jeweils zu einem magnetisierbaren Gel geführt. Während die Herstellung bei GM- und AM-Gelen durch das Hinzufügen der magnetischen Komponente vor der Gelbildung möglich ist, können NM-Gele nur nachträglich damit versehen werden. Bedingt durch diese Herstellungsweise sind die mittleren magnetischen Sättigungen der NM-Gele zwischen 55% bis 85% geringer als die mittleren Werte der anderen Gele (Abbildung 61 und Abbildung 69). Weiterhin sind die Werte der komplexen E-Module der reinen NIPAM-Gele höher als die der reinen Gelatine- und Alginat-Gele (Abbildung 35, Abbildung 50 und Abbildung 62) und es kann davon ausgegangen werden, dass analog zu den anderen Testsystemen durch den Magnetitanteil die Werte der komplexen E-Module ansteigen.

Die GM- und AM-Gele weisen in den wichtigen Eigenschaften jeweils Vor- und Nachteile hinsichtlich einer deformationsbezogenen Anwendung auf. GM-Gele haben geringere Verlustfaktoren (Abbildung 65), komplexe E-Module (Abbildung 66), dadurch bedingt größeren Bereich reversibler Deformationen im Magnetfeld (Abbildung 70). Die Wasserdurchlässigkeit durch die Gelkörper (Abbildung 68), höhere Fließgrenzen (Abbildung 71), magnetische Sättigungen (Abbildung 69) sowie bessere Säurestabilitäten (Abbildung 72). AM-Gele besitzen höhere Elastgrenzen bei geringeren Gelatoranteilen (Abbildung 67, Abbildung 37 und Abbildung 52) und zeigen keine Auflösung im Langzeitversuch, bzw. bei den Quellungsversuchen (Abbildung 38 und Abbildung 53).

Die Auflösung von Gelatinegelen in Wasser (Abbildung 38) und von Alginatgelen in wässrigen Lösungen einwertiger Metallkationen (Abschnitte 5.1.2.1 und 5.1.2.3) sowie die mangelnde Stabilität von Gelatinegelen bei Raumtemperatur (Abbildung 32) sind jedoch jeweils Kriterien, die den Einsatz bei Applikationen in wässrigen Lösungen erschweren. Kovalent vernetzte Gele werden zu stark durch die Anwesenheit von Magnetit (respektive Eisenionen) beeinflusst und sind insbesondere auf Grund der zu erwartenden geringen Verformung nicht geeignet.

Im Vergleich zwischen Gelen mit koordinativer Vernetzung und Gelen mit Vernetzung mittels Wasserstoffbrückenbindungen zeigen die letzteren weniger unmittelbare Beeinflussung durch die Magnetitanteile (vergleiche auch Abbildung 50). Während für koordinative Gelnetzwerke keine Varianten bekannt sind, die eine nachträgliche Auflösung durch einwertige Kationen verhindern, sind bei Gelen mit Wasserstoffbrückenbindungen Stoffgruppen bekannt, die sich in Wasser nicht auflösen und auch bei Temperaturen weit über Raumtemperatur stabil sind. Als solcher Gelator wird daher Polyvinylalkohol für weitere Versuchsreihen gewählt. Die zu untersuchenden Parameter sind dabei dieselben, wie bei den bis zu diesem

Zeitpunkt besprochenen Testsystemen – mit besonderem Augenmerk auf die zu verbessernden Eigenschaften:

- Quellverhalten
- LVE-Elastgrenzen
- Langzeitstabilität

Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Bereiche der GM-Gele als bisher bester ermittelter Gelatortyp in die Ergebnisdarstellungen der PVA-Magnetit-Gele eingefügt.

5.3. Optimierte Gelsysteme

5.3.1. Synthese von Polyvinylalkohol - Gelen

Polyvinylalkohol (PVA) nimmt eine Sonderstellung bei den synthetischen Polymeren ein, da ein entsprechendes Monomer, Vinylalkohol, zwar existiert, auf Grund von Keto-Enol-Tautomerie aber nicht polymerisiert werden kann. PVA wird daher durch baseninduzierte Hydrolyse von schon polymerisiertem Vinylacetat hergestellt [69]. Je nach Grad der Polymerisation und der Hydrolyse werden so Verseifungsgrad und Kettenlänge eingestellt [70]. PVA ist heute ein Massenprodukt, das vielfältig in der Textil-, Farben-, Papier- und Verpackungsindustrie verwendet wird [71].

Die Hydroxy-Gruppen an den Polymersträngen können Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und dadurch im festen Zustand kristalline Bereiche bilden, die sich negativ auf die Löslichkeit in kaltem Wasser auswirken. In erwärmtem Wasser werden diese Bindungen wieder aufgebrochen und es entsteht je nach Kettenlänge und Hydrolysegrad eine viskose bis hochviskose Lösung [70]. Werden die Lösungen eingefroren, so bilden sich beim Einfrieren kurzzeitig nanometergroße gefrorene und flüssige Bereiche aus. In den flüssigen Bereichen findet eine Aufkonzentrierung der PVA-Ketten statt und diese bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Beim langsamen Auftauen bleiben diese Bereiche mit einer Nahordnung erhalten und die Polymerketten sind vernetzt. Durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen („Freeze-and-Thaw-Technik“) lässt sich der E-Modul der so erhaltenen Gele weiter erhöhen [73]. Wenn die PVA-Lösungen zusätzlich mit Polyethylenglykol (PEG) versetzt werden, so findet eine stärkere Ausbildung von PVA-konzentrierten und PVA-armen Bereichen statt und der Bildung großer Eiskristalle wird vorgebeugt, so dass schon nach einem einzigen Zyklus stabile Gele entstehen [73].

Um eine maximale Stabilität zu erhalten, ist der Verseifungsgrad des in dieser Arbeit verwendeten PVA grösser als 99%. Ansonsten würden restliche Acetatgruppen die Stabilität und die Gelbildung negativ beeinflussen [73].

5.3.1.1. Synthese von PVA-Gelen

Aus Anleitungen aus der Literatur [73] wurde PEG mit einer Molekülmasse von 6000 g/mol und PVA mit einer Molekülmasse von 72.000 g/mol übernommen. Vor der eigentlichen Synthese von PVA-PEG6000-Magnetit-Gelen (PP6M-Gelen) wurde der Test zur Ermittlung der Gelbildungs- und Gelauflösungs-Temperaturen durchgeführt. Durch diesen werden die notwendigen maximalen bzw. minimalen Temperaturen der Herstellung, der Aufbewahrung und der Messung bestimmt.

Die Gelbildung (Abbildung 73) von PVA-Gelen setzt bei Abkühlung schon bei höheren Temperaturen als bei Gelatinegelen ein. Für eine endgültige Stabilisierung werden allerdings Temperaturen unter 0°C benötigt, um noch dichtere PVA-reiche Zonen auszubilden. Eine Gelauflösung findet erst bei Temperaturen über 80°C statt. Da dies bei GM-Gelen schon unterhalb von 22°C und damit bei Raumtemperatur geschieht, stellt dies eine erhebliche Verbesserung hinsichtlich der angestrebten Anwendung dar. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Messtemperatur der Gele auf 20°C festgelegt.

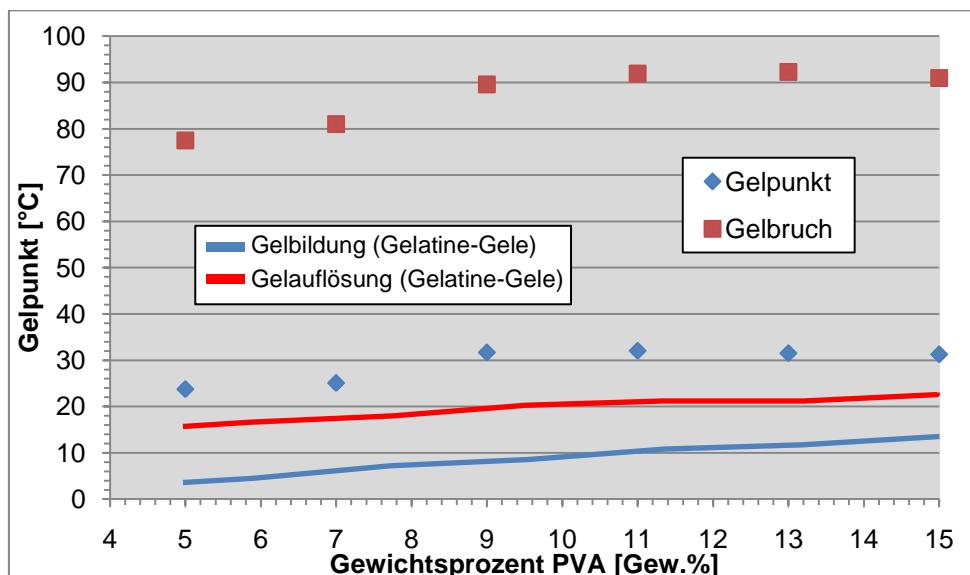


Abbildung 73: Gelbildung- und -auflösungs-Temperaturen von PVA-Gelen

Zur Synthese von PP6M-Gelen wurden die Mengen an PVA, Wasser und Magnetitlösung über die Gleichung 29 und Gleichung 30 berechnet. Die Magnetitsuspension und das Wasser wurden in einer 250mL Flasche mit Schraubverschluss vereinigt und in einem Schüttelbad auf 90°C erhitzt. Anschließend wurden 10g PEG 6000 in der Suspension gelöst und in Schritten von 1 g pro 10 Minuten das PVA hinzugegeben. Falls sich das PVA nicht vollständig gelöst hatte, so wurde mittels mechanischen Rührrens dispergiert. Sobald kein festes PVA mehr vorhanden war, wurde die Lösung in die PVC-Formen für die Messungen gefüllt und im Kühlschrank bei -20°C gefroren.

Nach 24 Stunden wurden die Gelkörper in einen Kühlschrank (4°C) gebracht und dort weitere 24 Stunden unter Wasseratmosphäre aufgetaut. Nachdem sie aus den Formen gelöst worden waren, wurden die Gelproben einen Tag in einem Liter Wasser aufbewahrt, um das überschüssige PEG zu entfernen. Gelagert wurden die Proben im Kühlschrank bei 4°C und in gesättigter Wasserdampfatmosphäre. Für die Messungen erfolgte eine Temperierung auf 20°C im Exsikkator für mindestens drei Stunden.

Die Bestimmung des zu testenden Gelbereiches beruht auf der Vermessung der Gelparameter von PP6M-Gelen verschiedener Gelatoranteile statt. Die Gelkörper, die mit den niedrigsten und höchsten Anteilen an PVA noch in der Lage sind, Gele zu bilden, bestimmen dabei die kritischen Gelatorkonzentrationen $Gew.\%_{\min}^{Gel} [\%]$ und $Gew.\%_{\max}^{Gel} [\%]$. Es ergeben sich die in Tabelle 14 aufgeführten kritischen Werte.

Während ein PVA-Gel ohne Magnetit noch in der Lage ist, mit 15Gew.% Gelator ein Netzwerk zu bilden, nimmt der Wert für $Gew.\%_{\max}^{Gel} [\%]$ soweit ab, dass bei 10Gew.% Magnetit nur noch bei einem Gelatoranteil von maximal 14Gew.% PVA von einem Gel hinsichtlich der Definition gesprochen werden kann. Auf Grund dieser Ergebnisse werden Testsysteme von PP6M-Gelen mit 8Gew.%, 10Gew.% und 12Gew.% ausgewählt, da diese in der Lage sind, auch bei maximal möglichen Magnetitanteil noch vollständige Gelnetzwerke auszubilden.

Tabelle 14: Ergebnisse der maximalen und minimalen Gehalte an Magnetit und Gelator zur Ausbildung stabiler PP6M-Gele

Gelator	$Gew.\%(Magnetit) [\%]$	$Gew.\%_{\min}^{Gel} [\%]$	$Gew.\%_{\max}^{Gel} [\%]$
PVA-PEG6000	0	6	15
PVA-PEG6000	1	7	14
PVA-PEG6000	5	7	14
PVA-PEG6000	10	7	14
PVA-PEG6000	15	7	13

5.3.1.2. Ergebnisse der rheometrischen Messungen

Die Messungen erfolgten in der gleichen Reihenfolge wie im Fall der Testgele, um die Kontinuität und Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Um die Ergebnisse mit denen der Testgelsystem zu vergleichen, werden die Ergebnisse der GM-Gele, sofern im Text nicht gesondert angegeben, als roter Bereich in den einzelnen Abbildungen gezeigt.

Poissonzahlen

Die Poissonzahlen der PP6M-Gele zeigen in beiden Messverfahren eine Streuung um die Erwartungswerte von 0,40 bis 0,5 (Abbildung 74). Die Kompressionsmethode zeigt eine geringere Streuung und wird daher für die Berechnungen des E-Moduls und der Modellierung der Deformation verwendet. Der Einfluss steigender Magnetitanteile in den Gelen entspricht den Ergebnissen der GM-Gele und lässt nur bei den Kompressionsversuchen eine Tendenz zu niedrigeren Werten bei Anteilen über 10Gew.% erkennen.

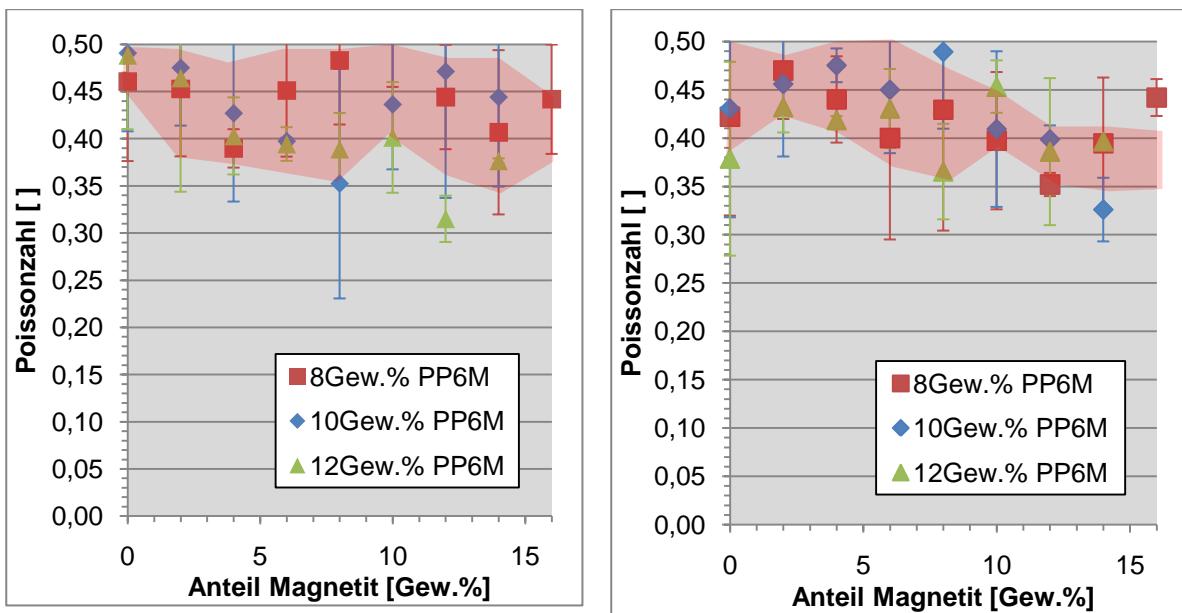


Abbildung 74: Poissonzahlen der PP6M-Gele (links: Streckversuch; rechts: Kompressionsversuch)

Verlustfaktoren

Im weiteren Verlauf der Charakterisierung wird durch oszillierende Messungen am Rheometer (nach Abschnitt 4.1.2) auf die komplexen Geleigenschaften geschlossen. Die Verlustfaktoren der PP6M-Gele in Abbildung 75 bestätigen den Gel-Charakter mit Werten unter eins. Während bei GM-Gelen die Faktoren mit steigendem Magnetitanteil ansteigen, zeigen sie hier eine absteigende Tendenz bei Gelatoranteilen über 8Gew.%. Bei den Gelen mit 8Gew.% PVA zeigt sich keine erkennbare Tendenz. Mit Verlustfaktoren über 0,08 sind die Werte zunächst höher als die der GM-Gele mit gleichen Magnetitanteilen. Dies relativiert sich bei höheren Anteilen.

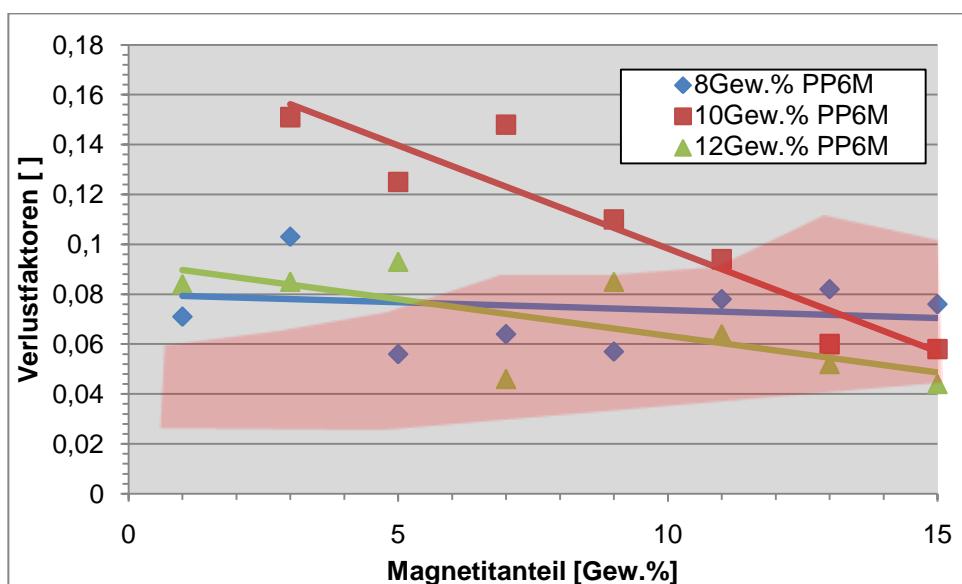


Abbildung 75: Verlustfaktoren der PP6M-Gele

Elastizitätsmodule

Die komplexen E-Module der PP6M-Gele steigen mit zunehmendem Magnetitanteil an (Abbildung 76), bei einem Anteil von 5Gew.% Magnetit hat eine Verdopplung des E-Moduls stattgefunden. Bei Magnetitanteilen über 10 Gew.% steigen die komplexen E-Module der Gele mit höherem PVA-Gehalt sprunghaft an, wobei mit höherem PVA-Anteil eine größere Steigerung resultiert. Bei Gelen mit einem PVA-Anteil von 8Gew.% ergibt sich kein sprunghafter Anstieg des E-Moduls. Wie bei GM-Gelen verteilt sich das Magnetit homogen im Gelkörper. Dieser besteht bei kleinen Magnetitanteilen zum Großteil aus wassergefüllten Poren [53]. In diesen Poren können sich die Magnetitnanokristalle frei bewegen und ihr Feststoffcharakter wirkt sich dadurch bei Deformation nicht auf den E-Modul aus. Bei höheren Magnetit- und PVA-Anteilen steht nicht genug Platz zwischen den Ketten zur Verfügung und bei Deformierung des Gelkörpers treten mechanische Interaktionen der Feststoffanteile auf.

Im Vergleich zu GM-Gelen liegen die Werte der komplexen E-Module der PP6M-Gele niedriger bis zum steilen Anstieg bei 11Gew.% Magnetit.

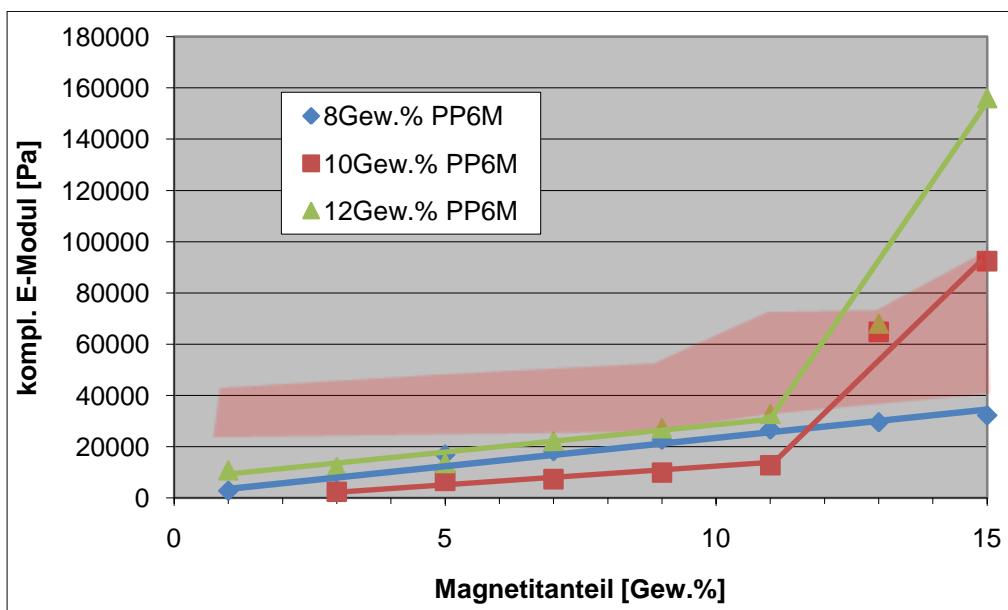


Abbildung 76: Elastizitätsmodule der PP6M-Gele

Elastizitätsgrenzen

In Abbildung 77 sind die Elastgrenzen der PP6M-Gele und der Bereich der Elastgrenzen von GM-Gelen mit 8Gew.% und 10Gew.% Gelatine angegeben. Im Unterschied zu den GM-Gelen steigen die Elastgrenzen der PP6M-Gele im Bereich niedriger Gelatorenanteile zunächst an. Dadurch werden sehr hohe Elastgrenzen bei gleichzeitig niedrigen komplexen E-Modulen erreicht. Für PP6M-Gele mit 8Gew.% Gelatoranteil ergeben sich ab einem Magnetitanteil von 5Gew.% Elastgrenzen, deren Werte gegenüber den Gelatinegelen mit gleichen Gelatorenanteilen eine Steigerung um den Faktor drei und mehr aufweisen.

Mit steigenden Magnetitanteilen sinken auch die maximalen elastischen Deformationen der PP6M-Gele. Während Gele mit 8Gew.% PVA und 1Gew.% Magnetit in der Lage sind elastisch bis zu 35% deformiert zu werden, ist dies bei gleichem Gelator- und 15Gew.% Magnetitanteil bis 18% möglich.

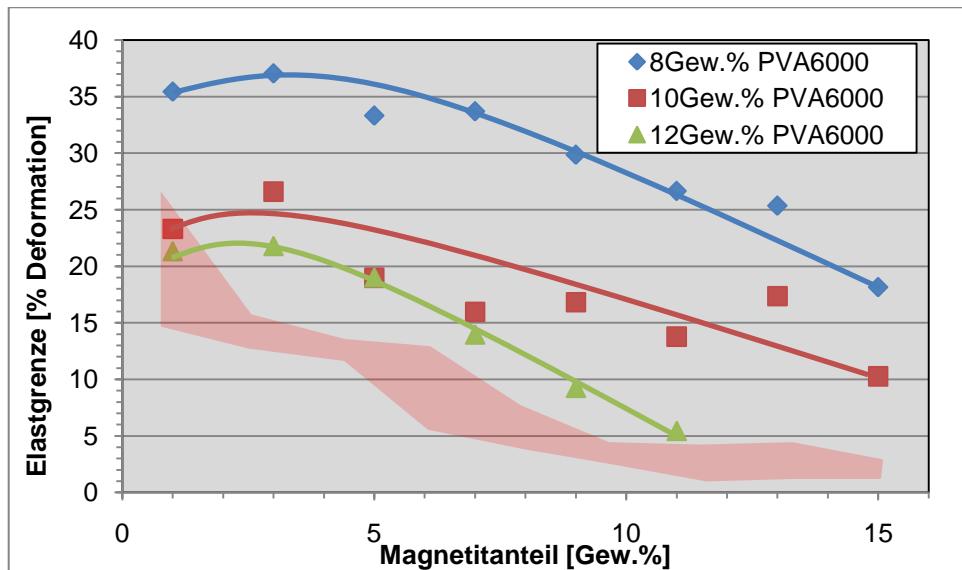


Abbildung 77: Elastizitätsgrenzen der PP6M-Gele (rot: Ergebnisse der GM-Gele)

Quellverhalten in Wasser

Die Quellung der GM-Gele wies insofern einen großen Schwachpunkt hinsichtlich der Anwendung auf, als dass diese sich in Wasser mit der Zeit auflösen, was eine Verwendung in wässrigen Lösungen ausschließt. Es ist daher sehr wichtig, auch die PP6M-Gele auf ihre Eigenschaften in Wasser hin zu untersuchen, da die Vernetzungsart über Wasserstoffbrückenbindungen auf dem gleichen Prinzip beruht. Um eine vorzeitige Quellung bei der Auswaschung des PEG zu verhindern, wurden die Gele für diesen Versuch nicht gewaschen. In der Abbildung der Ergebnisse (Abbildung 78) wird wegen der Auflösung auf eine Darstellung des Bereichs der GM-Gele verzichtet.

Während die GM-Gele nach zwölf Stunden schon mehr als 20% ihrer ursprünglichen Masse verloren hatten, weisen PP6M-Gele nach der gleichen Zeit einen Massezuwachs von etwa 1% ohne erkennbare Auflösung auf. Ohne Magnetit ist die Quellung grösser als mit Magnetit. Nach 84 Stunden hat sich bei den PP6M-Gele ein Gleichgewicht eingestellt. Verglichen mit der Quellung der AM-Gele (Abbildung 53) sind die Quellungen und die Gewichtszunahme der Gele bis zum Gleichgewicht geringer bzw. vergleichbar mit AM-Gele mit 1,6Gew.% Alginat.

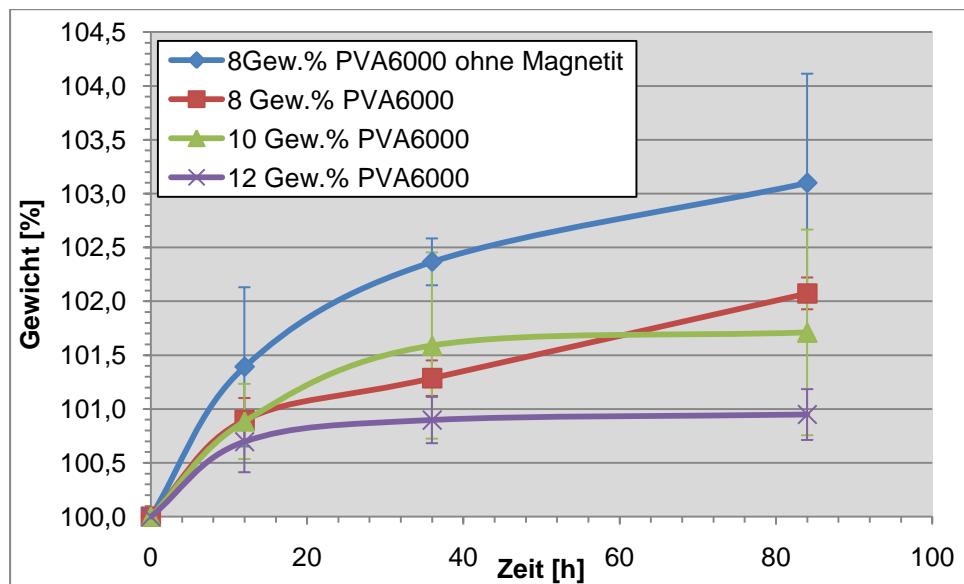


Abbildung 78: Ergebnisse der Quellungsversuche von PP6M-Gelen

Wasserdurchlässigkeit

Die Wasserdurchlässigkeit war für die PP6M-Gelkörper um etwa den Faktor fünf grösser als für die GM-Gele (Abbildung 79). Bei dem Kontakt dieser Gelart wird im Gegensatz zu Gelatinegelen kein Gelator aus der Matrix gelöst, der die Viskosität der Porenflüssigkeit erhöht und dadurch den Fluss durch den Partikel behindert. Ein Vergleich mit dem Fluss durch die AM-Gele (Abbildung 54) zeigt, dass dieser durch beide Gele in etwa in gleichem Maße stattfindet. Ebenso steigt der Wasserdurchsatz mit höherem Gelatoranteil stärker in Abhängigkeit zum Magnetitannteil an.

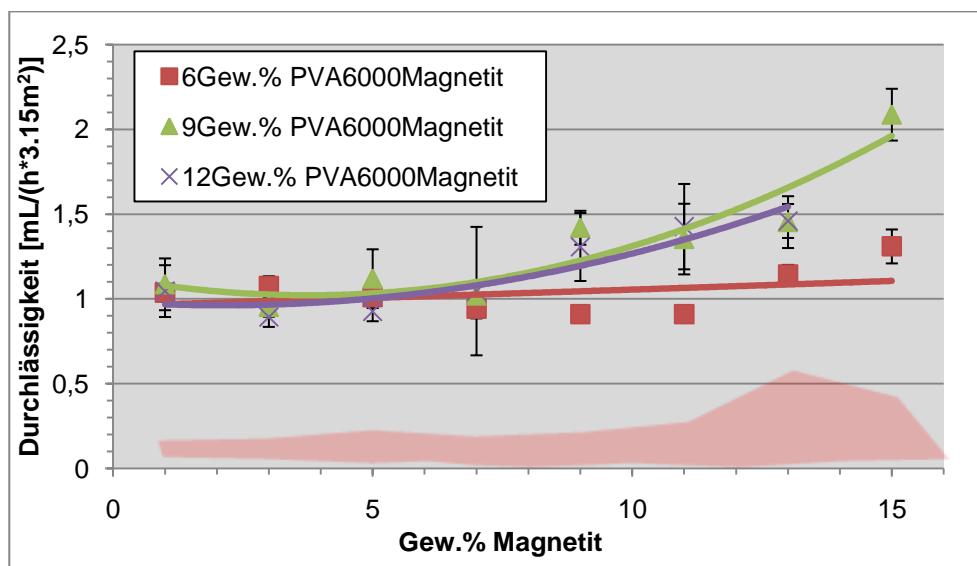


Abbildung 79: Durchlässigkeit von Wasser durch PP6M-Gele (rot: Ergebnisse der GM-Gele)

5.3.1.3. Magnetische Eigenschaften

Magnetische Sättigung

Die magnetischen Sättigungen der PP6M-Gele aus Abbildung 80 zeigen eine mittlere Abweichung der gemessenen zur Sättigungsmagnetisierung M_s von reinem Magnetit von maximal $2 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Dies entspricht der engsten Verteilung und damit der besten Reproduzierbarkeit aller bisher getesteten Gelsysteme. Liegen die M_s im Mittel bei kleineren Magnetitanteilen knapp unter dem Erwartungswert, so wird bei Anteilen über 11Gew.% die errechnete Sättigung meist überschritten.

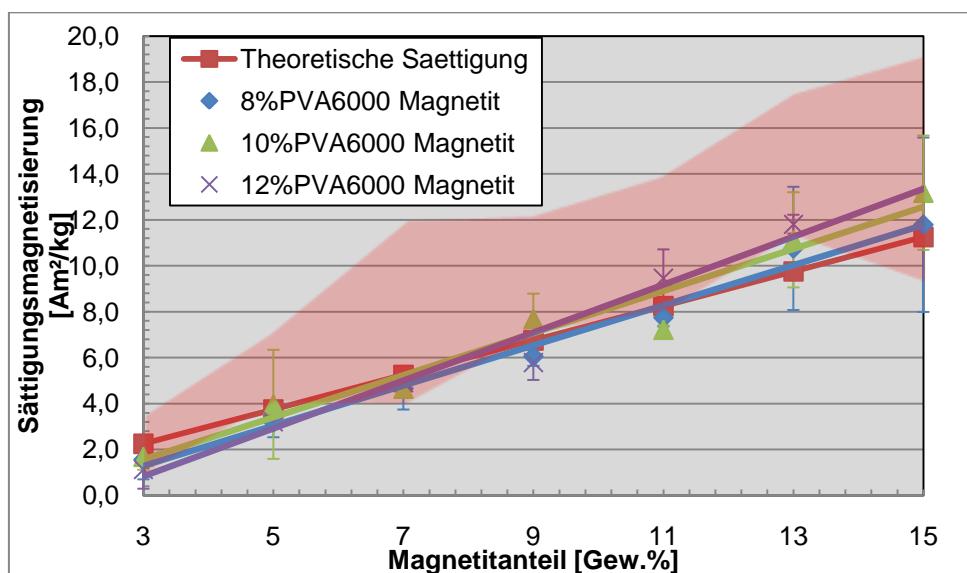


Abbildung 80: Auftragung der magnetischen Sättigung von PP6M-Gelproben (rot: Ergebnisse der GM-Gele)

Simulation der Deformation in einem externen Magnetfeld

Aus den Ergebnissen der magnetischen Sättigung und des komplexen E-Moduls sowie den Poissonzahlen lässt sich durch Simulation mittels finiter Elemente die maximale elastische Deformierung abschätzen. Die Elastgrenzen lagen auch diesmal höher als die errechneten Deformationen und wurden daher nicht berücksichtigt.

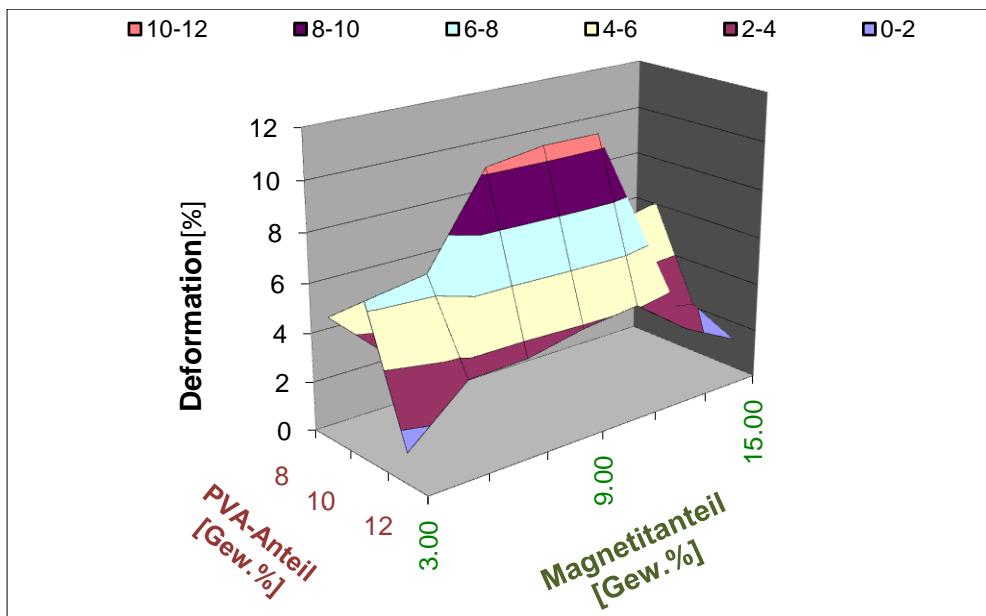


Abbildung 81: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von PP6M-Gelen

Die Simulation der Deformation zeigte maximale elastische Deformationen von PP6M-Gelen mit einem Maximum bei 9Gew.% Magnetit und 10Gew.% PVA. Bei dieser Zusammensetzung sind Deformationen bis 11% der Gesamtgröße möglich. Dies ist 7% mehr als die vorausgesagte maximale elastische Deformation von AM-Gelen und 3% mehr als die der GM-Gele.

5.3.1.4. Stabilität

Die PP6M-Gele sind den Testgelsystemen (AM- und GM-Gele) für die angestrebte Anwendung als Ventilsystem in Hinblick auf Deformation, Elastgrenzen, Quellung und Reproduzierbarkeit überlegen. Die Wasserdurchlässigkeit ist gegenüber den GM-Gele, bedingt durch mangelnde Auflösung, erhöht. Um auch die Stabilitäten gegenüber mechanischen und chemischen Einflüssen zu überprüfen, werden Torsions-, Säure- und Lagertest durchgeführt.

Fließgrenzen

Die Fließgrenze erlaubt erste Aussagen über die Stabilität gegenüber Scherkräften und wird aus oszillierenden Vermessungen im Rheometer bestimmt. Wie in Abbildung 82 zu erkennen ist, zeigen die Fließgrenzen der PP6M-Gele keine einheitliche Verteilung. Während die Gele mit 8Gew.% und 12Gew.% PVA über 300% maximaler zerstörungsfreier Torsion bei Magnetitanteilen unter 5Gew.% aufzeigen und darauf bei Werten um 150% stabil bleiben, lagen die Fließgrenzen von Gelen mit 10Gew.% PVA bei Werten bereits bei geringen Magnetitanteilen unter 150%.

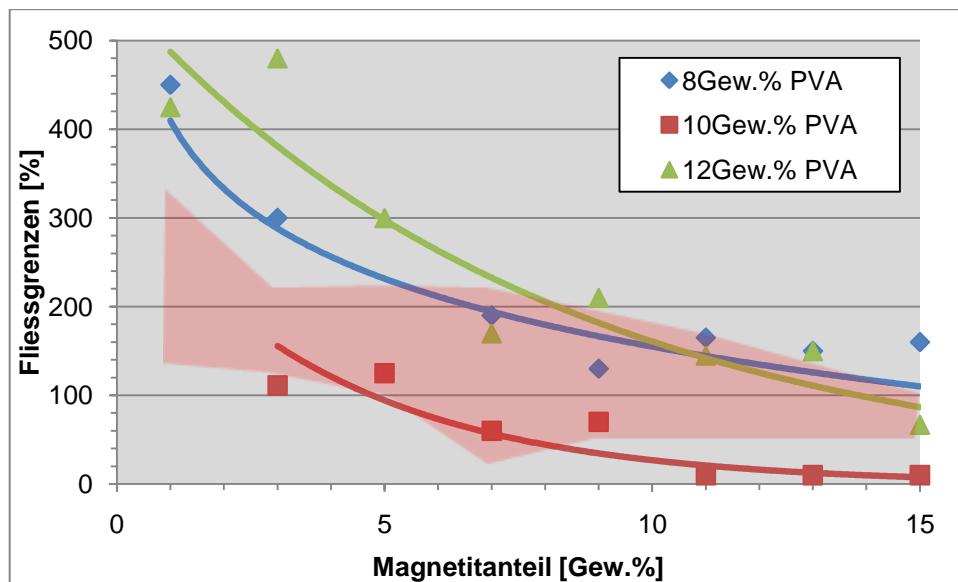


Abbildung 82: Auftragung der Fließgrenzen der PP6M-Gele in Abhängigkeit der Magnetitkonzentration (rot: Ergebnisse der GM-Gele)

Säurestabilität

Die Säurestabilität der PP6M-Gele (Abbildung 83) zeigt keine Verbesserung gegenüber den Testgelen. Bereits nach zehn Minuten in der Säurelösung sind über 80% der anfänglichen Sättigungsmagnetisierung verloren, womit die PP6M-Gele die niedrigsten Werte aller bisherigen Gelsysteme aufweisen. Weder wurden die Magnetitpartikel wie bei AM-Gelen an die Polymermatrix gebunden noch wird wie bei GM-Gele die Diffusion der Säure in die Gele durch die Erhöhung der Viskosität erschwert.

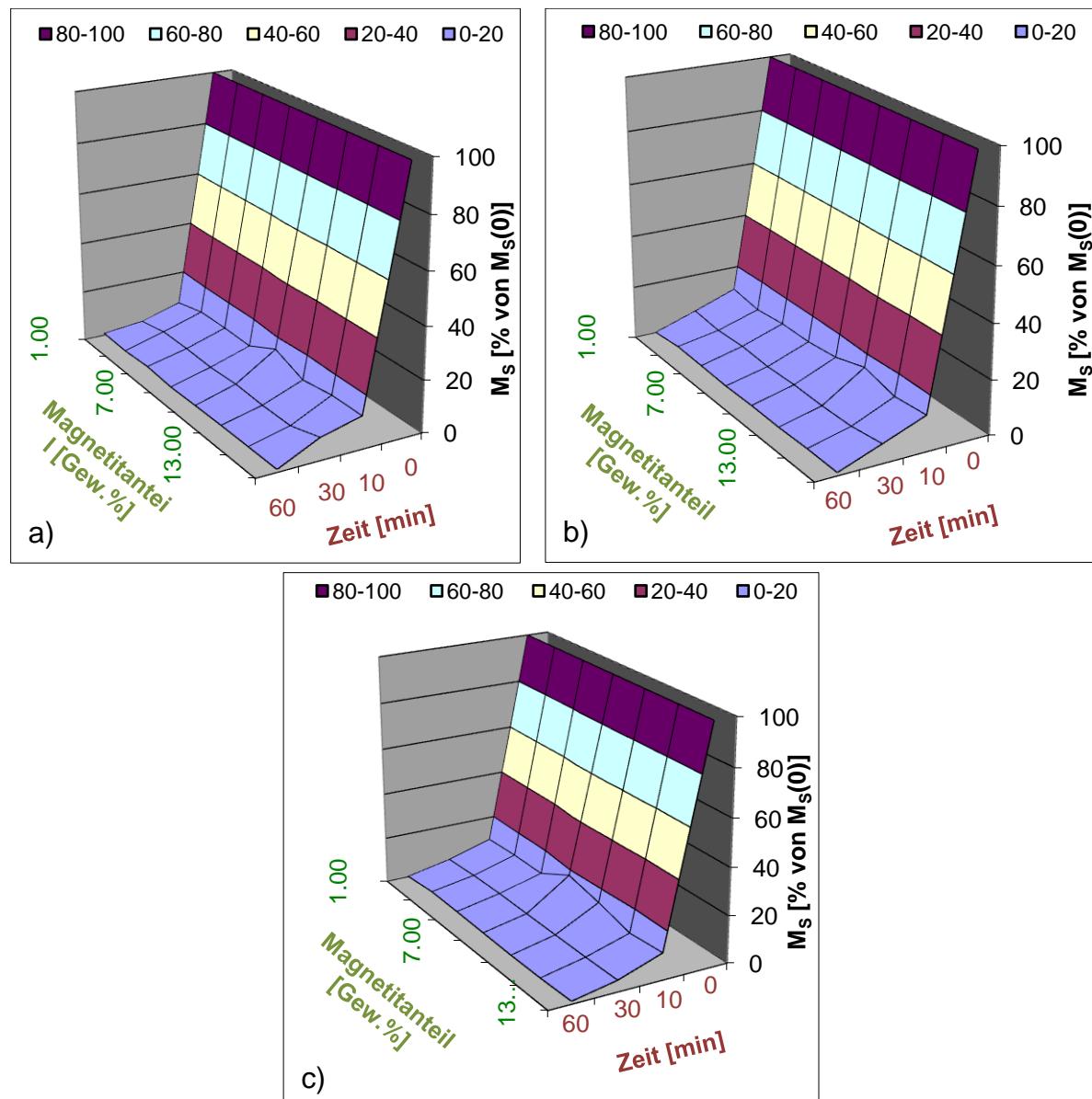


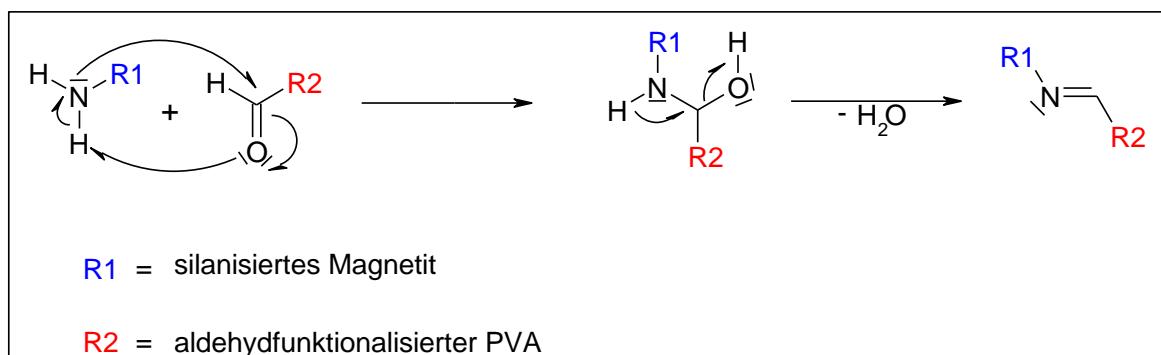
Abbildung 83: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen GM-Gele im Säurebad (a: 8Gew.% PVA; b: 10Gew.% PVA; c: 12Gew.% PVA)

Langzeitstabilität

Während der Langzeittests in Wasser wurde eine signifikante Herauslösung von Magnetit aus den PP6M-Gelen festgestellt. Diese übertraf die Menge an Magnetit bei den AM-Gelen und resultierte in einer Veränderung der Farbe der Gele von schwarz zu grau verursacht durch sinkende Magnetitanteile in den Gelen. Um diesem Herauslösen und der geringen Säurestabilität entgegen zu wirken, wurde, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, eine neue Herangehensweise durch ein besseres Einbinden des Magnetits erprobt.

5.3.2. Synthese von Aldehyd-Polyvinylalkohol-Gelen

Gegenüber den AM- und GM-Testgelen zeigen Gele aus Polyvinylalkohol und Magnetit bessere Eigenschaften hinsichtlich der Fließgrenzen, der Deformation, der komplexen E-Module und der Quellung. Für eine auf der Deformation beruhende Anwendung zeigen die PP6M-Gele jedoch Schwächen bei der Lager- und Säurestabilität. Das Magnetit bleibt nicht dauerhaft in der Gelstruktur und Säureangriff verringert schnell die magnetische Sättigung. Um diese Defizite zu beseitigen, wurden die Magnetikristalle durch silanisiertes Magnetit ersetzt, das auf Grund seines Coatings stabiler gegen Säure ist. Weiterhin wurden die Oberflächen des Magnetits amino- und ein Teil der funktionellen Gruppen des PVA aldehydfunktionalisiert, so dass sich bei längerem Kontakt der beiden über eine Kondensationsreaktion eine kovalente Bindung über ein Imin ausbildet, die ein Ausspülen der Magnetitpartikel verhindert [52].

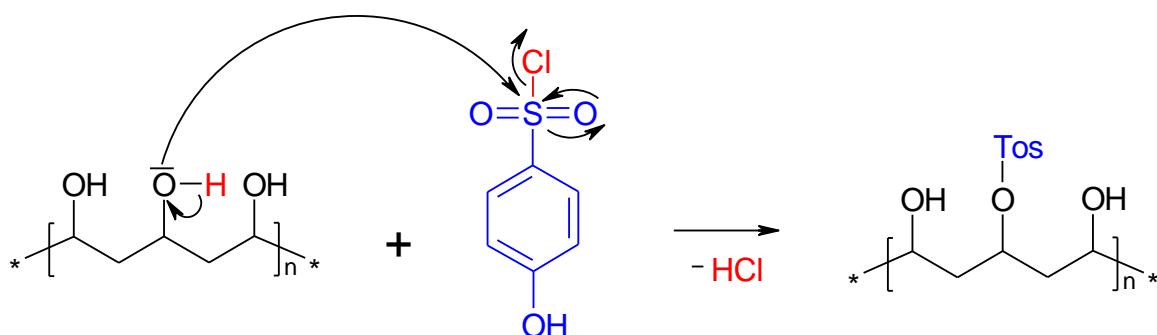


Durch die kovalente Bindung der PVA-Ketten an das aminosilanisierte Magnetit findet eine Vernetzung zu einem Polymernetzwerk statt. Die Rate der Vernetzung bestimmt den E-Modul und die Fähigkeit ein Gel auszubilden. Um einen zu hohen E-Modul zu vermeiden, wurde die Reaktionsführung so gewählt, dass ein Anteil von maximal 5% der funktionellen Gruppen des PVA modifiziert und die Aldehydfunktion über eine längere und flexible Kohlenstoffkette als Abstandshalter („Spacer“) eingefügt wird.

5.3.2.1. Synthese

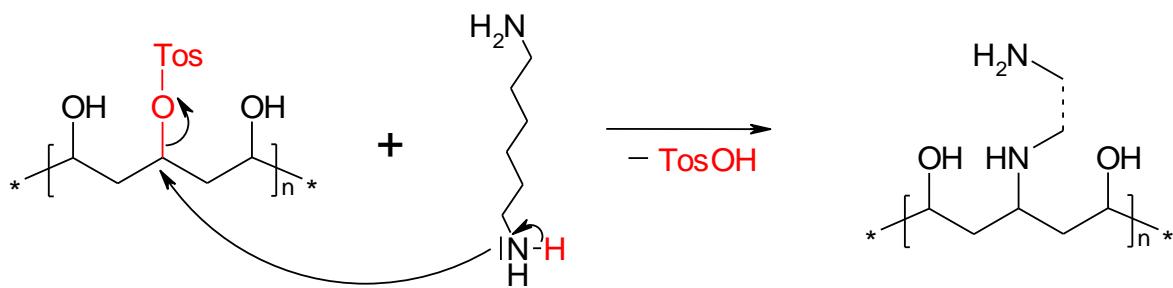
In einem 1 L-Rundkolben mit Rückflusskühler, Tropfentrichter und Trockenrohr wurden 60g Polyvinylalkohol (72.000 g/mol entsprechen 1,3 mol OH) in 500 mL entgastem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst, mit 12,43 g (65 mmol) Tosylchlorid und 5.83 g (52.0mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) versetzt und 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt [74]. Durch Abkühlen der Reaktionslösung wurde das PVA ausgefällt und der Niederschlag mittels Vakuum getrocknet. Erneutes

Auskristallisieren aus Ethanol entfernte die Nebenprodukte der Tosylierungsreaktion. Bei dieser Reaktion waren bei einer angenommenen 100%igen Umsetzung etwa 5% der Hydroxidgruppen an der PVA-Kette umgesetzt.



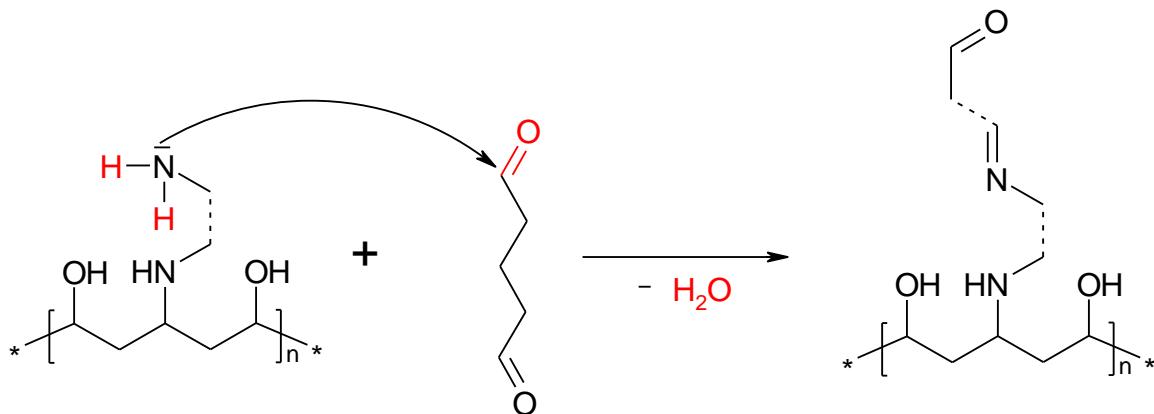
Auf die Aktivierung folgte die Funktionalisierung mit Hexamethylendiamin (HMDA). Hierzu wurde das tosylierte PVA erneut in 500 mL DMSO in einem 1L-Rundkolben gelöst und mit 75,8 mL HMDA (650 mmol, 10facher Überschuss) versetzt und bei 50°C über Nacht gerührt. Durch Abkühlen und Ausfällen wurde das modifizierte PVA isoliert und mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis kein Amingeruch mehr wahrnehmbar war. Der Anteil der Aminogruppen pro g modifiziertem PVA wurde mittels UV-/Vis-Spektroskopie und Trinitrobenzylsulfonsäure (siehe Anhang) bestimmt.

Die Ausbeute eines Ansatzes betrug $85\% \pm 10\%$ – Der durchschnittliche Aminogehalt betrug $649 \mu\text{mol/g}$, womit ca. 3% aller funktionellen Gruppen des ursprünglichen PVAs ersetzt worden waren.



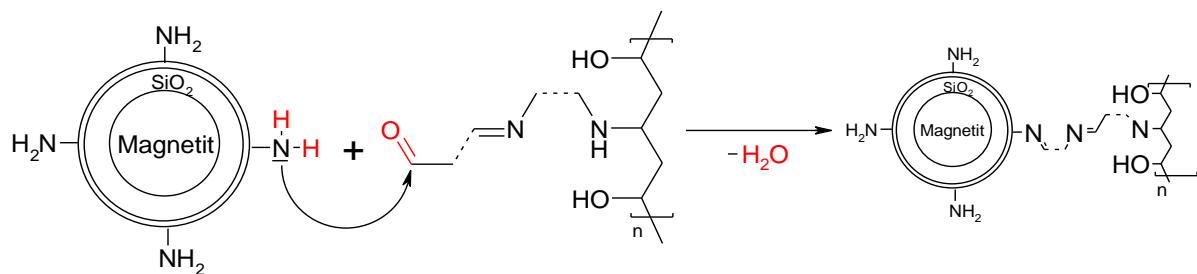
In einem weiteren Schritt wurden 50 g des modifizierten PVAs in 1 L Wasser gelöst, mit 65,53 mL Glutardialdehyd (GA, 650 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wurde das Wasser und das GA im Vakuum entfernt und das modifizierte PVA bis zur Entfernung des charakteristischen GA-Geruches mit kaltem Wasser gewaschen. Eine erneute Bestimmung des Aminogehalt des PVA zeigte keine nachweisbaren Aminogruppen und bestätigte so die vollständige Reaktion.

Die Ausbeute betrug durchschnittlich $82\% \pm 4\%$.



Um Gelkörper mit modifizierten PVA und aminosilanisiertem Magnetit (APP6M-Gele) herzustellen, wurde nach einem ähnlichen Verfahren wie bei den PP6M-Gelen vorgegangen. Die Löslichkeit des aldehydfunktionalisierten PVA in Wasser ist durch die hydrophoben Ketten herabgesetzt. Daher wurde die für das Gel berechnete Menge Wasser mit dem angestrebten Anteil an PVA und 10 g PEG 6000 ohne das silanisierte Magnetit in einer 250 mL Flasche mit Schraubverschluss auf 120°C erhitzt und so rückstandsfrei aufgelöst. Erst dann wurde die Lösung auf unter 90°C im Schüttelbad abgekühlt und das aminosilanierte Magnetit (nach Gewicht) hinzugegeben und für fünf Minuten auf höchster Stufe geschüttelt.

Anschließend wurde die Suspension in die Gelformen für die Messung überführt und abgedeckt bei -20°C gefroren. Nach 24h wurden die gefrorenen Gele aus den Formen entfernt und im Kühlschrank bei 4°C unter Wasseratmosphäre gelagert.



Da durch die zeitaufwendige Herstellung des teilaldehydmodifiziertem PVA und aminosilanisierten Magnetits nur eine begrenzte Menge an Material zur Verfügung stand, wurden die Tests dieser Klasse in weniger Abschnitte unterteilt, um die Masse an notwendigem Ausgangsmaterialien zu verringern.

Auf Grund der Ergebnisse der kritischen Gelatoranteile aus Tabelle 15 wurden für die Testsysteme die Anteile an modifiziertem PVA (PVA-CHO) auf 6Gew.%, 8

Gew.% und 10Gew.% festgelegt. Durch die Einführung und Anbindung von aminosilanisiertem Magnetit zu dem modifizierten PVA ist es möglich, dass Mischungen mit Gelatoranteilen, die ohne Magnetit kein stabiles Gel bilden, doch dazu in der Lage sind. Dies findet bei 5Gew.% modifiziertem PVA statt.

Tabelle 15: Kritische Gelatoranteile von MPP6SM-Gelen

Gelator	<i>Gew.% (SilanM) [%]</i>	<i>Gew.%_{min}^{Gel} [%]</i>	<i>Gew.%_{max}^{Gel} [%]</i>
PVA-CHO	0	6	12
PVA-CHO	15	5	10

Eine erste Überprüfung der Gelbildung (Abbildung 84) zeigt, dass die PVA-CHO-Magnetit-Gele (APP6M-Gele) nur bei geringen Anteilen an aminosilanisiertem Magnetit (< 5Gew.%) noch eine Zerstörung der Gelstruktur bei Temperaturen unter 100°C zeigen. Dies bestätigt die Annahme der kovalenten Vernetzung der Gele durch das Magnetitcoating, da die hierbei gebildeten kovalenten Bindungen ($\Delta H = 615 \text{ kJ/mol}$) im Gegensatz zu der reinen Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen ($\Delta H = 17 \text{ kJ/mol} - 63 \text{ kJ/mol}$) bei PVA-Gele eine höhere Bindungsenergie aufweisen.

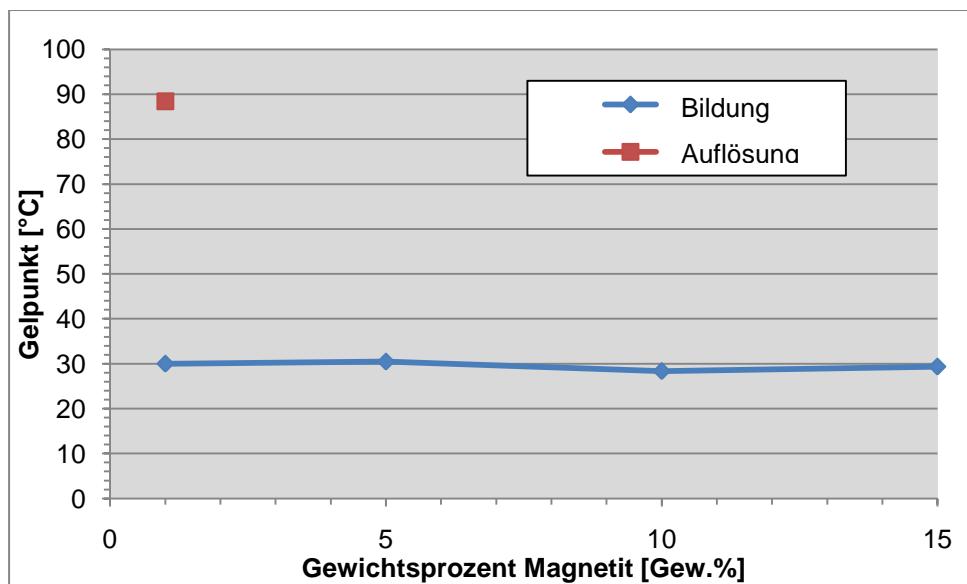


Abbildung 84: Gelbildungs- und Gelauflösungstemperaturen von APP6M-Gele

5.3.2.2. Ergebnisse der rheometrischen Messungen

Durch die aufwendige Herstellung steht nicht genug Ausgangsmaterial an aminosilanisiertem Magnetit zur Verfügung. Daher wurden nur noch drei verschiedene Magnetitanteile bei den Messungen verwendet.

Poissonzahl

Ohne aminosilanisiertem Magnetit liegen die Poissonzahlen der APP6M-Gele bei nahe idealelastisch bei einem Wert nahe 0,5. Mit magnetischen Partikeln sinken die Werte bei den Dehnungsversuchen (Abbildung 85) auf Werte um 0,35 ab. Kompressionsversuche zeigen ebenfalls ein Absinken der Poissonzahlen, jedoch weniger stark auf Werte zwischen 0,4 und 0,45. Auffällig an den Poissonzahlen der APP6M-Gele ist der geringe Fehler bei den Kompressionsmessungen. Für die weiteren Berechnungen, bei denen die Poissonzahlen benötigt werden, werden daher die Zahlen aus der Kompressionsmessung verwendet.

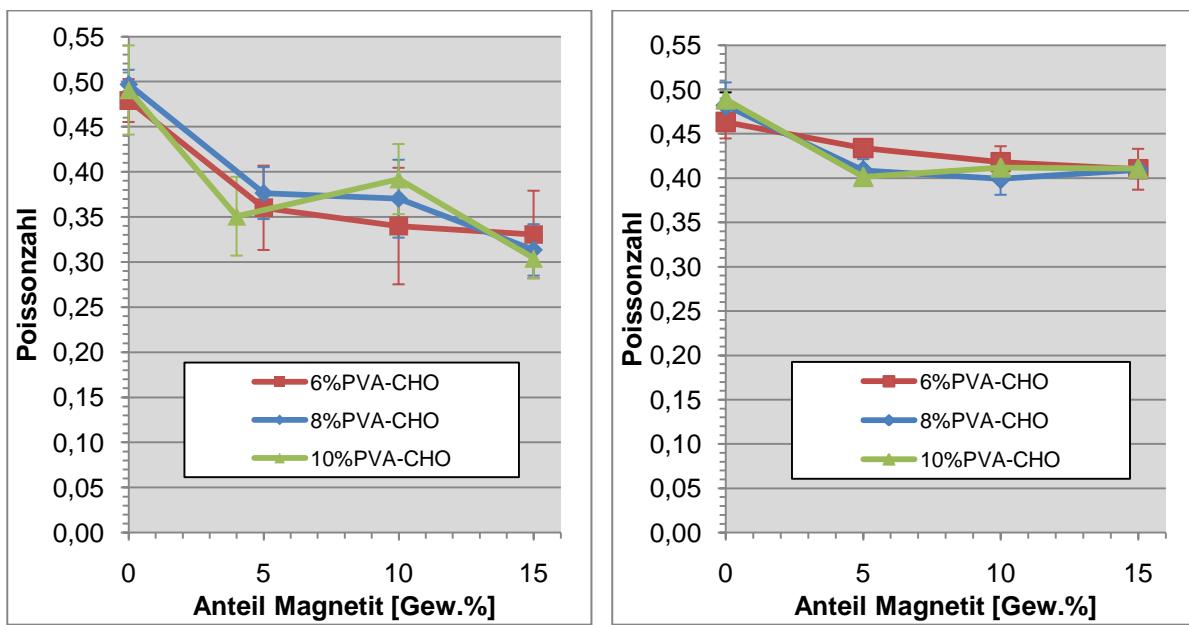


Abbildung 85: Poissonzahlen verschiedener APP6M-Gele (links: Streckversuch; rechts: Kompression)

Verlustfaktoren

Die Verlustfaktoren der APP6M-Gele liegen erwartungsgemäß alle unter dem Wert 1, wie Abbildung 86 zeigt, und bestätigen so das Vorliegen eines Gels. Im Vergleich mit den PP6M-Gelen (blauer Bereich in der Abbildung) sind die Werte um den Faktor 4 bis 5 grösser. Durch die Spacerketten im modifiziertem PVA werden hydrophobe Anteile in das Gel eingebracht, die den Feststoffcharakter des fertigen Gels erhöhen. Die Einführung eines höheren Anteils aminosilanisierten Magnetits führt dabei bei mehr als 5Gew.% zu einer Verringerung der Verlustfaktoren und damit zu einer Zunahme der ideal-elastischen Anteile des Gels. Das aminosilanierte Magnetit bindet an die Aldehydgruppen des modifizierten PVAs

und gleicht dadurch den Verlust von 3% der zur Verfügung stehenden Wasserstoffbrückenbindungen aus.

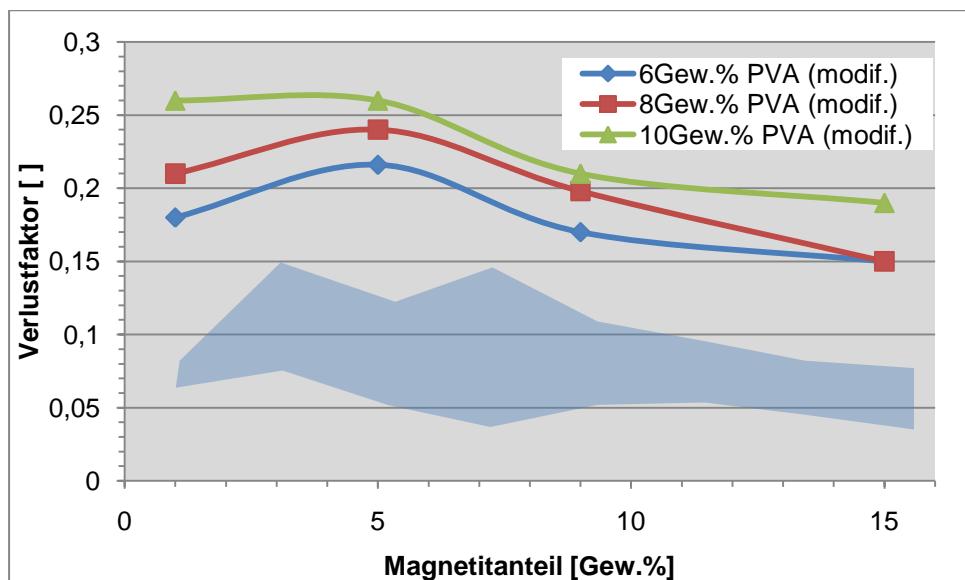


Abbildung 86: Verlustfaktoren der APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP6M-Gele)

Elastizitätsmodule

Die komplexen Elastizitätsmodule der APP6M-Gele (Abbildung 87) weisen im Vergleich zu den PP6M-Gelen (blauer Bereich) höhere komplexe E-Module mit steigenden Magnetitgehalt auf. Die Ergebnisse der komplexen E-Module der APP6M-Gele mit 8Gew.% und 10Gew.% Anteil an modifiziertem PVA gleichen sich weitestgehend.

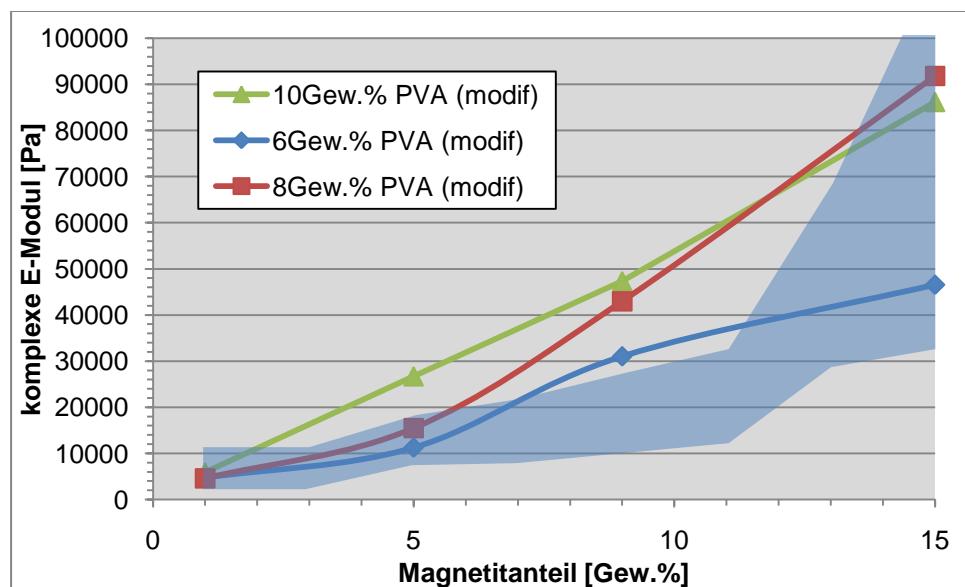


Abbildung 87: Auftragung der Elastizitätsmodule der APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP6M-Gele)

Elastizitätsgrenzen

Auch die Kompressionsversuche der APP6M-Gele wurden mit drei statt mit den vorherig üblichen sieben unterschiedlichen Magnetitverteilungen durchgeführt. Es ergaben sich ähnliche Grenzen der elastischen Deformation bei den APP6M-Gelen wie bei den PP6M-Gelen (Abbildung 88, blauer Bereich). Ohne magnetische Komponente ist eine maximale elastische Deformation von 37% möglich. Diese sinkt durch Zugabe der aminosilanisierten Magnetitpartikel auf 20% bis 25% ab. Geringere Anteile an Gelator zeigen eine höhere Elastgrenze.

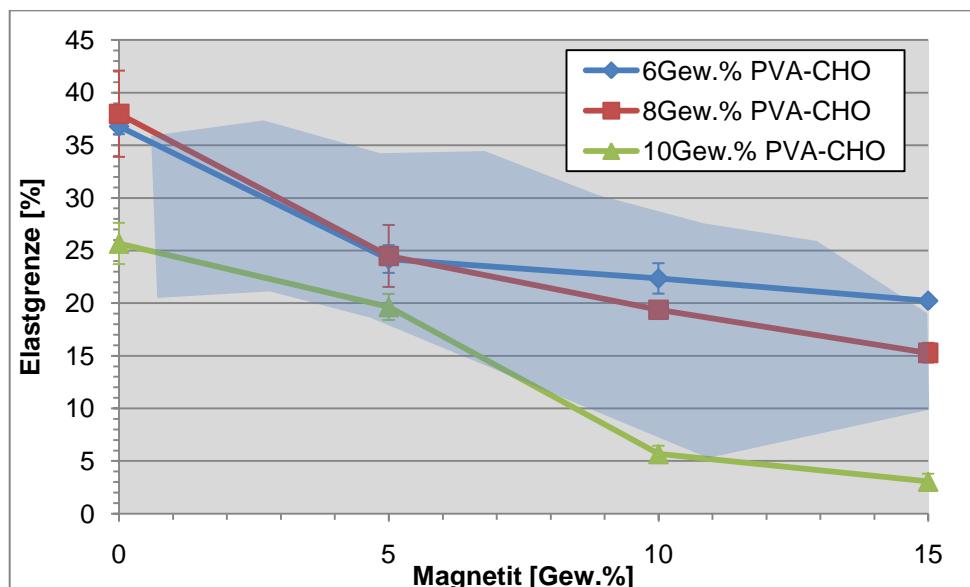


Abbildung 88: Elastizitätsgrenzen der APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP6M-Gele)

Quellverhalten in Wasser

Die APP6M-Gelproben quellen in Wasser kaum nach. Wenn die Gelkörper, die in einer Wasserdampf-gesättigten Atmosphäre gelagert werden, in Wasser überführt werden, kommt es anfänglich zu einem Massezuwachs von etwa 1% bis 2,5% der Gesamtmasse, der schon nach etwa zwölf Stunden ihr Gleichgewicht erreicht hat (Abbildung 89). Die anfängliche Quellung ist auf einen Wasserverlust durch Verdrängung durch die Gewichtskraft bei der Lagerung an Luft zurückzuführen. Sobald der ursprüngliche Zustand wieder erreicht ist, bleibt das Gewicht konstant und es findet kein weiterer Quellvorgang mehr statt. Die Streuung ist auf die Ungenauigkeiten bei der Abtragung des Wasserfilms der Gelkörper zurückzuführen. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Quellung der PP6M-Gele zeigt, dass durch die Quellung der modifizierten Gele früher das Gleichgewicht einstellt und mit 2,5% maximaler Massenzunahme eine geringere Massenzunahme erreicht wird.

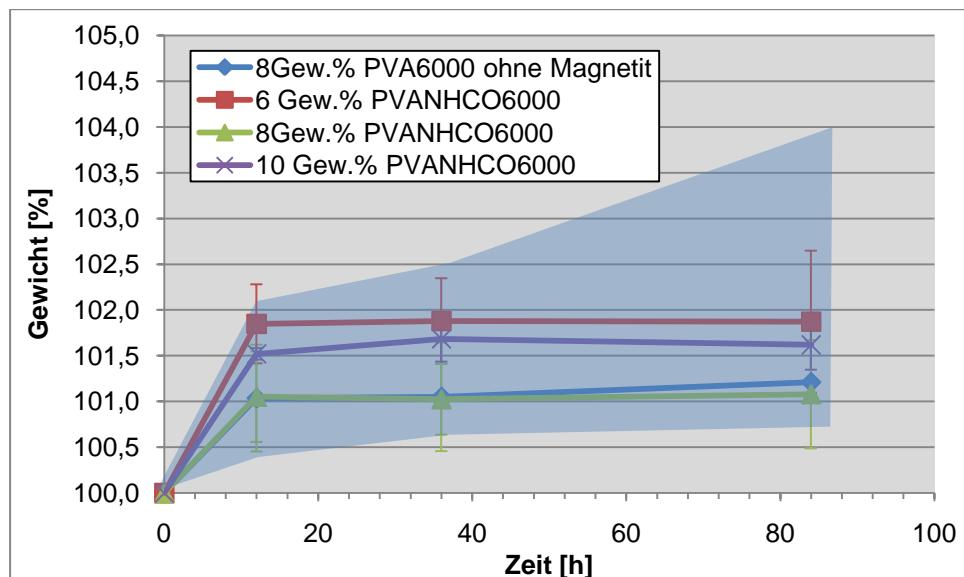


Abbildung 89: Ergebnisse der Quellungsversuche von APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP6M-Gele)

Wasserdurchlässigkeit

Die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit durch die APP6M-Gele ergibt je nach Magnetitanteil Werte von $1,5 \text{ mL}/(\text{h} \cdot 3.15\text{cm}^2)$ bis $2,5 \text{ mL}/(\text{h} \cdot 3.15\text{cm}^2)$. Damit liegt der Durchsatz durch die Gele höher als der durch PP6M-Gele (Abbildung 90, blauer Bereich).

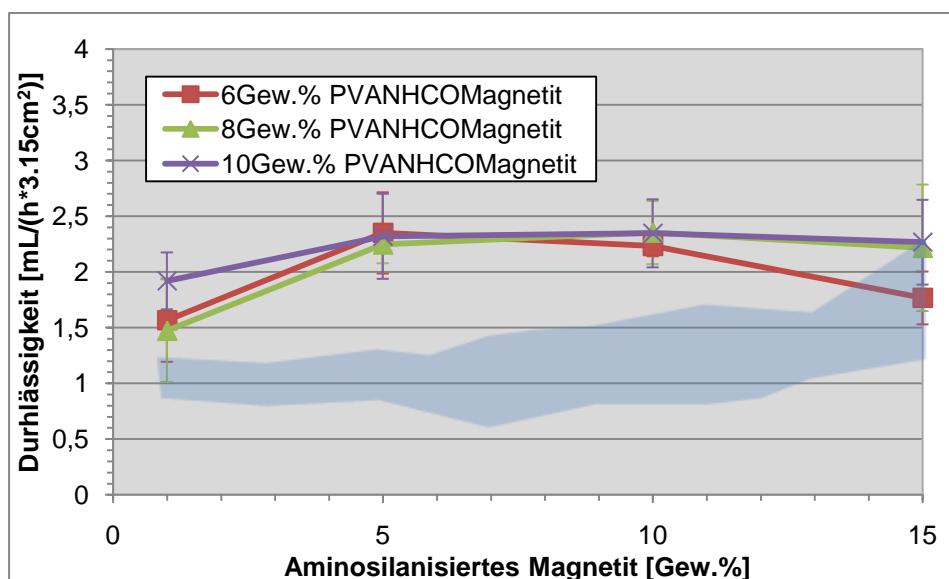


Abbildung 90: Durchlässigkeit von Wasser durch APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP6M-Gele)

5.3.2.3. Magnetische Eigenschaften

Magnetische Sättigung

Das aminosilanisierte Magnetit weist eine halbierte magnetische Sättigung M_S verglichen mit der M_S von reinem Magnetit auf. Von daher entsprechen die erwarteten

MS bei der Auftragung der Gel-Werte in der Abbildung 91 auch die halbierten Ms. Es zeigt die errechnete Sättigungsmagnetisierung der Gele in Abhängigkeit des Gewichtsanteils an silanisiertem Magnetit sowie die experimentellen Daten. Verglichen mit den PP6M-Gelen sind die Werte für die magnetische Sättigung erwartungsgemäß geringer.

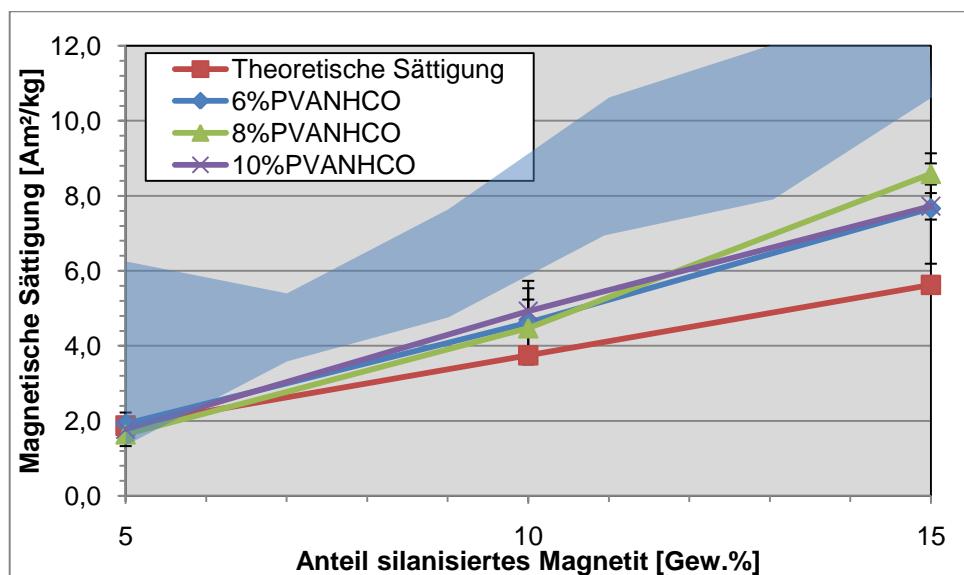


Abbildung 91: Auftragung der magnetischen Sättigung von APP6M-Gele im Vergleich mit den theoretisch möglichen Sättigungen von reinem Magnetit (blau: Messergebnisbereich der PP6M-Gele)

Simulation der Deformation in einem externen Magnetfeld

Aus den Werten für den E-Modul, der magnetischen Sättigung und die Poissonzahlen lässt sich die Deformation im Magnetfeld durch Simulation mittels Berechnung über die finite-Element-Methode voraussagen. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abbildung 92 dargestellt. Die relative Deformation zeigt einen Wert von maximal 2%. Verglichen mit den Werten für PP6M-Gele liegen die Werte der maximalen elastischen Deformation signifikant niedriger, was auf die geringere magnetische Sättigung und die höheren komplexen E-Module der jeweiligen Gelzusammensetzung zurückzuführen ist. Die Elastgrenzen der Gele sind höher als die vorausgesagte Deformation und daher in der Auftragung nicht berücksichtigt.

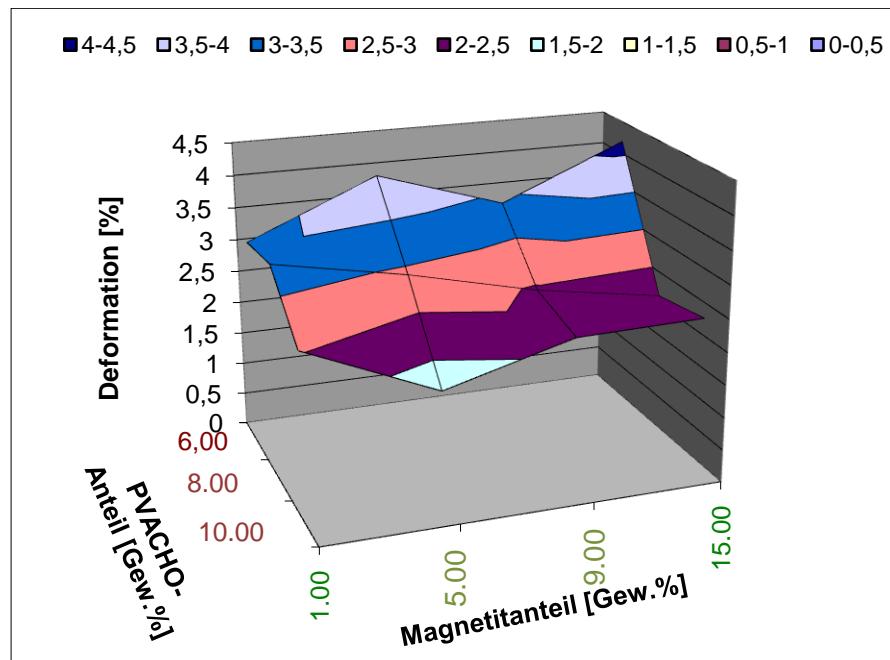


Abbildung 92: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von APP6M-Gelen im Magnetfeld

5.3.2.4. Stabilität

Fließgrenzen

Die Fließgrenze der APP6M-Gele zeigt die Stabilität der Gele gegenüber Scherkräften an. Im Vergleich zu PP6M-Gelen (Abbildung 93, blauer Bereich) entsprechen die Fließgrenzen der modifizierten Gele in etwa im gleichen Größenbereich. Mit zunehmendem Magnetitanteil zeigt sich eine Abnahme der maximalen elastischen Deformation.

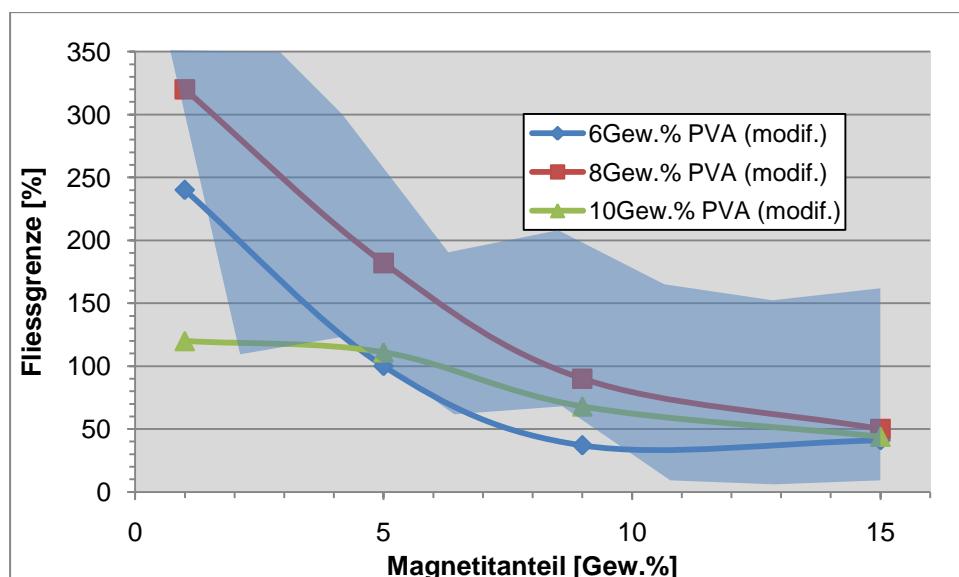


Abbildung 93: Auftragung der Fließgrenzen der APP6M-Gele (blau: Ergebnisse der PP6M-Gele)

Die wichtigsten Punkte, die durch das Coating und die chemische Bindung des Magnetits an das PVA verbessert werden sollten, sind die Stabilität gegenüber Säuren und das Herauslösen von Magnetit aus den Gelstrukturen. Daher wurden die Tests für diese Eigenschaften mit den gleichen Magnetitbeladungen bei den anderen Gelen durchgeführt. Die Ansätze wurden dabei von 100 g Gesamtmasse auf 20 g Gesamtmasse reduziert.

Säurestabilität

Wie Abbildung 94 zu entnehmen, besitzen die Gele auch nach zwei Stunden im Säurebad noch mehr als 80% ihrer ursprünglichen Magnetisierung. Alle vorhergehenden Gele zeigten nach zwei Stunden unter 1% der ursprünglichen Magnetisierung.

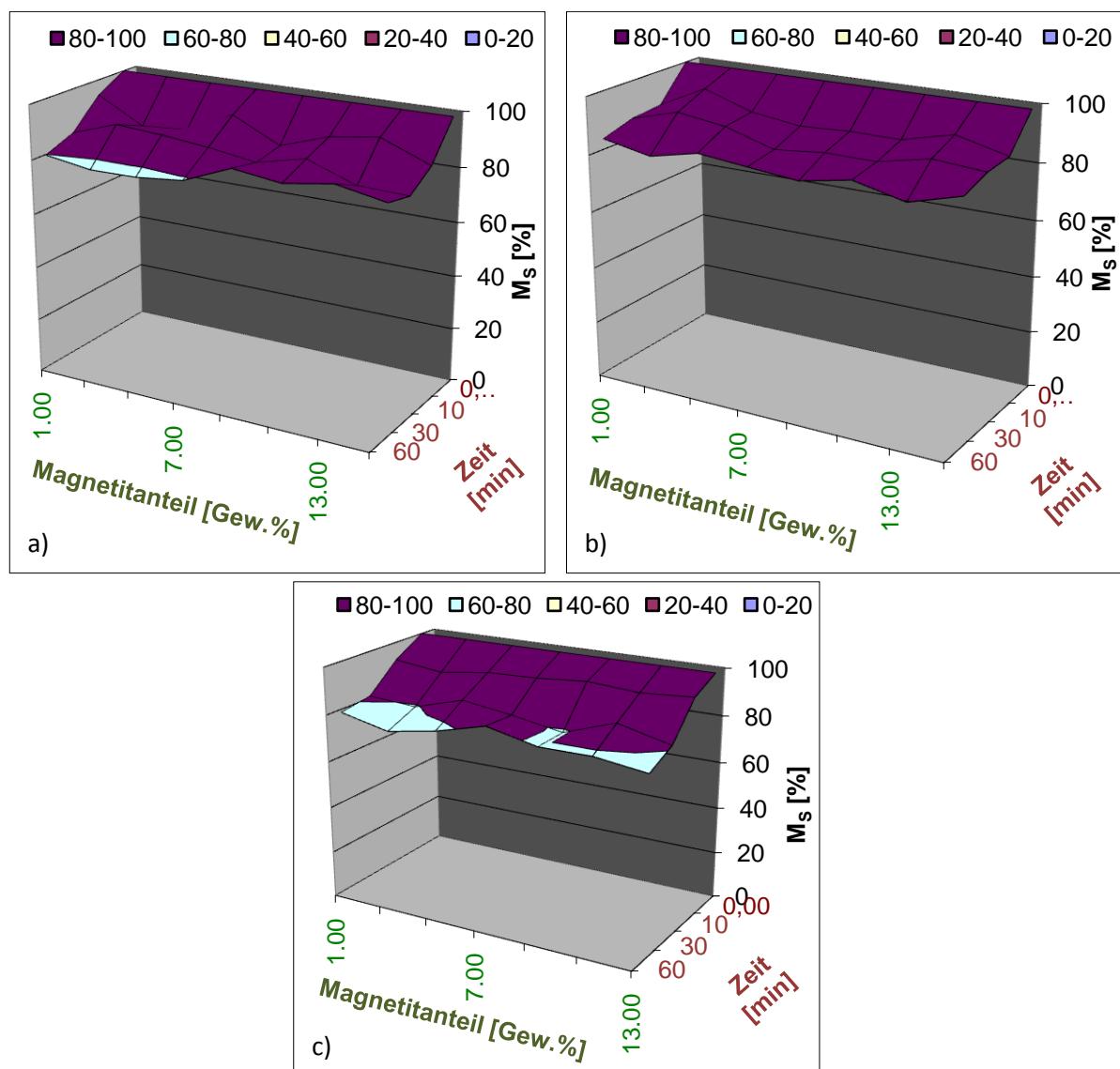


Abbildung 94: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen APP6M-Gele im Säurebad (a: 6Gew.% PVANHCHO; b: 8Gew.% PVANHCHO; 10Gew.% PVANHCHO)

Lagerstabilität

Während der Lagerstabilitätstests konnte bei den APP6M-Gelen keine Herauslösung von magnetischen Komponenten beobachtet werden. Es kann also von einer besseren Einbindung der Partikel in die Gelmatrix ausgegangen werden.

Obwohl die maximalen elastischen Deformationen der APP6M-Gele im externen Magnetfeld mit unter 3% nicht so hoch ausfallen wie bei PP6M-Gelen mit über 10% (Abbildung 81), sind die modifizierten PVA-Magnetit-Gele wesentlich stabiler gegenüber Säure und in Wasser und weisen zugleich alle anderen Vorteile von PVA-Magnetit-Gelen gegenüber den GM- und AM-Testgelen auf. Ein Nachteil dieser Gelart hinsichtlich einer Applikation besteht in der deutlich aufwendigeren Herstellung und den damit verbundenen höheren Kosten.

5.3.3. Synthese von Polyvinylalkohol-Gele mit Schwammstruktur

Das Coating und somit die Stabilisierung der Magnetitkerne kann mittels zusätzlicher Materialien (Abschnitt 5.3.2 - Silancoating) oder durch den Gelator selbst stattfinden. AM-Gele zeigen kaum ein Herauslösen des Magnetits bei den Langzeitversuchen und bei APP6M-Gele ergeben sich feste Einbindungen und eine verbesserte Säurestabilität. Bei beiden Gelsystemen ergaben sich durch die Einbindung des Magnetits auch Nachteile. Die APP6M-Gele weisen einer weniger hohe Sättigungsmagnetisierung und damit Deformation im Magnetfeld auf. Die Anlagerung des Magnetits an die Alginatmatrix beeinflusst die Elastizität und Stabilität der Gele negativ.

Eine Kombination der positiven Eigenschaften der PP6M-Gele mit denen der AM-Gele und APP6M-Gele sollte sich über ein Coating des Magnetits während der Gelbildung und durch den Gelator selbst erzielen lassen. Die resultierenden Gele schirmen das Magnetit im Inneren der Gele sowohl gegen mechanische Ausspülung als auch gegen chemische Einflüsse ab, während kein zusätzlicher unmagnetischer Feststoff die maximale Magnetisierung beeinflusst. Das PEG, das der PVA-Lösung beigesetzt wird, um die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beim Einfrieren zu verstärken, beeinflusst die Löslichkeit des Polymers und zeigt bei niedrigeren Temperaturen die Ausbildung von zwei Bereichen: eine PVA-reiche und eine PVA-arme Phase. Wird das Gel schnell eingefroren, so findet nur eine mikroskopische Phasenauf trennung statt und der Gelkörper wird nur über die PVA-reichen Phasen vernetzt. Ziel ist, durch Auswahl eines Zusatzes auch den Anteil des Magnetits in der PVA-reichen Phase zu erhöhen und in der PVA-armen Phase herabzusetzen [72]. Dadurch wird das Magnetit in den PVA-reichen Phasen durch die Gelbildung eingebunden und so vor chemischen Einflüssen geschützt (siehe Abbildung 95).

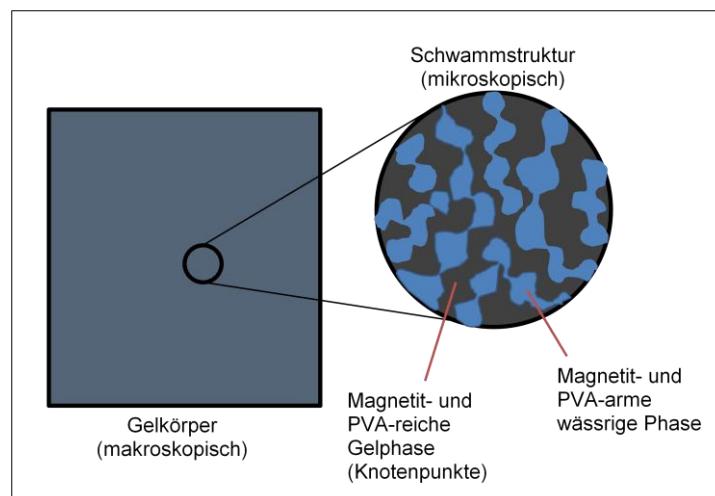


Abbildung 95: Schema der ausgebildeten Schwammstruktur bei Gelen aus PVA- und Magnetit-gekennzeichneten Phasen

Der gewünschte Effekt zeigt sich schon in geringem Maße in Mischungen einer PEG-Lösung und der Magnetit-Wasser-Suspension. Beim Vergleich des Einflusses von Lösungen mit PEG verschiedener Molekulargewichte (600, 1000, 3000, 6000, 10.000 und 15.000 g/mol) zeigten PEG 1000 und PEG 600 jeweils eine so starke Separierung an, dass Magnetit nur in einer der Phasen auftrat.

Als Testsystem wird in diesem Abschnitt PEG 600 verwendet, da sich dieses durch die geringere Molekülgröße und Viskosität leichter aus den Gelen wieder entfernen lässt und kostengünstiger als PEG 1000 ist.

5.3.3.1. Synthese der PVA-Gele

Die in diesem Abschnitt besprochenen Gele wurden daher wie die PP6M-Gele hergestellt, jedoch wurde statt PEG 6000 PEG 600 verwendet. Die so hergestellten Gele wurden entsprechend als ‚PP06M-Gele‘ bezeichnet.

In Tabelle 16 sind die kritischen Gelatoranteile von PP06M-Gelen angegeben. Diese entsprechen denen von PP6M-Gelen.

Tabelle 16: Kritische Gelatorkonzentrationen von PP06M-Gelen

Gelator	Gew.%(<i>Magnetit</i>) [%]	Gew.% _{min} ^{Gel} [%]	Gew.% _{max} ^{Gel} [%]
PVA-P600	0	4	18
PVA-P600	1	5	18
PVA-P600	5	5	17
PVA-P600	10	6	16
PVA-P600	15	7	15

Die Untersuchungsergebnisse der Temperaturen für Gelbildung und Gelauflösung zeigt Abbildung 96. Die Gelbildung entspricht der bei PP6-Gelen, die Gelauflösung findet bei etwas niedrigeren Temperaturen statt und nimmt bei Anteilen an PVA über 11Gew.% stetig ab. Die Bildung von stabilen PP6-Gelen findet bei sehr viel geringeren Temperaturen statt (-25°C), da sich erst bei diesen Temperaturen Schmelzzonen mit hohen Vernetzungsgraden ausbilden.

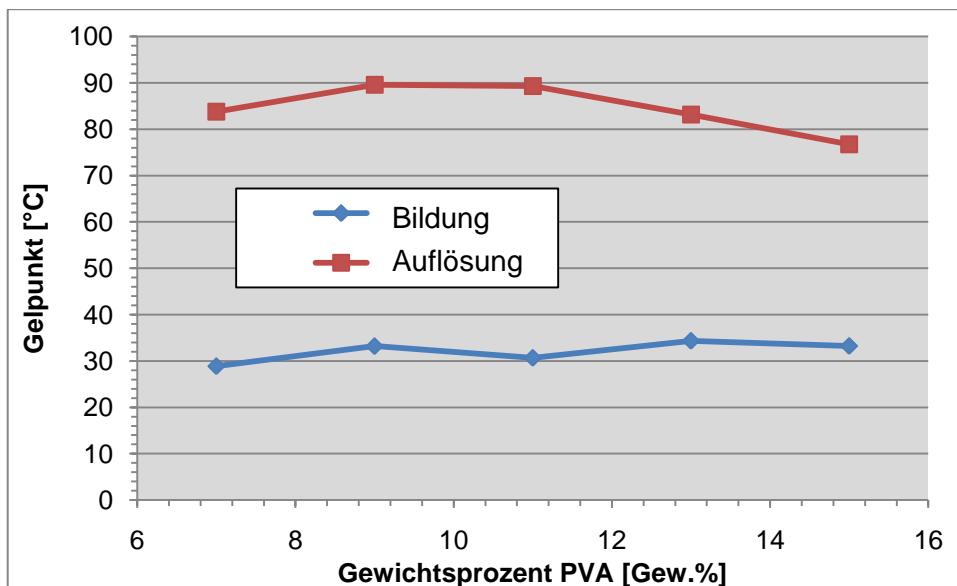


Abbildung 96: Gelbildungs- und Gelauflösungstemperaturen von PP06M-Gelen

5.3.3.2. Ergebnisse der rheometrischen Messungen

Poissonzahlen

Wie auch bei den bisher analysierten Gelen werden zunächst die Poissonzahlen der PP06M-Gele über Dehnungs- und Kompressionsversuche nach Abschnitt 4.1.3 bestimmt. Auffällig bei den Ergebnissen sind die starken Streuungen bei den Kompressionsversuchen. Diese werden im Gegensatz zu den Dehnungsversuchen nicht unter Wasser durchgeführt. Die PP06M-Gele weisen eine schwammartige Struktur auf und geben viel Wasser ab, wenn sie deformiert werden. Der Verlust an Wasser wird durch den Kontakt mit Luft noch verstärkt (Gegendruck gering) und es treten Veränderungen in der Größe auf, die unter Wasser nicht zustande kommen. Für die späteren Berechnungen werden daher die Ergebnisse der Dehnungsversuche herangezogen. Diese zeigen einen eindeutigen Trend zu niedrigeren Poissonzahlen bei höherem Magnetitanteil, eine Beeinflussung durch den Gelatoranteil lässt sich nicht erkennen. Im Vergleich mit anderen magnetisierbaren Gelen dieser Arbeit zeigen die Poissonzahlen der verschiedenen PP06M-Gele generell tiefere Werte um 0,3 bis 0,4.

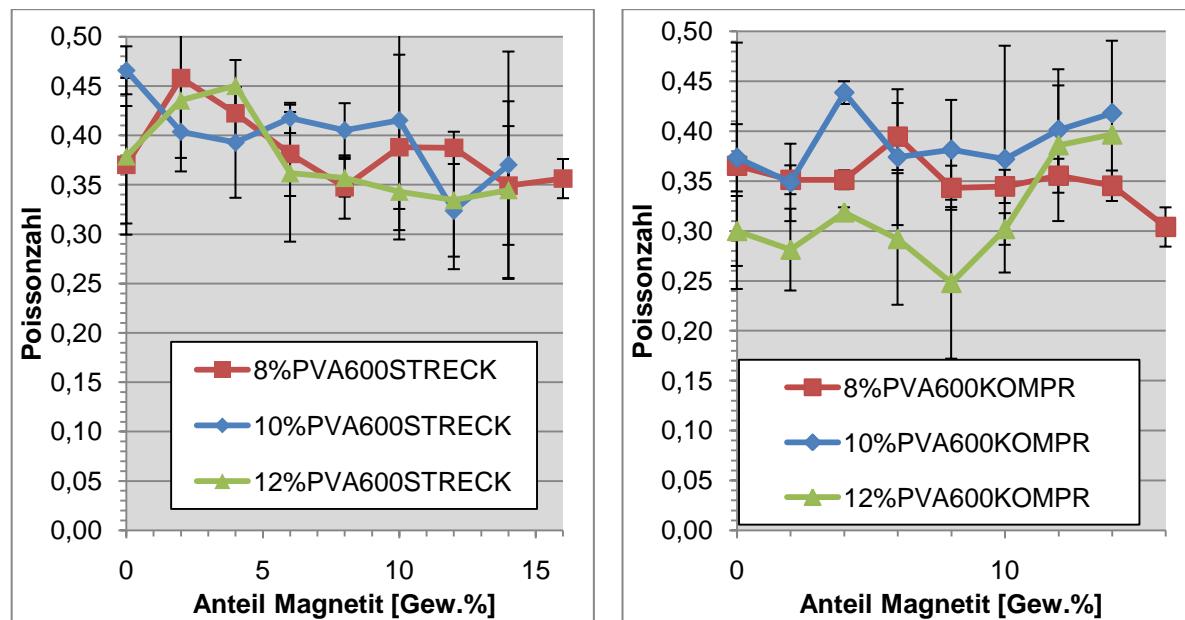


Abbildung 97: Poissonzahlen der PP06M-Gele (links: Streckversuch; rechts: Kompressionsversuch)

Verlustfaktoren

Die Verlustfaktoren der PP06M-Gele zeigen im Vergleich mit den PP6M-Gelen (Abbildung 98, blauer Bereich) Werte in den etwa gleichen Größenbereichen. Während die Verlustfaktoren bei 8Gew.% PVA eine Tendenz zu niedrigeren Werten bei höheren Gewichtsanteilen an Magnetit zeigen, bleiben die Verlustfaktoren bei Gelen mit mehr als 8 Gew.% PVA stabil. Geringere Mengen an PVA sind nicht in der Lage, hohe Mengen an Magnetit allein in den PVA-reichen-Phasen einzubinden, da weniger Gelator zur Verfügung steht. Bei höheren PVA-Anteilen tritt dieser Destabilisierungseffekt nicht auf, da mehr Gelator zum Umlagern verfügbar ist.

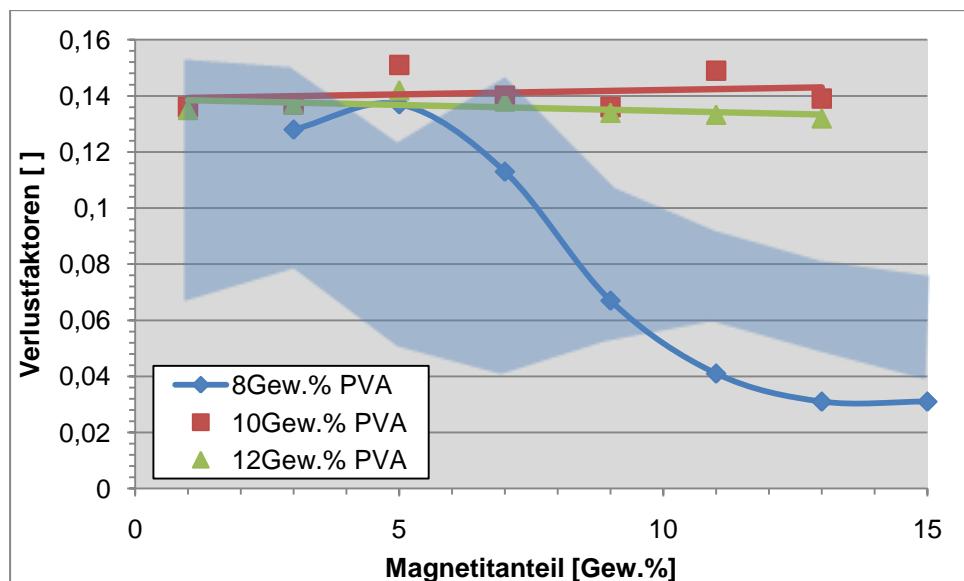


Abbildung 98: Verlustfaktoren der PP06M-Gele bei verschiedenen Magnetitanteilen (blau: Bereich der Verlustfaktoren der PP6M-Gele)

Elastizitätsmodule

Die komplexen E-Module der PP06M-Gele (Abbildung 99) zeigen kleinere Werte als die PP6M-Gele an (blauer Bereich). Der Anstieg der Module mit dem Magnetitanteil findet in nur geringem Maße statt. Im Mittel liegen die Werte der PP06M-Gele um den Faktor drei niedriger als die PP6M-Gele gleicher Zusammensetzung, was eine größere mögliche Deformation im Magnetfeld bedingt.

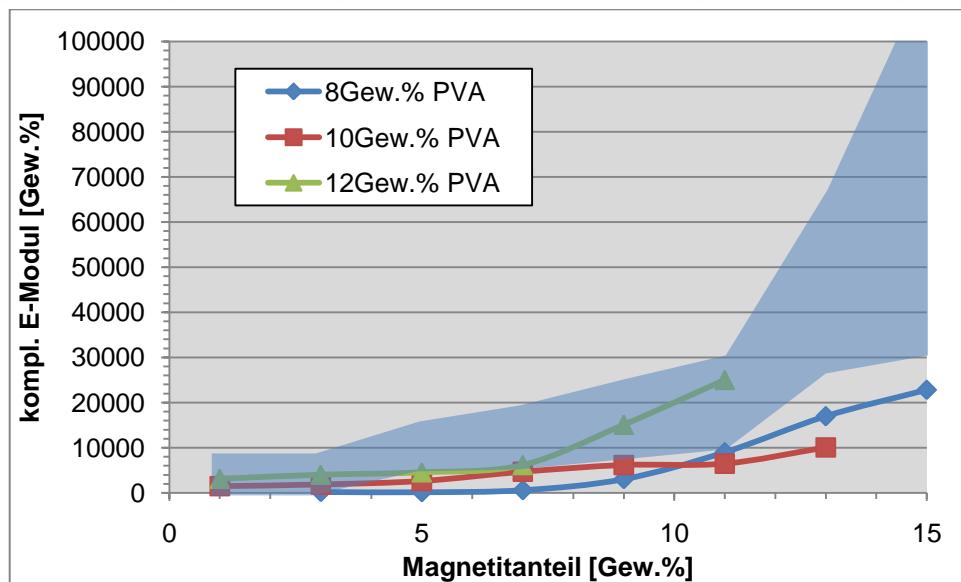


Abbildung 99: Auftragung der Elastizitätsmodule der PP06M-Gele (blau: Bereich der Ergebnisse der komplexen E-Module der PP6M-Gele)

Elastizitätsgrenzen

Die Elastgrenzen der PP06M-Gele liegen in den gleichen Größenbereichen wie die Grenzen der PP6M-Gele (Abbildung 100, blauer Bereich). Mit steigendem Magnetitanteil sinken die Elastgrenzen bis auf Werte unter der Hälfte der ursprünglichen maximalen elastischen Deformation und liegen damit, außer im Vergleich mit PP6M-Gelen, über den Werten der anderen in dieser Arbeit synthetisierten Gele mit gleichem Magnetitanteil.

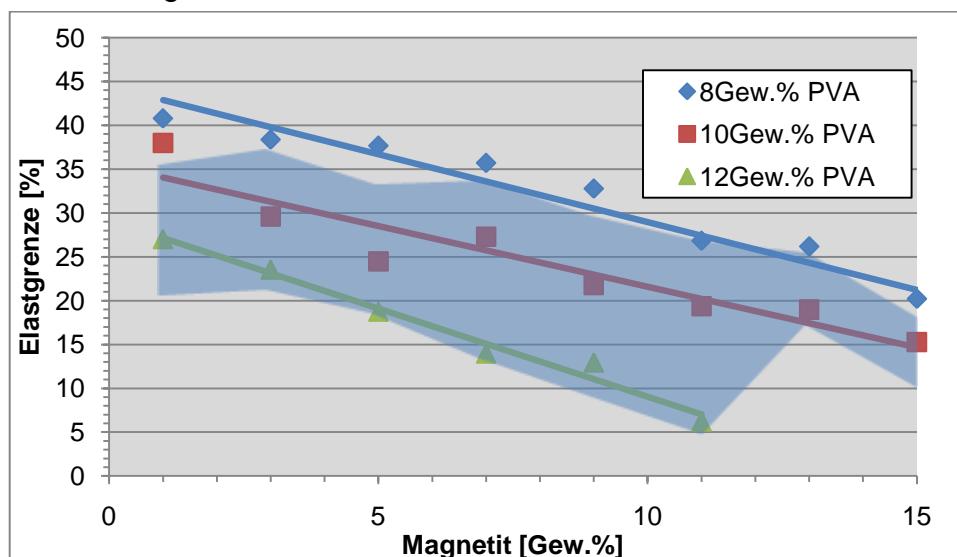


Abbildung 100: Elastizitätsgrenzen der PP06M-Gele (blau: Bereich der Ergebnisse der Elastgrenzen der PP6M-Gele)

Quellverhalten in Wasser

Die Ergebnisse der Quellungsversuche der PP06M-Gele mit verschiedenen Magnetitanteilen, dargestellt in Abbildung 101, weisen geringe Schwankungen um die ursprüngliche Masse und damit keine erkennbare Quellung auf. Diese Schwankungen ergeben sich durch die Messungenauigkeiten beim Entfernen des äußenen Wassers der Proben, da das benutzte Tuch Wasser aus der schwammartigen Struktur aufnimmt.

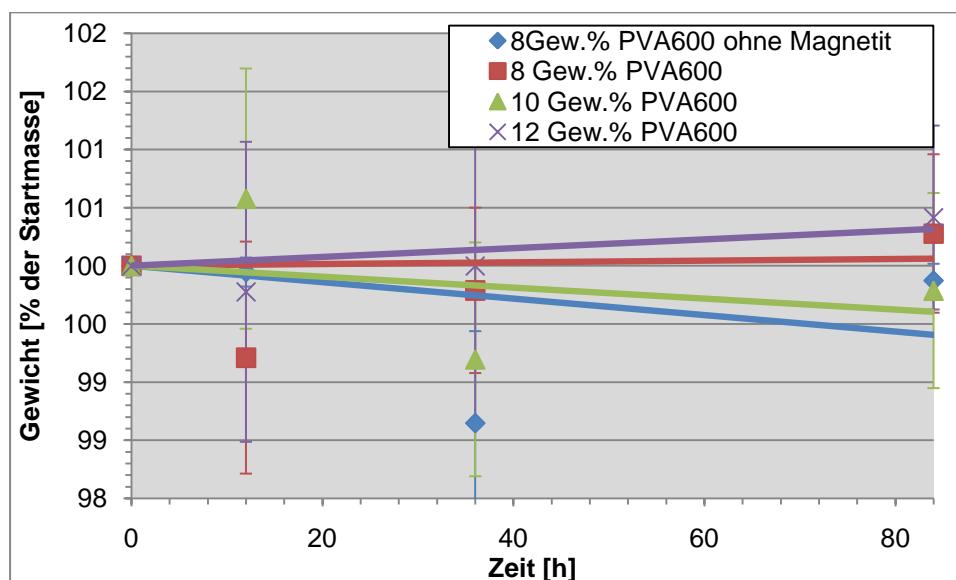


Abbildung 101: Ergebnisse der Quellungsversuche der PP06M-Gele

Wasserdurchlässigkeit

Die schwammartige Struktur der Gelkörper kann sich nachteilig auf die Eignung als Ventil auswirken, wenn dadurch ein zu starker Wasserdurchsatz durch die Partikel ermöglicht wird. Wichtig sind deshalb die Untersuchungen der Poren und der Durchlässigkeit der PP06M-Gele. Die Messung der Durchlässigkeit durch die PP06M-Gele und die Auftragung der Ergebnisse in Abbildung 102 ergeben eine im Vergleich zu den PP6M- Gelen um etwa 50% erhöhte Durchlässigkeit. Es ergibt sich keine Tendenz hinsichtlich des Magnetitanteils, was auf eine geringe Beeinflussung des Gelnetzwerkes trotz des Einbaus in die PVA-reichen Phasen der Vernetzung hindeutet. Hier unterscheiden sich die PP06M-Gele eindeutig von den AM- Gelen, wo ein deutlicherer Effekt zu sehen ist.

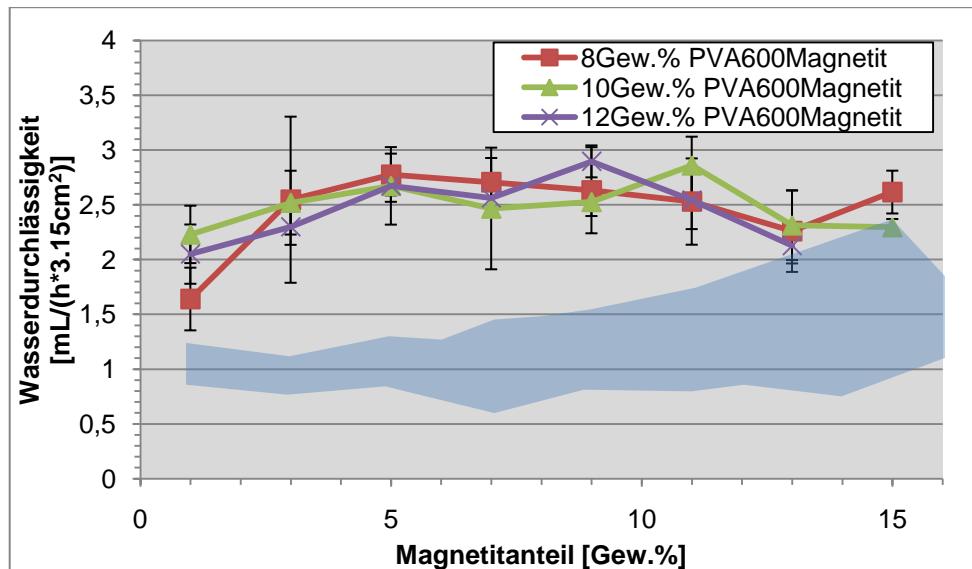


Abbildung 102: Durchlässigkeit von Wasser durch PP06M-Gele (blau: Ergebnisse der PP6M-Gele)

5.3.3.3. Magnetische Eigenschaften

Magnetische Sättigung

Die magnetische Sättigung der PP06M-Gele zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der berechneten und der tatsächlichen Magnetisierung der Gelkörper. Bei höheren Magnetitanteilen tendieren die Gele dazu eine höhere M_s aufzuzeigen als die erwartete. Der Fehler im Magnetitanteil bleibt gering, damit haben die PP06M-Gele eine ebenso gute Reproduktivität wie PP6M-Gele ohne ungewollte Bildung von Agglomeraten.

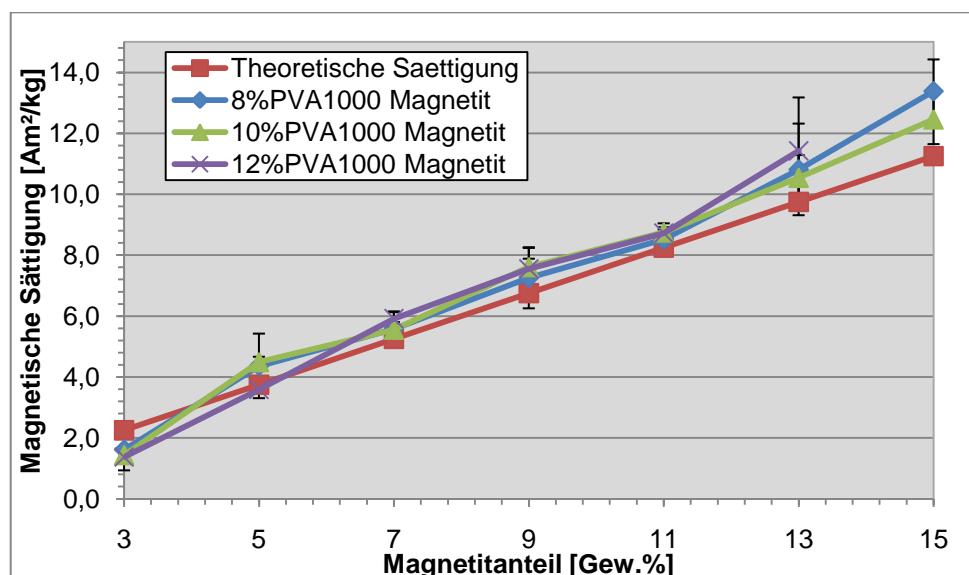


Abbildung 103: Auftragung der magnetischen Sättigung von PP06M-Gele

Simulation der Deformation in einem externen Magnetfeld

Aus den magnetischen Sättigungen und den E-Module lässt sich durch Berechnung mittels der finiten-Element-Methode die Deformierung im Magnetfeld voraussagen. In Abbildung 104 sind die Ergebnisse dieser Simulation aufgetragen. Die maximal möglichen Deformationen von 34% sind hierbei bei einer Zusammensetzung von 8Gew.% PVA und 9Gew.% Magnetit zu erreichen. Dies entspricht einer Steigerung um mehr als das Dreifache gegenüber den PP6M-Gelen. Die Werte der Elastgrenzen liegen höher als die Werte der berechneten Deformation und werden daher nicht berücksichtigt.

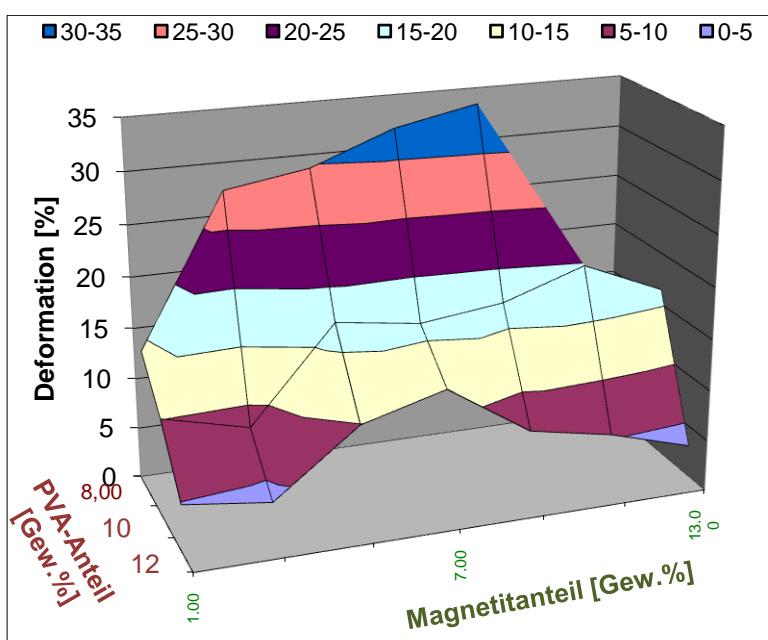


Abbildung 104: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von PP06M-Gelen

5.3.3.4. Stabilität

Fließgrenzen

Die Stabilität gegenüber Scherkräften wird durch die Bestimmung der Fließgrenze aus den Oszillationsversuchen ermittelt. Die Auftragung der Fließgrenzen über den Magnetitanteil zeigt für die PP06M-Gele im Vergleich zu den PP6M-Gelen (Abbildung 105, blauer Bereich) kaum Abweichungen. Es werden bei geringen Magnetitanteilen Fließgrenzen bei mehr als 400%iger Auslenkung gemessen. Ab dem Erreichen eines bestimmten Magnetitanteils sinkt die Fließgrenze nicht weiter und pendelt sich jeweils um einen Minimalwert ein.

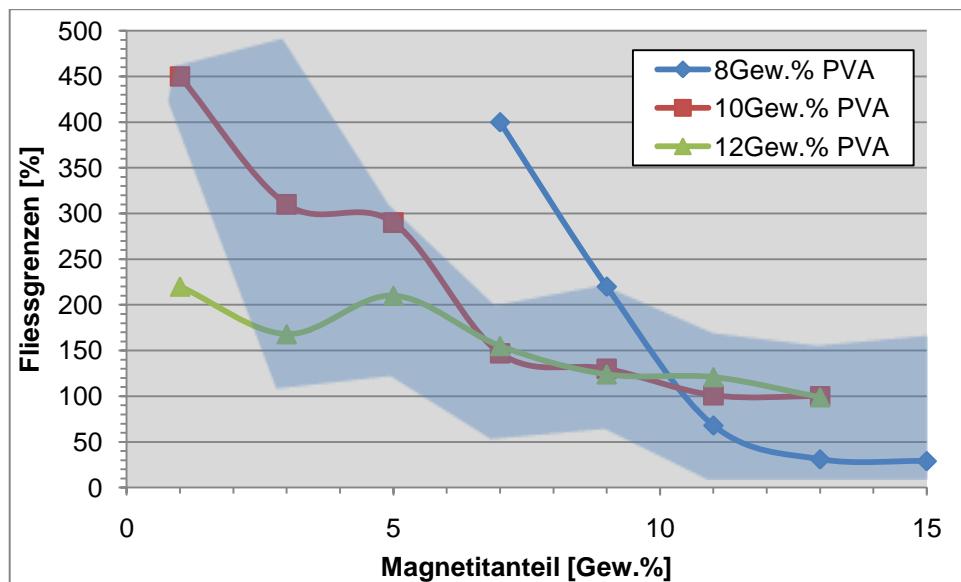


Abbildung 105: Auftragung der Fließgrenzen der PP06M-Gele verschiedener Magnetitanteile (blau: Fließgrenzenbereiche der PP6M-Gele)

Säurestabilität

Bei den Säurestabilitätstests zeigt sich neben einer deutlichen Verbesserung gegenüber den PP6M-Gelen bei höheren Magnetitanteilen und zunehmenden Gelatoranteil eine verstärkte Abnahme der magnetischen Sättigung mit der Zeit in einer Säurelösung.

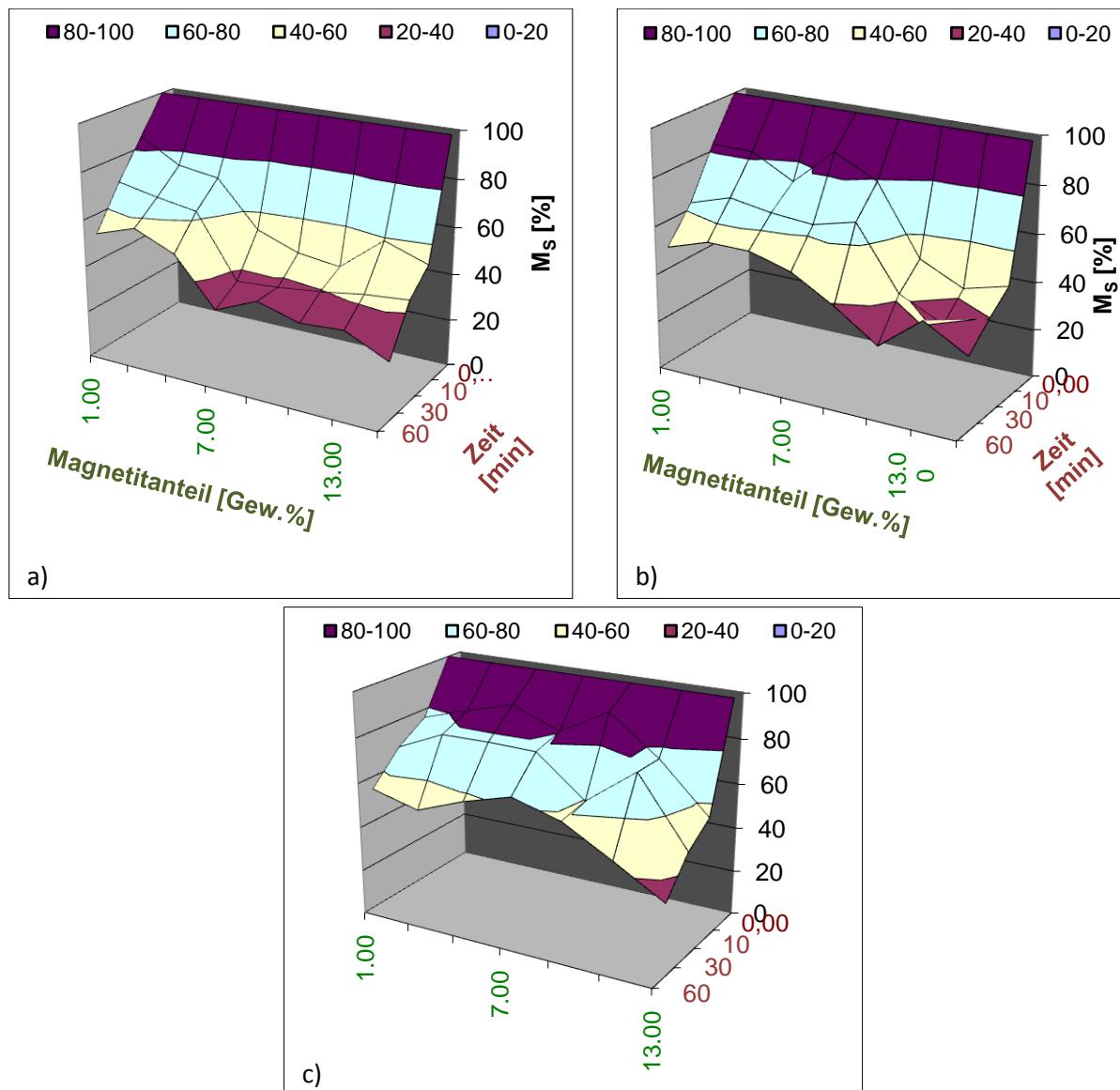


Abbildung 106: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen PP06M-Gele im Säurebad (a: 8Gew.% PVA; b: 10Gew.% PVA; c: 12Gew.% PVA)

Lagerstabilität

Während der Aufbewahrung der PP06M-Gelkörper in Wasser bei gleichzeitigem Rühren konnte kein Ausspülen von Magnetit beobachtet werden.

Die PP06M-Gele stellen im Vergleich mit den PP6M- und APP6M-Gelen eine deutliche Verbesserung dar. Die Säure- und Lagerstabilität der PP6M-Gele wurde hinsichtlich einer deformationsbezogenen Anwendung signifikant verbessert und zugleich der große zeitliche und finanzielle Mehraufwand bei der Herstellung von APP6M-Gele vermieden.

5.4. Erprobung der Gele als Mikroventil

Nachdem die GM-, AM- und NM-Testgele sowie die verbesserten Gelsysteme mit PVA-Gelatoren vollständig charakterisiert wurden, wurde mit den erfolgreichsten Gelsystemen ein Demonstrator konstruiert, der die Eignung des Gels als Komponente für magnetisch schaltbare Mikroventile demonstrieren sollte.

Hierbei wurden Versuchsaufbauten für die Regelung eines Flusses im Millilitermaßstab geschaffen und diese mit runden Gelkörpern zu einem magnetfeldsensitiven Sensor-Aktor-Ventilsystem vereint. Das Kanalsystem wurde durch das Gel blockiert, durch dessen Deformation freigegeben und durch die Rückstellung in die ursprüngliche Form nach Entfernung des äußeren Magnetfeldes wieder verschlossen (siehe Abbildung 4). Hierbei wurde zugleich die über die Simulation vorausgesagte Deformation überprüft.

5.4.1. Gelauswahl

Die GM-, AM- und NM-Testgelsysteme zeigen Schwächen bei kritischen Eigenschaften (Gelierung, Quellung, Deformation), so dass keines dieser Gelsysteme für die Anwendung als Sensor-Aktor-Ventilsystem in Frage kam. PP6M-Gele und die Weiterentwicklungen, APP6M- und PP06M-Gele, weisen verbesserte Charakteristika auf. Tabelle 17 stellt eine Gegenüberstellung aller Eigenschaften mit direkten Auswirkungen auf die Deformierung im Magnetfeld und eine Einbringung in ein Mikrofluidiksystem dar. Die Werte, die eine Verbesserung im Vergleich zu den Testsystemen darstellen, sind grün hinterlegt, während Orange keine oder nur eine geringe Veränderung und Rot Verschlechterung der Eigenschaft bedeutet. Die jeweils bestgeeigneten Ergebnisse sind durch ein dunkleres Grün gekennzeichnet. Während PP6M-Gele nur in der Langzeitstabilität schlechtere Ergebnisse aufweisen und sonst den Testgelsystemen entweder überlegen oder gleichwertig sind, besitzen APP6M-Gele auch herausragende Werte bei Säure- und mechanischer Stabilität, zeigen aber keine vergleichbar gute Deformation und bedürfen eine aufwendigen Herstellung. PP06M-Gele sind in allen Bereichen außer der Durchlässigkeit besser als Ventilsystem geeignet als die ursprünglichen Testgele und auch im Vergleich der PVAhaltigen Gelsysteme weisen sie die optimalen Ergebnisse auf.

Tabelle 17: Zusammenfassung der für eine Deformation kritischen Eigenschaften der PVA- und magnetithaltigen Gele

	PP6M-Gele	APP6M-Gele	PP06M-Gele
Min. Gelauflösung [°C]	79	89	77
Elastgrenze [%] *	25	22	35
Max. Quellung [%]	2	2,5	1,5
Max. Durchlässigkeit [mL/h*cm ²]	1,6	2,7	3,3
Max. Deformation [%]	10,3	2,4	34
Säurestabilität [% (Mag)/8h*Batch-Typ]	0	80	40
Langzeitstabilität	-	+	+
Syntheseaufwand / -kosten	+	-	+

* im Bereich der höchsten vorausgesagten Deformation

Auf Grund dieses Vergleiches wurden für den Ventildemonstrator Teststrukturen aus PP06M-Gelen verwendet.

5.4.2. Aufbau

Die Ventiltestsysteme wurden in einem Zweischrittverfahren konstruiert. Zum einen wurde ein Kanalsystem gefertigt, das die Beobachtung und Charakterisierung eines Testventils aus magnetischen Hydrogelen ermöglicht. Zum anderen wurden Gelstrukturen aus PP06M-Gelen hergestellt, die in ihrer Größe und Form in das Modellkanalsystem einfach eingeführt wurden und alle Funktionen eines Ventilsystems erfüllten.

5.4.2.1. Herstellung eines geeigneten Mikrofluidiktestsystems

Das Kanalsystem wurde in einem Acrylglaswürfel mit der Kantenlänge 80 mm realisiert (Abbildung 107). In diesen Würfel wurden ein Kanal mit 4 mm Durchmesser und ein zweiter mit 1 mm Durchmesser gebohrt. Der zweite Kanal traf in der Mitte des Würfels in einem 90° Winkel auf den ersten Kanal. Durch den kleineren Kanal wurde eine Aluminiumstange eingeführt, die als Haltespan für das Ventilsystem diente. Unter der Kreuzung der beiden Kanäle befand sich ein als Magnetschuh fungierender Eisenzyylinder.

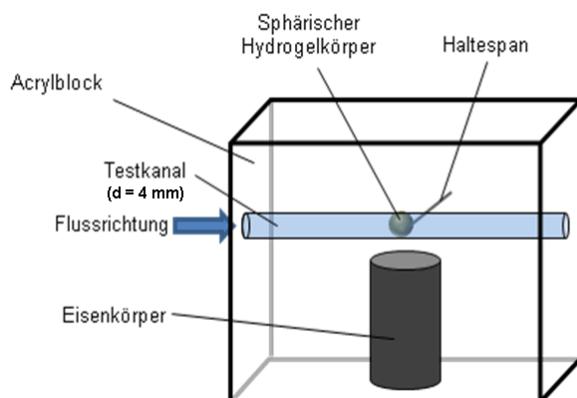


Abbildung 107: Kanalsystem für die Applikationsdemonstration eines Ventilsystems (a: Schematische Darstellung); (b: Foto des verwendeten Modellkanalsystems)

Um einen Fluss von Wasser durch den Kanal zu realisieren, wurde auf einer Seite über einen Schlauch ein Wasserreservoir (50 mL) angeschlossen, das mittels eines Hahns geregelt werden konnte. Auf der anderen Seite floss das Wasser in ein Becherglas, das auf einer Waage stand. Durch die Ermittlung der geflossenen Wassermasse pro Zeit wurden das Volumen und daraus der zeitabhängige Fluss ermittelt.

5.4.2.2. Synthese geeigneter PP06M-Gelstrukturen

Der zylindrische Kanal der Teststruktur hatte einen Durchmesser von 4 mm. Um diesen Kanal effektiv mit einem Gel zu verschließen, wurde eine PP06M-Gelkugel mit dem gleichen Durchmesser hergestellt.

Dazu wurden die Gelkomponenten mit der Zusammensetzung 9,9 g Magnetit, 7,2 g PVA und 73,9 g Wasser mit zusätzlichen 9 g PEG 600 bei 90°C gelöst bzw. suspendiert. Dies entspricht dem als optimal berechneten Verhältnis von 8Gew.%PVA und 11Gew.% Magnetit. Die Mischung wurde bis zur vollständigen Vermischung geschüttelt und darauf im heißen Zustand in eine Einweg-Spritze (25 mL) eingefüllt. Tropfenweise wurde nun in flüssigen Stickstoff je ein Teil der Mischung eingetropft. Die Größe der entstehenden Partikel konnte durch den Durchmesser der Tropföffnung (Kanüle) kontrolliert werden.

Der flüssige Stickstoff und die darin enthaltenen Gelkugeln wurden anschließend in einen Gefrierschrank bei -25°C überführt und dort belassen, bis der Stickstoff vollständig verdampft war. Nach dem Verdampfen wurden ausgewählte Gelkugeln mit einem Spatel in Valcon-Tubes (10 mL) mit 4°C Wasser überführt und in einem Kühlschrank der gleichen Temperatur deponiert. Viermal wurde in einem Zeitraum von 24 Stunden das Wasser komplett gewechselt, ohne die Partikel dabei einer Deformation oder vollständigem Luftkontakt auszusetzen.

Die so entstandenen Gelpartikel wurden ein weiteres Mal hinsichtlich ihrer passenden Größe (Durchmesser 4 mm) untersucht und darauf in das Testsystem eingebracht. Hierbei wurde wiederum auf möglichst geringen Luftkontakt geachtet. Über den Kanaleingang auf der stopperabgewandten Seite konnte das Gelpartikel in den Kanal eingebracht werden.

5.4.3. Demonstration

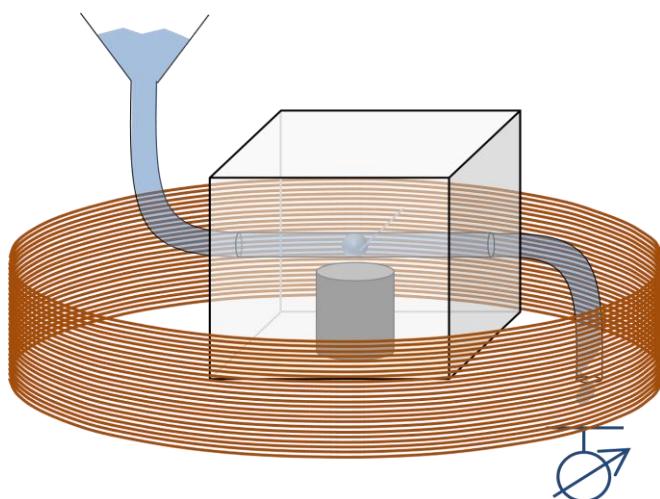


Abbildung 108: Aufbau der Applikationsdemonstration

Schalten des Elektromagneten und den resultierenden magnetischen Feld-Gradienten direkt über dem Eisenkern wurde das Gelpartikel deformiert und so der Wasserfluss durch den Kanal geregelt.

Um die Eigenschaften des Gelventils gut zu charakterisieren, wurde nicht nur der Fluss durch den Kanal mittels zeitabhängiger gravimetrischer Messungen bestimmt, sondern auch mit einer Kamera das Partikel während der Schalt- und Ruhphasen aufgezeichnet. So konnte auf die tatsächliche Deformation im Magnetfeld geschlossen werden und die Stärke des Magnetfeldes entsprechend geregelt werden, dass die Elastgrenzen nicht überschritten wurden. Ebenso konnte dadurch eine eventuelle Veränderung des Gelzusammenhaltes nach mehreren Zyklen des Schaltens beobachtet werden.

5.4.4. Ergebnisse

Zunächst wurde die Form des Partikels ohne angelegten Wasserdruck vermessen. Dazu wurde der Strom auf die Spule geregelt und die Deformation und die Rückstellung festgestellt. Wie in Tabelle 18 ersichtlich, ergaben sich Rückstellungen von 100% bis zu einer Deformation von 33%. Dies entspricht den Ergebnissen der maximalen elastischen Deformation der PP06M-Gele (siehe Abbildung 100).

Die praktisch gemessene Deformation eines PP06M-Gelpartikels entspricht mit 33% weitgehend der theoretisch vorausgesagten.

Um die Deformierung im Magnetfeld und die Regelung eines Wasserflusses mittels eines PP06M-Gelkörpers zu untersuchen, wurde der im vorherigen Abschnitt beschriebene Aufbau in einen Elektromagneten so eingebracht, dass der Eisenkern als Magnetschuh direkt in der Mitte der Spule saß und mit dessen oberem Rand abschloss (Abbildung 108). Durch das

Tabelle 18: Geflossener Strom und die resultierenden Magnetfelder, Deformationen und Rückstellungen im Kanalsystem

Strom [A]	Magnetfeld [mT]	Deformation [%]	Rückstellung [%]
1	60	12	100
2	120	16	100
3	180	22	100
4	230	27	100
5	290	33	100
6	350	35	90

Nach der Ermittlung der Versuchsbedingungen wurde die Geschwindigkeit der Deformation des magnetisierbaren Gelventils bestimmt. Dafür wurde die Deformation ohne angelegten Wasserdruck bis zur Elastgrenze über die Kamera aufgenommen und das Video nach Timecode und Einzelbildern ausgewertet. Abbildung 110 zeigt die Zeit, die für die Deformation beim Einschalten und Ausschalten des äußeren Magnetfeldes benötigt wird. Daraus ergab sich eine effektive Öffnung des Ventils bis 33% in 130 ms und Schließung durch Abschalten des Feldes in 800 ms.

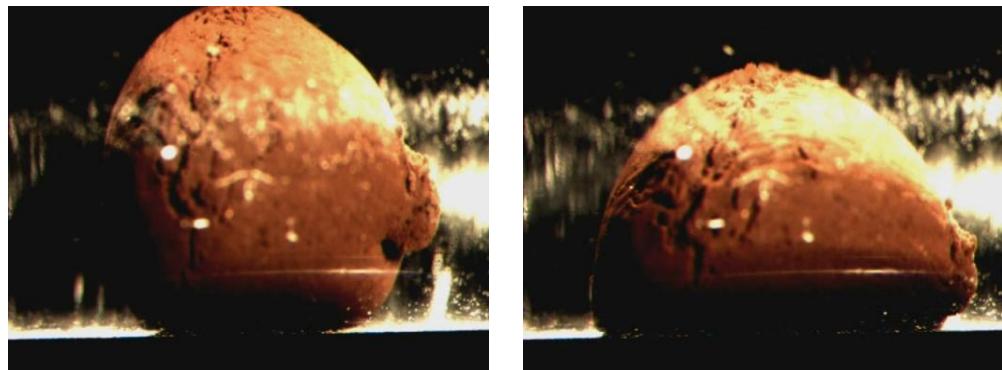


Abbildung 109: PP06M-Partikel im Kanal (links ohne, rechts mit äußerem Magnetfeld)

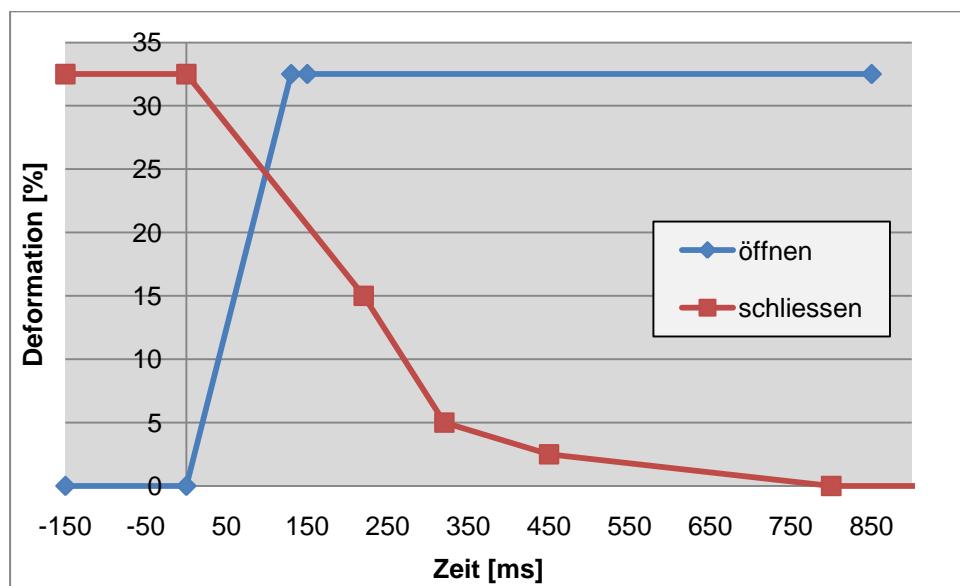


Abbildung 110: Öffnungs- und Schließ-Zeiten des magnetischen Ventils (Bei 0 ms fand jeweils die Schaltung des magnetischen Feldes statt)

Es wurde nicht die maximal mögliche elastische Deformation verwendet, da durch die Schaltzyklen die verwendete Magnetspule erhitzt wird und es so zu Materialschäden kommen konnte. Die tatsächlich verwendete Deformation in diesem Versuch betrug 16%.

Wie in der Abbildung 111 zu erkennen, ist es möglich, einen Wasserfluss durch einen Kanal mittels eines magnetisch deformierbaren Gelventils zu steuern. Durch die Wasserdurchlässigkeit der Partikel und Unebenheiten auf der Partikeloberflächen oder des Kanalsystems ergibt sich auch bei geschlossenen Ventilen ein Fluss durch den Kanal. Dieser Nullfluss beträgt unter 2 mL/min. Bei geöffnetem Ventil fließt eine bis zur zehnfache Menge an Wasser durch das System.

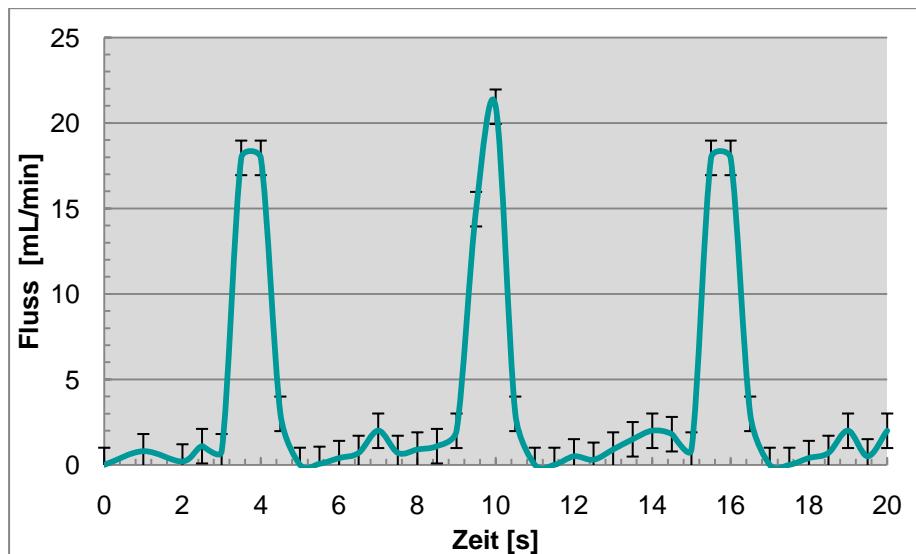


Abbildung 111: Fluss durch den Testkanal mit drei Schaltzyklen

5.4.5. Eignungspotential magnetischer Ventile

Der Stand der Technik sind Mikroventile auf Basis von thermosensitiven Gelen. Diese geben durch Kollabieren des Gels und damit verbundene Volumenkontraktion bei Überschreiten einer kritischen Temperatur einen Flüssigkeitsstrom frei. Dadurch müssen zwangsläufig Temperaturgradienten innerhalb des Analytmediums erzeugt werden. Die Temperatur eines Systems ist jedoch ein reaktionsbeeinflusender oder oft sogar reaktionsbestimmender Faktor [38]. Die entstehenden Gradienten können unter Umständen unerwünschte Nebenreaktionen im Analyten hervorrufen. Die Denaturierung von Biomolekülen nimmt mit steigender Temperatur drastisch zu, während die Reaktionsgeschwindigkeiten zunehmen [40]. Dies führt zu ungewollten Effekten wie der Verlagerung von Reaktionswegen oder der Denaturierung von Biomolekülen. Weiterhin sind viele Detektionsverfahren auf konstante Temperaturen bei der Messung angewiesen, um Schwankungen in den Ergebnissen zu vermeiden, z. B. in der UV-Vis-Spektroskopie [50]. Ein weiterer Nachteil der thermosensitiven Ventile sind die Schaltzeiten von über einer Sekunde. Während dieser Zeit können je nach Flussrate ganze Messvolumina in Mikrofluidikdimensionen durchgespült werden, was bei kleinen Analytmengen nachteilig ist.

Die magnetische Steuerung eines Sensor-Aktor-Systems reduziert diese sich nachteilig auf Messungen auswirkende Eigenschaften durch schnelle Reaktionszeiten und die Steuerung über ein Magnetfeld, das die Substrate und Lösungsmittel nicht beeinflusst.

Durch die Applikation der Gele als Ventilsystem in dieser Arbeit sollte gezeigt werden, dass die synthetisierten und optimierten Hydrogel-Ventilsysteme in der Lage sind, nicht nur die typischen Nachteile von Mikroventilen, wie ihre hohen Auschussanteile und Kosten durch Verzicht auf Zugänge von außen, zu vermeiden, sondern auch die erwähnten Nachteile der thermosensitiven Mikroventile auszugleichen. Ein solches Ventil sollte kleine Totvolumina aufweisen und leicht in ein Kanalsystem eingebaut werden können.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von magnetisch deformierbaren Hydrogelen und deren Optimierung hinsichtlich einer maximalen reversiblen Deformation. Dafür wurde in einem ersten Teil die Verwendbarkeit von verschiedenen Gelatoren zur Bildung solcher Gele und deren Eigenschaften untersucht. In einem zweiten Teil wurden, ausgehend von den Ergebnissen des ersten Teils, die Gele mit Bezug auf deren Stabilität und Deformation in einem angelegten Magnetfeld durch Modifikation der Gelatoren und Synthesewege optimiert. Weiterhin wurde eine Methode entwickelt magnetisch deformierbare Gelkugeln der optimierten Gelsysteme mit definierten Durchmessern herzustellen und abschließend wurde deren Eignung als Ventilsystem in mikrofluidischen Systemen gezeigt.

Bei der Evaluierung von repräsentativen Gelen, die sich in ihrer Vernetzungsart unterscheiden, wurde das größte Potential zur Bildung von magnetischen deformierbaren Hydrogelen bei wasserstoffbrückenvernetzten Gelatine-Magnetit-Hydrogelen (GM-Gele) identifiziert. Diese Gele weisen einen geringen Preis, eine leichte Herstellung und die höchste Deformation aller untersuchten Gelvarianten in einem externen Magnetfeld auf, lösen sich jedoch bei einer längeren Lagerung in Wasser auf.

Durch die Verwendung von Polyvinylalkohol als Gelator gleicher Vernetzungsart wurde die Lagerstabilität im Vergleich zu den GM-Gele deutlich erhöht und die Deformation in einem angelegten magnetischen Feld weiter verbessert. Durch die Entwicklung von kovalent in die Polymermatrix eingebundenen nanoskaligen und mittels Silan gecoateten, „silanisierten“, Magnetitkristallen entstanden Kompositgele, die auch nach einer Stunde in einer Salzsäurelösung (pH = 2) mehr als 80% ihrer Magnetisierung besitzen, keine Magnetitauswaschung zeigen und somit eine herausragende Langzeitstabilität aufweisen (APP6M-Gele). Des Weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung von Gelen entwickelt, das es erlaubt, magnetisch deformierbare Hydrogele mit reversiblen Deformationen von mehr als 30% ihrer Gesamtgröße bei gleichzeitig hoher chemischer und mechanischer Stabilität zu erzeugen (PP1M-Gele). Diese Gele besitzen damit die höchste bekannte reversible Deformation in einem externen Magnetfeld. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass es möglich ist durch entsprechende Prozessführung bei der Herstellung, Gelkugeln der PP1M-Gele mit definierten Durchmessern zu erhalten.

Eine PP1M-Gelkugel mit einem Durchmesser von 4 Millimetern wurde in ein Modell eines mikrofluidischen Kanals eingebracht, wodurch sich durch Ein- und Ausschalten eines externen magnetischen Feldes ein wässriger Volumenstrom durch den Kanal erfolgreich regeln ließ. Die sich ergebenden Schaltzeiten von weniger als 150 Millisekunden für das Öffnen und weniger als 800 Millisekunden für das

Schließen des Kanals betragen nur einen Bruchteil der Schaltzeiten bisheriger Sensor-Aktor-Ventile auf Hydrogelbasis und zeigen damit das große Potential der in dieser Arbeit untersucht und synthetisierten Gele.

7. Ausblick

Die bisherigen Arbeiten bestätigen, dass magnetisch deformierbare Hydrogele bestehend aus Polyvinylalkohol (PVA), nanoskaligen Magnetitkristallen und Wasser ein großes Potential hinsichtlich des Einsatzes als Sensor-Aktor-System zeigen. Über eine gezielte Syntheseführung sowie eine anwendungsorientierte Formgebung können zudem die gewünschten Eigenschaften weiter optimiert werden.

Als magnetisch steuerbares Ventil weisen die Gelpartikel einen schwachen Wasserfluss auch im geschlossenen Zustand auf. Da dieser Nullfluss die Effektivität eines Ventilsystems einschränkt, muss ein Schwerpunkt der Weiterentwicklung der Gelventile auf der Minimierung der Wasserdurchlässigkeit liegen. Es gilt festzustellen, wie die Durchlässigkeit durch Zusätze sowie eine Modifikation des Abkühlungsverfahrens gesteuert werden kann.

Die Säure- und Lagerstabilität der Gele konnte im Verlauf der Arbeit verbessert werden. Die maximale erreichte Stabilität wiesen hierbei die Gele aus chemisch modifiziertem PVA und silanisiertem Magnetit auf. Bei diesen war allerdings die maximale Deformation im angelegten Magnetfeld gering. Durch die Untersuchung von Gelen aus Mischungen an modifiziertem und unmodifiziertem PVA könnte ein auf die jeweilige Anwendung hin optimierter Kompromiss zwischen maximaler Deformationen und chemischer Stabilität der resultierenden Gele bestimmt werden.

Die Verwendung als Ventilsystem ist nur eine der denkbaren Anwendungen magnetisch deformierbarer Hydrogele. Als mögliche weitere Anwendungen kommen die Gele als Transportmittel für Pharmakotherapien (engl.: „Drug-Delivery-Systems“) oder als Material für anisotrope Quellungen in Frage. Es wurden Versuche hinsichtlich dieser Anwendungen durchgeführt, die zeigten, dass in den Gelen eingeschlossene Moleküle durch Deformation in einem Magnetfeld freigesetzt werden können. Zudem ergab die Einwirkung nur lokal wirkender statischer Magnetfelder eine anisotrope Quellung der Gele, wobei das Ausmaß der Anisotropie und die Schärfe der Konturen noch gering waren. Zur Optimierung der entwickelten magnetisch deformierbaren Hydrogele im Hinblick auf verschiedene Anwendungen sind daher noch umfangreiche experimentelle Forschungsarbeiten sowie eine Verbesserung der Simulation des mechanischen Gelverhaltens notwendig.

8. Anhang

8.1. Experimentelle Randbedingungen und verfahrensbedingte Fehler

Bei der Betrachtung von Fehlern bei analytischen Messungen müssen zwei Ursachen unterscheiden werden:

Zufällige Fehler: Führen zu einer Streuung um einen Mittelwert.

- Ungenaues Arbeiten des Experimentators
- Inhomogenität der Proben bei Mehrfachmessungen
- Begrenzte Präzision der Messanlagen (z. B. Waage, Spektrometer)

→ Limitieren die Präzision

Systematische Fehler: Führen zu einer konstanten Abweichung von einem Mittelwert.

- Inhomogenität mehrerer Probenentnahmen einer Probenstelle
- Falsch justierte Messgeräte
- Ungenaue Kalibrierfunktionen

→ Limitieren die Genauigkeit

8.2. Fehlerabschätzung

Alle Fehlerabschätzungen beziehen sich auf Literaturangaben und Standardabweichungen von mindestens drei Einzelmessungen derselben Probe. Bei Geräten wurden die Angaben des Herstellers zur Standardabweichung übernommen und mit den Standardabweichungen von mindestens drei Einzelmessungen derselben Probe verglichen.

- Bestimmung der Aminogruppen (spektroskopisch): $\pm 10\%$
- Gravimetrische Bestimmungen: $\pm 3\%$
- Rheometrische Messungen: $\pm 10\%$
- Streckversuche: $\pm 10\%$
- Magnetische Sättigung: $\pm 5\%$
- Auswertung Elastgrenzen: $\pm 10\%$

8.3. Messprotokolle

Bestimmung der Gelgrenzen

Gelbildung:

Das Rheometer (MCR 301 von Anton Paar), der Auswerterechner und das Gegenthermostat mit Umwälzpumpe auf 0°C werden gestartet. 25 mL der Gelator-Lösung werden in einer Zylinder-Geometrie in das Rheometer eingefüllt und auf Messstemperatur gebracht. Bei temperaturabhängiger Gelierung ist dies 90°C, in allen anderen Verfahren 25°C. Nun wird eine Kegel-Messgeometrie (50 mm, 20°) in die Gelatorlösung herabgesenkt und im Rotationsmessmodus die Viskosität bei einer Winkelgeschwindigkeit von 60 min⁻¹ gemessen und logarithmisch aufgetragen.

Bei der temperaturabhängigen Gelbildung wird die Viskosität über die abnehmende Temperatur (-2°C/min), ansonsten über die Zeit (30 Messpunkte/Minute) aufgenommen und aufgetragen. Bei der Gelierung mittels Vernetzer (Alginat) wird zusätzlich nach zwei Minuten nach Beginn der Messung der Initiator manuell zu der Gelatorlösung hinzugegeben. Aus der Auftragung wird die Gelbildungstemperatur oder -zeit berechnet.

Gelauflösung:

Bei allen Gelproben wird die Viskosität gegen die steigende Temperatur (2°C/min) aufgetragen. Begonnen wird 5°C unter der Gelbildungstemperatur mit einem Minimum von 0°C. Die Gelauflösung wird durch eine sprunghafte Erniedrigung der Viskosität angezeigt.

Bestimmung der Fließgrenzen

Die Oszillationsmessung im Rheometer erlaubt die direkte Bestimmung der Verlust- (G'') und Speichermodul (G'), des komplexen Schubmoduls (G^*), des Verlustfaktors ($\tan \alpha$) und der Fließgrenze. Für diese Messung werden 3 zylindrische Gelprobenkörper mit den Maßen H = 0,5 cm / Ø = 2 cm gemäß der Syntheseabschnitte hergestellt. 30 Minuten vor dem Einbringen in die Messapparatur werden die Gelkörper bei 20°C in einem Exsikkator (Gelatine bei 4°C im Kühlschrank) über einer Wasserschale aufbewahrt.

Das Rheometer wird wie bei der Gelbildung bestimmt gestartet. Die bei dieser Messung verwendete Meßgeometrie besteht aus dem Plattensockel ‚Peltier Platte‘ mit aufgeschraubter Platte ‚25mm profiliert‘ und der eingespannten Gegenplatte ‚25 mm profiliert‘. Das Peltier-Element der aufgeschraubten Platte wird auf 20°C (Gelatine 4°C) eingestellt. Nachdem die Temperatur erreicht ist, wird die Gegenplatte mittels ‚Kraft-Stop‘ auf das Gel abgesenkt bis ein Druck von 1 N entstanden ist. Der

konstante Druck bewirkt den Ausgleich der Messunterschiede durch synthesebedingte Höhenschwankungen.

Die Steuersoftware wird im Modus ‚Amplitudensweep‘ gestartet und über das Steuerfenster eine variable Deformation ausgewählt. Auf diese Weise weist die sinusförmige Torsionsschwingung $\gamma(t)$ des Messkörpers stets eine gleichbleibende Schwingungsdauer t auf, während die maximale Auslenkung des Drehwinkels ω für jeden Messpunkt vergrößert wird.

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

Gleichung 32

Als Anfangswerte wird die Kreisfrequenz ω bei 10 rad/s belassen und der Anfangs-, sowie der Endwert der Deformation bei $0,01\text{ s}^{-1}$ und 100 s^{-1} . Während der Messung werden Verlust-, Speicher- und komplexes Schubmodul, sowie der Verlustfaktor gegen die Deformation [%] logarithmisch aufgetragen.

Bestimmung der Poissonzahl

Streckversuch:

Die Messapparatur wurde von der mechanischen Werkstatt des Institutes für technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe entworfen. Diese spannt die Gelstrukturen mittels eines Rundverschlusses ein und durch die rein mechanische Messung ist sie in der Lage, auch unter Wasser (Lösungsmittel) zu messen.

Zum Vermessen einer Gelprobe werden jeweils drei zylindrische Messkörper der Gele (Höhe 7 cm – Durchmesser 1,5 cm) hergestellt und in den Messaufbau eingespannt. Während des langsamen Streckens wird optisch der Durchmesser anhand einer hinter dem Messkörper vorhandenen Skala bestimmt und gegen die Streckung aufgetragen. Die Poissonzahl wird daraus mittels Gleichung 9 bestimmt.

Kompressionsversuch:

Die zweite Methode der Messung der Querdehnungszahl wird über einen Stauungsversuch durchgeführt. Dazu wird ein zylindrischer Gelkörper mit 4 cm Höhe und 2 cm Durchmesser hergestellt und zwischen die Platte-Platte-Messeinheit des in dieser Arbeit verwendeten Rheometers eingeführt. Während des motorisierten gleichmäßigen Absenkens (0.01 cm/s) der oberen Platte bei 20°C wird die Vergrößerung des Gel-Durchmessers mittels einer angelegten Skala aufgenommen und aufgezeichnet. Jede Messung wird mindestens dreimal durchgeführt.

Bestimmung der E-Module, Elastizitätsgrenzen und Bruchgrenzen

Die Kompressionsmessung oder auch ‚Tack-Versuch‘ wird wie die vorherigen Messungen im Rheometer durchgeführt. Hierzu werden Gel-Zylinder mit den beschriebenen Dimensionen hergestellt, mindestens 30 Minuten auf Messtemperatur gebracht und in das Rheometer mit Platte-Platte-Geometrie eingesetzt.

Bei konstanter Temperatur von 20°C (4°C Gelatine) wird die obere Platte mit einer Geschwindigkeit von 0,01 cm/s abgesenkt und der Druck über den Spaltabstand aufgetragen, bis ein Wert von 40 N erreicht oder ein Bruch des Gels stattgefunden hat.

Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit

Um die Wasserdurchlässigkeit relativ durch die hergestellten Gele zu bestimmen, wurden Gelscheiben mit $H = 5 \text{ mm}$ / $\varnothing = 20 \text{ mm}$ hergestellt und in ein zweigeteiltes Rohrsystem mit inneren Durchmesser von 17 mm eingebracht. Über dem Gel wurde eine konstante Wassersäule von 100 mm gehalten und nach 4 Stunden der durch das Gel geflossene Anteil Wasser gravimetrisch bestimmt.

Bestimmung des Quellungsgrades

Das Gewicht des Gelkörpers wird vor dem Experiment bestimmt und dieser dann in ein Gefäß mit 250 mL Wasser eingebracht und bei 50 U/min gerührt. Nach 12 h, 36 h und 84 h wird der Gelpartikel jeweils aus dem Wasser entnommen, ohne Druck über ein Filterpapier gerollt und nach erneutem Wiegen wieder in das Wasser eingebracht.

Bestimmung der magnetischen Sättigung M_s

Die Magnetische Sättigung wurde mittels eines ‚Alternating Gradient Magnetometer‘ der Firma Princeton Measurements durchgeführt. Wie schon bei den vorhergegangenen Methoden können auch hier nicht verwendete Bruchstücke von Gelkörpern verwendet werden. Eine Probe von wenigen mg wird gewogen und ohne Verlust zwischen zwei Klebefilmen eingeklebt, so dass ein nach allen Seiten geschlossener Messkörper von nicht mehr als 5 mm mal 5 mm entsteht. Hierbei ist darauf zu achten, dass kein Wasser aus den Gelen gepresst wird und sich keine Substanz auf der Außenseite des Klebefilms befindet.

Dieser Messkörper wird auf einen Kristall auf der Spitze einer Sonde an- und in das AGM eingebracht. Über eine Softwaresteuerung wird ein alternierendes Mag-

netfeld von +1 T bis -1 T auf die Probe aufgebracht und die Magnetisierung vermessen.

Die Sättigungsmagnetisierung und Remanenz wird hierbei vom Programm errechnet und eine Magnetisierungskurve ausgegeben.

Herstellung von sphärischen Gelkörpern

Polyvinylalkohol wird mittels Spritze in flüssigen Stickstoff getropft. Der Durchmesser der Kanüle bestimmt hierbei die Größe der entstehenden Partikel.

Bestimmung der Aminogruppenkonzentration

Die Konzentration der Aminogruppen auf den aktivierten magnetisierbaren Trägern wurde mit der von Bubnis und Ofner (1992) [58] beschriebenen und von Kranz [52] modifizierten Methode mit TNBS bestimmt:

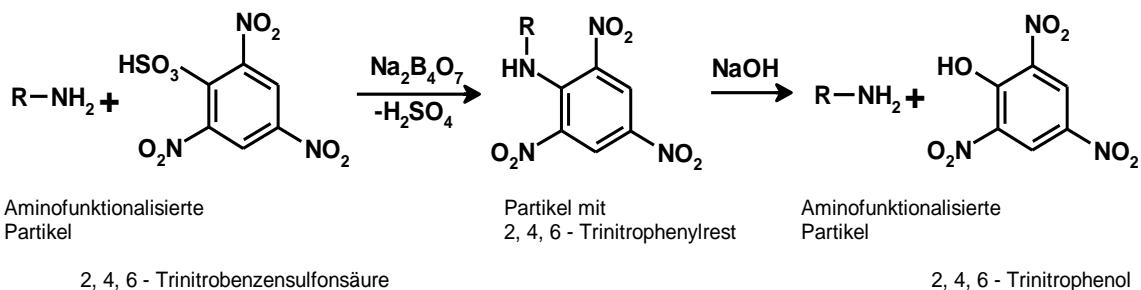


Abbildung 112: Reaktionsgleichung der Umsetzung von 2, 4, 6 - Trinitrobenzolsulfonsäure zu chromophorem 2, 4, 6 - Trinitrophenol zur Bestimmung der funktionellen Gruppen [52]

Hierbei werden 2 mg der funktionalisierten Magnetitpartikel mit 1 mL 0,1% (w/v) wässrigen TNBS-Lösung 5 min lang bei 70°C intensiv geschüttelt. Dann werden die Partikel dreimal 30 Sekunden bei 10000 U/min zentrifugiert, mit einem Magneten fixiert und der Überstand durch frisches Wasser ersetzt.

Nun werden die Partikel mit 1,5 mL 1-molarer NaOH versetzt und bei 70°C für 10 min inkubiert.

Vom Überstand werden 100 µL in einer Küvette mit 900 µL 1-molarer NaOH (1:10) vermischt und die optische Dichte (OD) bei 410 nm gegenüber reiner 1-molarer NaOH als Referenz bestimmt. Ebenfalls wird eine Eichgerade bei verschiedenen TNBS-Konzentrationen (0 nmol bis 500 nmol Substratstoffmenge; 1,5 mL NaOH (Verdünnung 1:10); 10 min Inkubationszeit bei 70°C; 410 nm) aufgenommen. Daraus kann die Konzentration der Aminogruppen [µmol/g] bestimmt werden.

8.4. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Änderung der Quellung eines intelligenten Hydrogels durch einen äußeren Einfluss	3
Abbildung 2: Strukturformel von Poly-NIPAM (links) und Poly-CIPAAm (rechts).....	4
Abbildung 3: Unter MEMS vereinigte Teilgebiete.....	4
Abbildung 4: Schematisches Mikroventil auf Basis magnetischer Hydrogele (links: geschlossener Kanal bei ausgeschaltetem Magnetfeld; rechts: geöffneter Kanal durch Deformierung im Magnetfeld)	6
Abbildung 5: Schema des Zusammenhangs der magnetischer Sättigung (blau), Elastizität (grün) und resultierender Deformation (rot) eines Gels in einem externen Magnetfeld.....	7
Abbildung 6: Gelklassifikation nach Gelator (blau), Lösungsmittel (rot) und Netzwerk (grün).....	9
Abbildung 7: Die Arten physikalischer Vernetzungen. A) Wasserstoffbrückenbindung; B) Koordinative Bindung; C) Ionen-Bindung; D) Van-der-Waals-Wechselwirkungen	13
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Gelkörpers mit superpara-magnetischen Einschlüssen (grau) ohne externes Magnetfeld.	17
Abbildung 9: Schematische Darstellung eines magnetischen Gelkörpers in einem externen homogenen Magnetfeld	17
Abbildung 10: Schematische Darstellung eines magnetischen Gelkörpers in einem externen inhomogenen Magnetfeld	18
Abbildung 11: Schematisierter Zugversuch für Metalle	19
Abbildung 12: Torsionsversuche Drehung und Scherung.....	20
Abbildung 13: Kompressionsversuch.....	21
Abbildung 14: Kompressionsverlauf eines Gels	21
Abbildung 15: Kombiniertes Feder-Dämpfer-System	23
Abbildung 16: Maximale Betriebsdrücke von Mikroventilen verschiedener Bauart [22]	27
Abbildung 17: Schließ- und Öffnungszeiten von Mikroventilen verschiedener Bauart [22]	27
Abbildung 18: Mikroventile schematisch nach verschiedenen Bauweisen (Zuordnung Seite 27) [22]	27
Abbildung 19: Thermosensitives Mikroventil der Firma GeSim [50]	28
Abbildung 20: Öffnung- und Schließ-Zyklen des thermosensitiven Mikroventils der Firma GeSim (rot: Temperaturgradient; blau: Durchfluss)	29
Abbildung 21: Isopropylacrylamid.....	34
Abbildung 22: Anzahl der ISI-bezogenen Veröffentlichungen zum Thema pNIPAM pro Jahr	34
Abbildung 23: Darstellung eines typischen Messergebnisses für Gele in der Oszillationsmessung	37
Abbildung 24: Beispiel einer Kompressionsmessung	39
Abbildung 25: Reaktionsgleichung der Umsetzung von 2, 4, 6 - Trinitrobenzylsulfonsäure zu chromophorem 2, 4, 6 – Trinitrophenol zur Bestimmung der funktionellen NH ₂ -Gruppen auf den Partikeln	43
Abbildung 26: Magnetit Nanokristall (Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahme) [60]	45
Abbildung 27: Zeitabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von Magnetit in Suspension an Luft	46
Abbildung 28: Langmuir-Anpassung der Ergebnisse der Beladungstests mit variierender Magnetitkonzentration.....	48
Abbildung 29: Langmuir-Anpassung der Ergebnisse der Beladungstests mit variierender DNBS-Konzentration	49
Abbildung 30: Schematische Reaktionsgleichungen der Aminosilanisierung von Magnetit [62]	51
Abbildung 31: Schematischer Versuchsaufbau zur Produktion von silanisiertem Magnetit.....	52
Abbildung 32: Gelbildungs- und -auflösungs-Temperaturen von Gelatinegelen	55
Abbildung 33: Poissonzahlen der GM-Gele (links: Streckversuch; rechts: Kompression)	57

Abbildung 34: Verlustfaktoren der GM-Gele	58
Abbildung 35: Auftragung der Elastizitätsmodule der GM-Gele	58
Abbildung 36: Elastizitätsgrenzen der Gelatine-Gele	59
Abbildung 37: Elastizitätsgrenzen der GM-Gele	59
Abbildung 38: Ergebnisse der Quellungsversuche von Gelatine-Magnetit-Gelen	60
Abbildung 39: Durchlässigkeit von Wasser durch magnetitfreie Gelatine-Gele	61
Abbildung 40: Durchlässigkeit von Wasser durch GM-Gele	61
Abbildung 41: Auftragung der magnetischen Sättigung von GM-Gelen im Vergleich zu Sättigungen reiner Magnetitanteile.	63
Abbildung 42: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von GM-Gelen.....	64
Abbildung 43: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von GM-Gelen unter Berücksichtigung der Elastgrenzen.....	64
Abbildung 44: Auftragung der Fließgrenzen der GM-Gele über den Magnetitanteil.....	65
Abbildung 45: Auftragung der Bruchgrenze der GM-Gele gegen den Magnetitgehalt	66
Abbildung 46: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen GM-Gele im Säurebad (a: 6Gew.% Gelatine; b: 9Gew.% Gelatine; c: 12Gew.% Gelatine)	67
Abbildung 47: Gelbildung von Alginat durch Essigsäurezusatz bei 130s.....	69
Abbildung 48: Poissonzahlen der AM-Gele (Streckversuch).....	70
Abbildung 49: Verlustfaktoren der AM-Gele	71
Abbildung 50: Auftragung der Elastizitätsmodule der AM-Gele.....	72
Abbildung 51: Elastizitätsgrenzen der Alginat-Gele	72
Abbildung 52: Elastizitätsgrenzen der AM-Gele.....	73
Abbildung 53: Ergebnisse der Quellversuche von Alginat-Magnetit-Gelen	74
Abbildung 54: Durchlässigkeit von Wasser durch AM-Gelen	74
Abbildung 55: Auftragung der magnetischen Sättigung von AM-Gele im Vergleich zu Sättigungen reiner Magnetitanteile	75
Abbildung 56: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von AM-Gelen.....	76
Abbildung 57: Auftragung der Fließgrenzen von AM-Gelen über dem Magnetitanteil	77
Abbildung 58: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen AM-Gele im Säurebad (a: 0,4Gew.% Alginat; b: 1Gew.% Alginat; c: 1,6Gew.% Alginat).....	78
Abbildung 59: Isopropylacrylamid	79
Abbildung 60: Anzahl der ISI-bezogenen Veröffentlichungen zum Thema pNIPAM pro Jahr	79
Abbildung 61: Magnetische Sättigungen der NM-Gele mittels nachträglicher Magnetisierung (a: Einbettung magnetischer Komponenten durch Lagerung in einer Suspension von Magnetit-Nanopartikeln; b: Einbetten durch Schrumpfung-Quellung-Prozessen unter Ausnutzung der LCST)	81
Abbildung 62: Komplexe E-Module der reinen NIPAM-Gele	82
Abbildung 63: Verlustfaktoren der reinen NIPAM-Gele verschiedener Gelatoranteile	82
Abbildung 64: Vergleich der Poissonzahlen von GM- (rot) und AM-Gelen (blau).....	84
Abbildung 65: Vergleich der Verlustfaktoren von GM- (rot) und AM-Gelen (blau)	85
Abbildung 66: Vergleich der komplexen E-Module der GM- (rot) und AM-Gele (blau)	86
Abbildung 67: Vergleich der Elastgrenzen der GM- (rot) und AM-Gele (blau)	86
Abbildung 68: Vergleich der Wasserdurchlässigkeit durch die GM- (rot) und AM-Gele (blau)	87
Abbildung 69: Magnetische Sättigungen der GM- (rot) und AM-Gele (blau) im Vergleich	87
Abbildung 70: Vergleich der höchsten elastischen Deformationen der GM- (rot) und AM-Gele (blau)	88
Abbildung 71: Vergleich der Fließgrenzen der GM- (rot) und AM-Gele (blau).....	89
Abbildung 72: Vergleich der Säurestabilitäten der GM- (rot) und AM-Gele (blau) nach 2 Stunden im Säurebad.....	89

Abbildung 73: Gelbildungs- und -auflösungs-Temperaturen von PVA-Gelen	93
Abbildung 74: Poissonzahlen der PP6M-Gele (links: Streckversuch; rechts: Kompressionsversuch)	95
Abbildung 75: Verlustfaktoren der PP6M-Gele	95
Abbildung 76: Elastizitätsmodule der PP6M-Gele	96
Abbildung 77: Elastizitätsgrenzen der PP6M-Gele (rot: Ergebnisse der GM-Gele)	97
Abbildung 78: Ergebnisse der Quellungsversuche von PP6M-Gelen	98
Abbildung 79: Durchlässigkeit von Wasser durch PP6M-Gele (rot: Ergebnisse der GM-Gele)	98
Abbildung 80: Auftragung der magnetischen Sättigung von PP6M-Gelproben (rot: Ergebnisse der GM-Gele)	99
Abbildung 81: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von PP6M-Gelen	100
Abbildung 82: Auftragung der Fließgrenzen der PP6M-Gele in Abhängigkeit der Magnetitkonzentration	101
Abbildung 83: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen GM-Gele im Säurebad (a: 8Gew.% PVA; b: 10Gew.% PVA; c: 12Gew.% PVA)	102
Abbildung 84: Gelbildungs- und Gelauflösungstemperaturen von APP6M-Gelen	106
Abbildung 85: Poissonzahlen verschiedener APP6M-Gele (links: Streckversuch; rechts: Kompression) ...	107
Abbildung 86: Verlustfaktoren der APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP06M-Gele)	108
Abbildung 87: Auftragung der Elastizitätsmodule der APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP06M-Gele)	108
Abbildung 88: Elastizitätsgrenzen der APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP06M-Gele).....	109
Abbildung 89: Ergebnisse der Quellungsversuche von APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP06M-Gele)	110
Abbildung 90: Durchlässigkeit von Wasser durch APP6M-Gele (blau: Messergebnisbereich der PP06M-Gele)	110
Abbildung 91: Auftragung der magnetischen Sättigung von APP6M-Gele im Vergleich mit den theoretisch möglichen Sättigungen von reinem Magnetit (blau: Messergebnisbereich der PP06M-Gele)	111
Abbildung 92: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von APP6M-Gelen im Magnetfeld	112
Abbildung 93: Auftragung der Fließgrenzen der APP6M-Gele (blau: Ergebnisse der PP6M-Gele).....	112
Abbildung 94: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen APP6M-Gele im Säurebad (a: 6Gew.% PVANHCHO; b: 8Gew.% PVANHCHO; 10Gew.% PVANHCHO)	113
Abbildung 95: Gelbildungs- und Gelauflösungstemperaturen von PP06M-Gelen	117
Abbildung 96: Poissonzahlen der PP06M-Gele (links: Streckversuch; rechts: Kompressionsversuch)	118
Abbildung 97: Verlustfaktoren der PP06M-Gele bei verschiedenen Magnetitanteilen (blau: Bereich der Verlustfaktoren der PP6M-Gele).....	118
Abbildung 98: Auftragung der Elastizitätsmodule der PP06M-Gele (blau: Bereich der Ergebnisse der komplexen E-Module der PP6M-Gele)	119
Abbildung 99: Elastizitätsgrenzen der PP06M-Gele (blau: Bereich der Ergebnisse der Elastgrenzen der PP6M-Gele).....	119
Abbildung 100: Ergebnisse der Quellungsversuche der PP06M-Gele.....	120
Abbildung 101: Durchlässigkeit von Wasser durch PP06M-Gele (blau: Ergebnisse der PP6M-Gele)	121
Abbildung 102: Auftragung der magnetischen Sättigung von PP06M-Gele	121
Abbildung 103: Ergebnisse der Simulation der theoretischen Deformation von PP06M-Gelen	122
Abbildung 104: Auftragung der Fließgrenzen der PP06M-Gele verschiedener Magnetitanteile (blau: Fließgrenzenbereiche der PP6M-Gele)	123
Abbildung 105: Ergebnisse der magnetischen Sättigungen in Abhängigkeit von der Zeit der verschiedenen PP06M-Gele im Säurebad (a: 8Gew.% PVA; b: 10Gew.% PVA; c: 12Gew.% PVA).....	124

Abbildung 106: Kanalsystem für die Applikationsdemonstration eines Ventilsystems (a: Schematische Darstellung); (b: Foto des verwendeten Modellkanalsystems)	127
Abbildung 107: Aufbau der Applikationsdemonstration	128
Abbildung 108: PP06M-Partikel im Kanal (links ohne, rechts mit äußerem Magnetfeld)	129
Abbildung 109: Öffnungs- und Schließ-Zeiten des magnetischen Ventils (Bei 0 ms fand jeweils die Schaltung des magnetischen Feldes statt)	130
Abbildung 110: Fluss durch den Testkanal mit drei Schaltzyklen	130
Abbildung 111: Reaktionsgleichung der Umsetzung von 2, 4, 6 - Trinitrobenzylsulfonsäure zu chromophorem 2, 4, 6 – Trinitrophenol zur Bestimmung der funktionellen Gruppen	138
Abbildung 112: Hägg-Diagramm für Kohlensäure: schwarz H_2CO_3 / Violett: HCO_3^- / grün: CO_3^{2-}	143

8.5. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispiele für Biopolymere und ihre Charakteristika	10
Tabelle 2: Poissonzahlen und E-Module von verschiedenen Materialien	22
Tabelle 3: Unterscheidung der Dämpfungsfaktoren, Verlust- und Speichermodule.....	25
Tabelle 4: Übersicht über die Eigenschaften superparamagnetischer Partikel.....	31
Tabelle 5: Die Screening-Gele und ihre Molekularstruktur (Oben: Monomer(e); Unten: Polymer)	33
Tabelle 6: Oberflächen Ionen von Magnetit bei verschiedenen pH	46
Tabelle 7: Ansätze und Ergebnisse der Oberflächengruppenbestimmung mittels Magnetitkonzentrationsvariation	48
Tabelle 8: Ansätze und Ergebnisse der Oberflächengruppenbestimmung mittels DNBS-Konzentrationsvariation.....	49
Tabelle 9: Ergebnisse der DNBS-Beladungstests	50
Tabelle 10: Ergebnisse der Untersuchung des aminosilanisierten Magnetits.....	52
Tabelle 11: Ergebnisse der Charakterisierung des aminosilanisierten Magnetits aus quasi-kontinuierlicher Synthese	53
Tabelle 12: Ergebnisse der maximalen und minimalen kritischen Gelatineanteile	56
Tabelle 13: Kritische Alginatanteile zur Bildung von Alginat-Magnetit-Gele.....	69
Tabelle 14: Ergebnisse der maximalen und minimalen Gehalte an Magnetit und Gelator zur Ausbildung stabiler PP6M-Gele	94
Tabelle 15: Kritische Gelatoranteile von MPP6SM-Gele	106
Tabelle 16: Kritische Gelatorkonzentrationen von PP06M-Gele	116
Tabelle 17: Zusammenfassung der für eine Deformation kritischen Eigenschaften der PVA- und magnetithaltigen Gele.....	126
Tabelle 18: Geflossener Strom und die resultierenden Magnetfelder, Deformationen und Rückstellungen im Kanalsystem	129

8.6. Grafiken

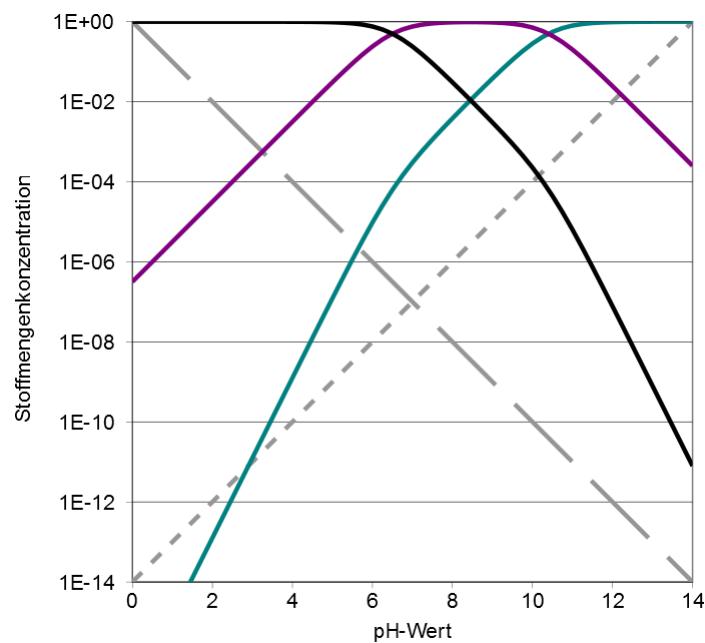


Abbildung 113: Hägg-Diagramm für Kohlensäure: schwarz H₂CO₃ / Violett: HCO₃⁻ / grün: CO₃²⁻

VI. Literaturverzeichnis

- 1 Oscar Lafuente Cerdá; *Thermoreversible Gele von isotropen und anisotropen Flüssigkeiten mit chiralen Organogelatoren*; ISBN 3-86537-468-9; 2004
- 2 Annette M. Kasper, George M. Helmckamp Jr.; *Biochemistry*; 20 (1), pp 146–151 1981
- 3 Dolak et al.; *Pat.Nr. 6,139,880*; 2000
- 4 Wang et al; *Nature Materials*, 2, 402 – 407;2003
- 5 Jeong et al.; *Nature* 388, 860-862;1997
- 6 Brown M., Shenker R., Silver S.; *Plastic & Reconstructive Surgery*; 116 (3) 768-779; 2001
- 7 Lloyd, D. J.; *Colloid Chemistry*; Chemical Catalog Co.; 777; 1926
- 8 Almdal et al.; *Polymer Gels and Networks*; 1 (1) 5-17; 1993
- 9 Wang B., Zhang J. et al.; *Analytica Chimica Acta*; 407 (1-2) 111-118; 2000
- 10 Agrawal, A., Calvert, P.; *Bioengineering Conference, 2009 IEEE 35th Annual Northeast*; 1-2; 2009
- 11 Barnes, J. R., Stephenson, R. J., Woodburn, C. N., OShea, S. J., Welland, M. E., Rayment, T., Gimzewski, J. K., Gerber, C.; *Review of Scientific Instruments*; 65 (12) 3793-3798; 1994
- 12 Sensors and actuators; *Physical*, Bände 133-134
- 13 Völklein F., Zetterer T.; *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*; ISBN: 3528138912; 2006
- 14 *Colloid and polymer science*; Band 285 953-1410; 2007
- 15 *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*; Band 282 1-6
- 16 Barbucci R.; *Hydrogels: Biological Properties and Applications*; ISBN: 8847011035; 2009
- 17 Kawaguchi H.; *Hydrogels* 12; 141-156; 2009
- 18 Pelton R.; *Journal of Colloid and Interface Science*; 348 - 2 - 673-674; 2010
- 19 Glück M.; *MEMS in der Mikrosystemtechnik: Aufbau, Wirkprinzipien, Herstellung und Praxiseinsatz mikroelektromechanischer Schaltungen und Sensorsysteme*; ISBN 3519005204; 2005
- 20 Whitesides G.; *Nature* 442, 368-373; 2006
- 21 Nguyen N.; *Mikrofluidik: Entwurf, Herstellung und Charakterisierung*; ISBN: 3519004666; 2004
- 22 Schäfer H.; *Optische Bauelemente für mikrofluidische Anwendungen: Integrierte optische Detektoren auf Basis amorphen Siliziums und flüssige Lichtwellenleiter für mikrofluidische Anwendungen*; ISBN: 3838108264; 2009
- 23 Kumar C.; *Microfluidic Devices in Nanotechnology: Applications*; ISBN: 0470590696; 2009
- 24 Song H., Bringer M. R., Tice J. D., Gerdts C. J., Ismagilov R. F.; *Applied Physics Letters* 83 (22) 4664-4666; 2003
- 25 Berthier J., Silberzan P., *Microfluidics for Biotechnology*, ISBN: 1596934433; 2009
- 26 Zrínyi M., Barsi L., Büki A.; *J. Chem. Phys.* 104 (21) 8750; 1996
- 27 Zrínyi M., Barsi L., Büki A.; *Polymer Gels and Networks*; 5 (5) 415-427; 1997
- 28 Ballauff M., Lu Y.; *Polymer*; 48 (7) 1815-1823; 2007
- 29 Kato N., Oishi A., Takahash F.; *Materials Science and Engineering: C*; 6 (4) 291-296; 1998
- 30 Sauzedde F., Elaissari A., Pichot C.; *Colloid & Polymer Science*; 277 (11) 1041-1050; 1999
- 31 Zrínyi M., Szabo D.; *International Journal of Modern Physics B*; 15 (6-7) 557-563; 2001
- 32 Richter R. et al; *J. Chem. Phys.* 128 (3) 164709; 2008
- 33 Degen P., Peschel S., Rehage H.; *Colloid & Polymer Science*; Volume 286 (8-9) 865-871; 2008
- 34 Satarkara N.S., Hilt J.Z.; *Journal of Controlled Release*; 130 (3) 246-251; 2008
- 35 Lechner M.D., Gehrke K., Nordmeier E.H.; *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*; ISBN: 3764388900; 2006

36 Dorner M.; *Biopolymere - Polymere aus der Natur*; ISBN: 3638937232; 2008

37 Pfeil A.; *Biologisch abbaubare Kunststoffe*; ISBN: 3816909639; 1994

38 *Chemie in unserer Zeit*; 12 (6) 223-229; 2008

39 Lewis A.L., Miller J.D.; *Polymer*; 34 (11) 2453-2457; 1993

40 Crupi V., Longo F., Majolino D., Venuti V.; *Journal of Molecular Structure*; 790 (1-3) 141-146; 2006

41 Li F., Chen W., Tang C., Zhang S.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*; Volume 8 (1) 76-85; 2003

42 LaCheisserie E., Gignoux D., Schlenker M.; *Magnetism: Fundamentals*; ISBN: 0387229671; 2004

43 Tipler P., Mosca G.; *Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure*; ISBN: 382741945X; 2009

44 Coey J.M.D.; *Magnetism and Magnetic Materials*; ISBN: 0521816149; 2010

45 Vollath D.; *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*; ISBN: 3527315314; 2008

46 Mezger T.; *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*; ISBN: 3866308639; 2010

47 Giesekus H.; *Phänomenologische Rheologie: Eine Einführung*; ISBN: 3540575138; 1994

48 Böge A.; *Technische Mechanik: Statik - Dynamik - Fluidmechanik - Festigkeitslehre*; ISBN: 3834807478; 2006

49 Demtröder W.; *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*; ISBN: 3540792945; 2008

50 Online-Beschreibung der Gesim-Ventile; auf der Homepage der Firma verfügbar (2008) (<http://www.gesim.de/upload/PDFs/Hydrogelventil.pdf>)

51 Zaidi N.A. , Giblin S.R., Terry I., Monkman A.P.; *Polymer*, 45 (16) 5683-5689; 2004

52 Kranz B.; *Immobilisierung der Penicillin G Acylase an funktionalisierte Trägerpartikel für biotechnologische Anwendungen*. Dissertation, Universität Regensburg; 2007

53 Babel W.; *Chemie in unserer Zeit* 30 (2) 86–95; 1996

54 Rehm B. H. A.; *Alginates: Biology and Applications*; ISBN: 978-3-540-92678-8; 2009

55 Zimmermann W.B.J.; *Multiphysics Modeling with Finite Element Methods*; ISBN: 9812568433; 2006

56 Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M.; *Chem. Rev.*; 101 (12) 3689–3746; 2001

57 Schild, H. G.; *Progress in Polymer Science* 17 (2) 163–249; 1992

58 Bubnis W.A., Ofner C.M.; *Analytical Biochemistry*; 207 (1) 129-133; 1992

59 Xu et al.; *Applied Surface Science*; 252 (2) 494-500; 2005

60 Pinna N., Grancharov S., Beato P., Bonville P., Antonietti M., Niedereberger M.; *Chem. Mater.*; 17 (11) 3044-3049; 2005

61 Jiang et al.; *Journal of Colloid and Interface Science*; 347 (1) 1-7; 2010

62 Viota J.L., Delgado A.V., Arias J.L., Durán J.D.G.; *Journal of Colloid and Interface Science*; 324 (1-2) 199-204; 2008

63 Hajdú A., Illés E., Tombácz E., Borbáth I.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 347 (1-3) 104-108; 2009

64 Ma M., Zhang Y., Yu W., Shen H., Zhang H., Gu N.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 212 (2-3) 219-226; 2003

65 Cao H., He J., Deng L., Gao. X; *Applied Surface Science*; 255 (18) 7974-7980; 2009

66 Lou M., Wang D., Huang W., Chen D., Liu B.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 305 (1) 83-90; 2006

67 Lim S.F., Chen J.P.; *Applied Surface Science*; 253 (13) 5772-5775; 2007

68 Duan Z, Sun R.; *Chemical Geology*; 193 (3-4) 257-271; 2003

69 Stoye D., Freitag W.; *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*; ISBN: 3446174753; 1996

70 Endres H.-J., Siebert-Raths A.; *Technische Biopolymere. Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften*; ISBN: 3446416838; 2009

71 Brahm M.; *Polymerchemie kompakt: Grundlagen - Struktur der Makromoleküle - Technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme*; ISBN: 3777616362; 2008

72 Prüße U. Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz von Edelmetallkatalysatoren zur Nitratreduktion mit Wasserstoff und Ameisensäure sowie des Strahlschneider-Verfahrens zur Herstellung Polyvinylalkohol-verkapselter Katalysatoren; Bundesforschunganstalt für Landwirtschaft, Dissertation; 2000; ISBN 3-933140-36-6

73 Peppas N.A., Stauffer S.R.; *Journal of Controlled Release*; 16 (3) 305-310; 1991

74 Hüning S., Hartung J., Kreuer R., Schwarz M., Wenner H., *Synthesis*; 1997, 1433–1438

VII. Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Jens Christian Bolle

Diplom Chemiker

geboren am 14. Februar 1979

Ausbildung & Studium

02/2006 bis 03/2011 **Dissertation** zu dem Thema: „Synthese und Applikation von magnetisch modifizierbaren Hydrogelkompositen“

*Institut für funktionelle Grenzflächen, Karlsruher Institut fuer Technologie
Fakultät IV Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg*

10/2000 bis 01/2006 **Studium** der Chemie

mit dem Abschluss Diplom Chemiker, Note gut

- Diplomarbeit „Synthese von magnetischen Poly(vinylacetat)-Mikropartikeln als Träger von Enzymen“,
- Hauptfächer: Medizinische Biochemie

Fakultät IV Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg

09/1999 bis 06/2000 **Wehrdienst** als Stabsdienstsoldat / Obergefreiter

Luftwaffenausbildungsregiment 1, Goslar

08/1985 bis 06/1999 **Schulbesuch**

mit Abschluss Abitur

Gymnasium Große Schule, Wolfsbüttel

Auslandsaufenthalte

10/2008 bis 04/2009 **Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA**

Gastwissenschaftler mit Stipendium des Karlsruhe House of Young Scientists

06/2003 bis 06/2003 **Laboratoire d'analyses médicales Cuquemelle, La Valette du Var, Frankreich**

Praktikum